

II. Fachgruppe für anorganische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig.

Sitzung am 24. Mai 1934 (etwa 70 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung.**Wissenschaftliche Sitzung:**

* Dr. F. Tödt, Berlin: „Der Chemiker als berufener Korrosionsfachmann.“

Da der Korrosionsvorgang ein chemischer bzw. elektrochemischer Vorgang ist, muß für die Beurteilung von praktischen Korrosionsfragen der Chemiker herangezogen werden. Diese Forderung wird jedoch vielfach nicht erfüllt. Ein Überblick über die Vielseitigkeit der Korrosionserscheinungen führt zu dem Ergebnis, daß mit Hilfe einfacher chemischer Grundsätze neue Zusammenhänge zwischen bisher scheinbar voneinander unabhängigen Vorgängen bei der Metallauflösung sich ergeben. Eine Voraussage über den Korrosionsverlauf ist in den meisten Fällen durch sinngemäße Anwendung der Chemie möglich.

Sämtliche Metalle lassen sich in bezug auf ihr Korrosionsverhalten einheitlich betrachten, wenn man außer der Stellung in der Spannungsreihe das chemische Verhalten, in erster Linie die Bildungsaaffinität und die Löslichkeit der Oxyde mitberücksichtigt. Die Anstellung sowie die Beurteilung von Korrosionsversuchen bedarf besonderer Überlegungen, die kurz erörtert werden, und bei denen ebenfalls der Chemiker nicht zu entbehren ist. Es wird auf einige bei der Deutung des Korrosionsmechanismus bisher noch offene Fragen hingewiesen. Besonders einfache Gesetzmäßigkeiten scheinen bei der Korrosion des Kupfers vorzuliegen. Schließlich wird kurz über eigene Versuche berichtet, welche sich mit der Korrosion des Eisens in Gegenwart von Oxydations- und Reduktionsmitteln beschäftigen. Unter bestimmten Bedingungen werden hierbei Korrosionsgeschwindigkeiten festgestellt, welche sämtliche bisher beim Eisen bekannten Werte um das 10- bis 15fache übertreffen. Auf Grund dieser Ergebnisse wird der Versuch gemacht, weitere Einblicke in den bisher noch zum großen Teil unbekannten Korrosionsverlauf des Eisens zu gewinnen. Insbesondere handelt es sich um die Klärung der Frage, wieweit die Korrosion rein elektrochemisch verläuft und wieweit außerdem rein chemische Vorgänge in Betracht gezogen werden müssen. —

Dr. F. Ebert, Breslau: „Neuere Ergebnisse der Röntgenchemie.“

Je nachdem, ob in der Braggschen Fundamentalgleichung $n\lambda = 2d \cdot \sin \vartheta/2$ die Größe λ oder d gesucht wird, unterscheidet die Röntgenchemie: Wellenlängenmessungen oder Abstandsmessungen zwischen den Einzelbausteinen. Wellenlängenmessungen interessieren den Chemiker hinsichtlich der Emissions- und Absorptionsanalyse; bei Anwendung der Absorptionsmethode sind valenzchemische Betrachtungen für ihn von Bedeutung.

Bei weitem wichtiger für den Chemiker sind aber Abstandsmessungen; von diesen müssen alle röntgenchemischen Betrachtungen ihren Anfang nehmen, sie erstrecken sich auf rein analytische als auch raumchemische Fragen in gleicher Weise. Der Chemiker darf aber nicht bei dem primären Messungsergebnis der Kristallstruktur stehen bleiben, seine eigentliche Arbeit beginnt dann erst und geht bewußt eigene, von denen des Physikers abweichende Wege. Die in diesem Sinne verstandene Röntgenchemie ist noch in voller Entwicklung; Vortr. gibt an Hand von Beispielen, die nicht als typisch, sondern als individuell zu werten sind, ein Bild dieses jungen Forschungsgebietes. Die angeführten Arbeiten stammen größtenteils aus dem Röntgenlaboratorium des Ruff'schen Instituts der Technischen Hochschule Breslau.

Der analytische Nachweis durch röntgenographische Abstandsmessungen ist im allgemeinen nur bei kristallisierten Stoffen möglich, die durch eigene Gitter gekennzeichnet sind. Aus den Messungen kann man Aufschlüsse über Verbindungs-, Mischkristallbildung usw. gewinnen und die Zustandsdiagramme von Mehrstoffsystemen hinsichtlich der auftretenden Kristallarten vervollständigen. Als Beispiele werden besprochen: 1. Quantitative Analyse eines Zweistoffsystems (Wolfram-Kohlenstoff) mit mindestens drei festen Phasen. 2. Nachweis

von Stoffen mit unbekannten Gittern auf Grund rein strukturtheoretischer Überlegungen (β -Wolfram; chemisch nicht nachweisbar!). 3. Quantitative Analysen im System ZrO_2 — MgO (die zur Mischkristallbildung verbrauchte Menge MgO läßt sich mit chemischen Methoden nicht ermitteln).

Zur Bearbeitung raumchemischer Fragen wurde Vortr. gelegentlich der Untersuchung von Reduktionsprodukten des WO_3 mit aktivem Wasserstoff geführt, bei der sich eine starke Deformation des (kugelförmig angenommenen) Sauerstoffions im triklinen WO_3 röntgenographisch wahrscheinlich machen und durch genauereres Studium des Reduktionsmechanismus beweisen ließ. Durch stufenweisen Abbau von Sauerstoff ließen sich nämlich die Deformationen aufheben; die Reduktionsprodukte W_8O_{23} und W_4O_{11} zeigten gegenüber dem Ausgangsgitter erhöhte Symmetrie. — Im weiteren Verlauf der Untersuchung gelangte Vortr. zu der Arbeitshypothese, daß das Volumen der „scheinbaren Wirkungssphäre“ eines Bausteins (z. B. Sauerstoffion) unabhängig vom Deformationsgrad sei. Diese Hypothese wurde durch (unveröffentlichte) Untersuchungen an Gittern vom Spinelltypus geprüft.

Es ließ sich hier nachweisen, daß der Schwerpunkt der zum einachsigen Rotationsellipsoid deformierten „Wirkungssphären“ des Sauerstoffions genau mit den auf Grund von F-Kurvenwerten (Atomformfaktor) gemessenen Koordinaten übereinstimmt, und zwar unter Beibehaltung des konstanten Sauerstoffvolumens. Die Stoffeigenschaften der Spinelle stehen in unmittelbarem Zusammenhang a) mit dem Deformationsgrad des Sauerstoffions, b) mit der Parameterverschiebung längs der Raumdiagonaleinrichtung (des im Spinellgitter zulässigen Freiheitsgrades der Sauerstoffschwerpunktskoordinaten) und c) mit der Entfernung (Grenzfall: Berührung) der Sauerstoffellipsoide untereinander.

Größe und Richtung der Deformation des Sauerstoffions sind verantwortlich für das Zustandekommen von Modifikationswechseln. Als Beispiel wird der Polymorphismus des ZrO_2 diskutiert und die Stabilisierung des Gitters nach Gesichtspunkten der Raumchemie. —

A u s s p r a c h e :

Ruff, Breslau.

Dr. U. Hofmann, Dr. K. Endell und Dr. D. Wilms, Berlin: „Kolloidchemische und röntgenographische Untersuchungen über Ton.“

Von den Tonmineralien ist bisher die Kristallstruktur bei Kaolinit (Gruner) und bei Montmorillonit (Vif.) bestimmt worden. Bei Montmorillonit wurde der zweite Fall einer innerhalb des Kristalls erfolgenden eindimensionalen Quellung mit Wasser gefunden. Diese Quellung gibt für das kolloidchemische Verhalten der Montm.-tone (Bentonite) interessante Aufschlüsse und ist weiter wichtig für das Verhalten von Tonmergeln und Fullerden. Die kolloidchemische Untersuchung der im Ton austauschfähig gebundenen Basen ergibt enge Zusammenhänge zwischen der Gesamtmenge der gebundenen Basen und dem plastischen Verhalten. Weitere Aufschlüsse dafür gibt die Bestimmung der Kristallgröße der Kaoline. Auch die Art der gebundenen Basen ist von Bedeutung, insbesondere der Gehalt an Na-Ionen. Ähnliche Beziehungen gelten für die Bodeneigenschaften der Tonböden. In Tonböden können kristallisierte Tonminerale nachgewiesen werden. Das Basenaustauschvermögen und die Kristallstruktur der Tonminerale können in strukturmäßigen Zusammenhang gebracht werden. Die Aktivierung der Bleicherden beruht auf dem Ersatz der austauschfähig gebundenen Basen durch Wasserstoff. Die so gebildeten „Tonsäuren“ binden Farbstoffe und bewirken so die Bleichung (Vageler). —

A u s s p r a c h e :

Stephan, Mehlem a. Rh.: Ein Zusammenhang zwischen den als sehr plastisch bekannten Westerwälder und Pfälzer Tonen und deren Komplexbelegung durch Na^+ resp. Ca^+ und Mg^+ scheint insofern gerechtfertigt, als der Glühverlust dieser Tone erheblich kleiner — bis zu 2% — ist, als nach ihrer rationellen Analyse (Bestimmung des Tonsubstanzegehaltes) errechnet und analytisch bestimmt wird; es wäre aber von theoretischem und praktischem Interesse, diese Differenzen der Glühverluste unter dem Gesichtspunkt der Sorptionskapazität

zu klären. — Krause, Breslau: Kann auf Grund der Anschauungen des Vortr. eine Erklärung gegeben werden für die mangelnde Verflüssigungsfähigkeit der an sich sehr plastischen Westerwälder Tone? — Vortr.: In allen Fällen eine befriedigende Erklärung zu geben, ist nicht möglich; zudem ist der Vorgang bei den W-Tonen, die viel Sand und Humus enthalten, besonders kompliziert. — Ruff, Breslau. — Schulz, Bitterfeld.

Prof. G. F. Hütting, Prag: „Die aktiven Zustände, welche bei dem Übergang eines Gemisches von Metalloxyden in die chemische Verbindung durchschritten werden.“ (Nach Versuchen von H. Kittel.)

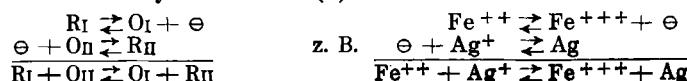
Es werden die Ergebnisse an folgenden Systemen betrachtet: ZnO/Cr_2O_3 , ZnO/Fe_2O_3 , CaO/Fe_2O_3 , MgO/Cr_2O_3 , MgO/Fe_2O_3 , MgO/Al_2O_3 und BeO/Fe_2O_3 . Die Zustände, welche das Oxydgemisch bei dem Übergang in seine chemische Verbindung durchschreitet, werden auf Grund von fortlaufenden Messungen der katalytischen Aktivitäten, der magnetischen Suszeptibilität, der Röntgenogramme, des Schüttgewichtes, der Farbveränderungen und der Sorptionsfähigkeit verfolgt und gekennzeichnet. In gleicher Weise werden die Ergebnisse von solchen Versuchen mitgeteilt, welche von den Gemischen $CaCO_3/Fe_2O_3$, $SrCO_3/Fe_2O_3$ und $BaCO_3/Fe_2O_3$ ausgingen. Unter dem Einfluß des zugemischten Fe_2O_3 wird die Zersetzungstemperatur des $BaCO_3$ stark, diejenige des $SrCO_3$ etwas weniger stark und diejenige des $CaCO_3$ kaum merklich erniedrigt. Das in dem Gemisch durch thermische Zersetzung des Carbonats entstehende Oxyd ist reaktionsfreudiger als ein Oxyd, das dem Gemische im fertigen Zustande einverlebt wurde. Die Wechselwirkung der Oxyde führt zu aktiven Zuständen, bevor noch irgendwelche kristallisierten chemischen Verbindungen (Spinelle) vorliegen. Unter vergleichbaren Verhältnissen werden diese Vorstufen erhalten bei dem Erhitzen des $CaCO_3/Fe_2O_3$ -Gemisches auf 550—650°, des $SrCO_3/Fe_2O_3$ -Gemisches auf 400 bis 650° und des $BaCO_3/Fe_2O_3$ -Gemisches auf 450—650°. Aus den Betrachtungen über die gleichzeitige CO_2 -Abgabe folgt, daß nur ein geringer Teil der vorhandenen Substanz jeweils an der Bildung der aktiven Zustände beteiligt ist. Dadurch erfährt die W. Jandersche Theorie, derzufolge diese Aktivitäten ihre Ursache in der Ausbildung amorpher Reaktionshäute haben, eine Bestätigung. —

Aussprache:

Fischer, Berlin: Wurde schon untersucht, ob die hochaktiven Zwischenprodukte auch ein Maximum der Plastizität aufweisen? Die Frage wäre z. B. auch für die Keramik von Interesse. — Vortr.: Diese Eigenschaften wurden nicht untersucht. Die hier angegebene Anregung soll aber weiter verfolgt werden. — Stock, Karlsruhe, fragt, wie weit die erörterten Eigenschaften von der Herstellungsart der Gemische abhängen und ob es sich um Gleichgewichte handelt, die für die einzelnen Temperaturen charakteristisch sind. — Vortr.: Die beobachteten aktiven Zustände stellen Übergänge dar von dem Gemisch zu dem Spinell. Sie sind niemals Gleichgewichte. Das Gleichgewicht ist erst erreicht, wenn der fertige Spinell vorliegt. Da die Eigenschaften von der Reaktionskinetik im festen Zustand abhängig sind, spielt hierbei auch die Frage der Beschaffenheit der einzelnen Komponenten, wie z. B. der Verteilungsgrad, die Dispersität u. a. eine Rolle. — Ruff, Breslau: Läßt sich im Gebiet größter Aktivität keinerlei Linienverbreiterung oder -verschiebung im Röntgendiagramm feststellen? — Vortr.: Bei dem System ZnO/Cr_2O_3 wurde eine Linienverschiebung beobachtet. Bei den übrigen Systemen war dies nicht der Fall. Eine Linienverbreiterung wurde im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht festgestellt.

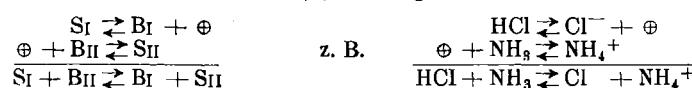
Dr. E. Wiberg, Karlsruhe: „Über eine Spannungsreihe der Säuren und Basen (Aciditätspotentiale als quantitatives Maß der Acidität und Basizität).“

Jede Reduktions-Oxydations-Reaktion läßt sich bekanntlich in zwei Teilvergänge zerlegen: Abgabe von Elektronen (Θ) durch das Reduktionsmittel (R) und Aufnahme der Elektronen durch das Oxydationsmittel (O):



Die Wanderung der Elektronen erfolgt dabei unter dem Einfluß einer bestehenden Potentialdifferenz, die sich dadurch ergibt, daß beiden Teilvergängen verschiedene Einzelpotentiale entsprechen. Nach Maßgabe der Größe dieser (auf einen willkürlich gewählten Nullpunkt und auf bestimmte Normalbedingungen bezogenen) Einzelpotentiale — Reduktionspotentiale — lassen sich alle Reduktions- und Oxydationsmittel in eine Spannungsreihe einordnen. Die Stellung eines Reduktions- oder Oxydationsmittels innerhalb der Spannungsreihe ist dann ein Maß für seine Stärke und ermöglicht eine Reihe von Voraussagen über seine Reaktionen mit anderen Gliedern der Reihe.

In analoger Weise kann nun auch jede Säure-Base-Reaktion (im erweiterten Sinne Brönsteds) in zwei Teilvergänge — Abgabe von Protonen (\oplus) durch die Säure (S), Aufnahme der Protonen durch die Base (B) — aufgeteilt werden:



Auch bei diesen protolytischen Reaktionen kann wie bei den vorher erwähnten elektrolytischen Vorgängen ein zwischen den beiden Reaktionspartnern bestehendes Potentialgefälle als treibende Kraft für die Wanderung der Elektrizitätsatome angenommen werden. Diese Potentialdifferenzen, die ein anschauliches quantitatives Maß der Acidität und Basizität (des Bestrebens zur Protonenabgabe und -aufnahme) darstellen, lassen sich berechnen und in (den Teilreaktionen zugeordnete) Einzelpotentiale — Aciditätspotentiale — zerlegen. Nach Maßgabe der Größe solcher (wie oben auf einen willkürlich festgesetzten Nullpunkt und auf bestimmte Normalbedingungen bezogenen) Aciditätspotentiale kann dann eine Spannungsreihe der Säuren und Basen aufgestellt werden, die analoge Dienste wie die Spannungsreihe der Reduktions- und Oxydationsmittel zu leisten vermag.

Als Beispiele für die vielseitige Anwendbarkeit der neu gewonnenen Spannungsreihe werden unter anderem erörtert: die Begriffe Acidität und Basizität, die Zersetzung von Alkalisalzen durch Wasser, die Beständigkeit von Ammonium-, Hydroxonium- und Fluoronium-Verbindungen, die Darstellung von Säuren und Basen, die Entwicklung von Wasserstoff aus Säuren und Metallen. —

Aussprache:

Hoppmann, Leuna.

Dr. E. Hayek, Wien: „Über Löslichkeit von Hydroxyden in ihren Salzlösungen.“

Von einigen Metallsalzen ist bekannt, daß die wässrigen Lösungen die Fähigkeit haben, ihr Metalloxyd aufzulösen. Dazu gehört Zinkchlorid, welches als Lötwaasser Verwendung findet. Als Erklärung des Lösungsvorganges ist zunächst ein Zusammenhang mit den sauren Eigenschaften konzentrierter Salzlösungen naheliegend, die nach Untersuchungen von Meerwein starke Aquosäuren bilden. Deshalb wurde die Löslichkeit zweiwertiger Metallhydroxyde in ihren Chloridlösungen untersucht. Eine Proportionalität zwischen Acidität und Lösungsvermögen besteht nicht, hingegen zeigte sich ein Zusammenhang zwischen Hydroxydlöslichkeit und amphoterem Charakter. Zinn- und Zinkhydroxyd lösen sich in den konzentrierten Chloridlösungen bis zu etwa 12 Mol-%, Kupferoxyd bis 3%. Berylliumoxyd löst sich nach Sidwick und Lewis bis mindestens 176 Mol-%. Bleichlorid, welches selbst schwer löslich ist, nimmt kein Oxyd auf, das Perchlorat und Acetat bis gegen 300%.

Der Lösungsvorgang wird folgendermaßen erklärt. Die amphoteren Hydroxyde sind schwache Basen und als solche teilweise undissoziiert gelöst. Die undissozierten Moleküle besitzen ein großes Dipolmoment, ähnlich dem Wasser. Die Dipole werden vom Metallion angelagert und bilden so komplexe Ionen vom Typus $[Me\{Me(OH)_2\}_x]^{+}$, wie sie schon von Werner für kristallisierte basische Salze formuliert wurden. Wie andere komplexe Kationen, werden auch diese durch große einwertige Anionen stabilisiert; auch starke Polarisierbarkeit wirkt günstig. So nimmt die Löslichkeit von Zinkoxyd zu in der Richtung vom Chlorid zum Bromid, Jodid und Acetat. Auf die Löslichkeit dreiwertiger Hydroxyde in ihren Salzlösungen sind diese Anschauungen nicht anwendbar. Hier spielt neben

der kolloiden Löslichkeit die Bildung von einfach positiven Metall-Sauerstoff-Ionen die Hauptrolle. —

Aussprache:

Reiff, Marburg: Die basischen Salze der zweiwertigen Metalle sind anscheinend nicht als Salze der ionisierungsfähigen Metallsalzhydroxosäuren aufzufassen. Die Konstitutionsbestimmung wird erschwert durch die geringe Löslichkeit der basischen Salze in Wasser. Einwandfrei gelöst ist die Frage nur bei dem basischen Quecksilbercyanid. Durch Auflösung von HgO in $Hg(CN)_2$, entsteht ein wasserlösliches Oxycyanid $HgCNOH$, das, wie aus Wanderungsmessungen hervorgeht, in $(HgCN)$ -Kationen und OH^- -Anionen dissoziiert.

Prof. W. A. Roth, Braunschweig: „Zur Thermochemie des Schwefels.“

Die lange strittige Thermochemie der wichtigsten Sauerstoffverbindungen des Schwefels ($[S] \rightarrow SO_2$ bzw. $H_2SO_3 \cdot nH_2O$, $[S] \rightarrow SO_3$ bzw. $H_2SO_4 \cdot nH_2O$) wurde vor wenigen Jahren im Bureau of Standards (Eckman u. Rossini) und in Braunschweig (Roth, Grau, Meichsner, Zeumer) geklärt. So liegen jetzt für die Thermochemie organischer Schwefelverbindungen sichere Grundlagen vor.

Unsicher war die Bildungswärme von (H_2S) , da Werte im Verhältnis 1:3 vorlagen. Genaue Verbrennungsversuche ergaben eine Bildungswärme von +4,8 kcal; neu bestimmt wurde die Lösungs- und Neutralisationswärme.

Die Bildungswärme von Metallsulfiden kann wahrscheinlich nur beim Eisen direkt bestimmt werden (lokale elektrische Beheizung); da $[PbS]$ durch Fällung rein und kristallin zu erhalten und die Ionisationswärme $[Pb] \rightarrow Pb^+$ ziemlich sicher bekannt ist, konnte die Bildungswärme von $[PbS]$ berechnet werden. Bei anderen Metallsulfiden muß nach Mixter gearbeitet werden (mit festem Na_2O_2), was große Schwierigkeiten mit sich bringt. Schließlich wurde die Wärmetönung der Reaktion $[K_2S_2O_8] = [K_2SO_4] + (SO_2)$ mittels starker elektrischer Beheizung gemessen.

Auch die Thermochemie des Schwefels zeigt, daß man nur mit exakter physikalischer Methodik und genauerer chemischer Analyse zu sicheren Resultaten gelangt. —

Aussprache:

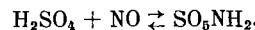
Vortr. gibt auf Befragen Auskunft über die Mixtersche Na_2O_2 -Methode und über die Berechnung des Wärmeaustauschs mit der Umgebung, wenn man einen Gang der Nachperiode nicht bestimmen kann. Die calorimetrische Bombe ist bei anorganischen Reaktionen durchaus nicht immer benutzbar, z. B. infolge von analytischen Schwierigkeiten.

Sitzung am 25. Mai 1934 (etwa 70 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

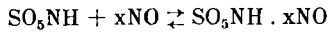
Prof. Dr. W. Manchot, München: „Über die blaue Säure des Bleikammerprozesses“ (mit H. Hansen¹⁾.

Nach der bisherigen Auffassung hat die blaue Säure die Bruttoformel SO_5NH_2 (Lunge und Berl sowie Raschig). Hier nach ist sie ein Reduktionsprodukt der Nitrosylschwefelsäure SO_5NH . Die vermeintliche Verbindung SO_5NH_2 soll in der Richtung $H_2SO_4 + NO$ zerfallen und umgekehrt soll sie aus diesen Zerfallsprodukten direkt synthetisiert werden können (Berl, 1931—1933):



Nach unseren Versuchen ist dies nicht möglich. Die Bildung aus NO und H_2SO_4 ist nur eine indirekte. NO wird durch H_2SO_4 zu N_2O_3 bzw. SO_5NH oxydiert und letzteres addiert dann NO . In hochkonzentrierten Schwefelsäuren, besonders in Oleum, ist diese Oxydation sehr stark.

Aus der umkehrbaren Bildung der blauen Säure, die wir gefunden haben



ergeben sich Folgerungen, die völlig bestätigt wurden, so z. B. völlige Identität der direkt und indirekt entstehenden blauen Säure auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen. Die Verbindung $SO_5NH \cdot xNO$ ist bei gewöhnlicher Temperatur

¹⁾ Vgl. auch den Vortrag von Petersen in Madrid, ref. diese Ztschr. 47, 365 [1934].

und normalem NO -Druck äußerst stark dissoziiert, aber sehr stark gefärbt. Eine 1-molare Nitrosylschwefelsäure in 96%iger Schwefelsäure wird bei Zimmertemperatur und atmosphärischem Druck, z. B. nur zu etwa 5% in die NO -Verbindung umgewandelt. Mit starkem NO -Druck und niederer Temperatur wird dagegen mindestens ein halbes NO auf 1 Mol Nitrosylschwefelsäure gebunden.

Auch die Beziehung der blauen Säure zu ihrem vermeintlichen violetten Kupfersalz wurde völlig aufgeklärt. Sie ist nicht so, daß die genannte Kupferverbindung $CuSO_4 \cdot NO$ in konz. Schwefelsäure ein „Salz der blauen Säure“ ist, wie Raschig glaubte, sondern vielmehr so, daß in der blauen Säure — als NO -Verbindung des Nitrosylsulfats — letzteres die Stelle des Kupfersulfats in dessen komplexer NO -Verbindung tritt. Nitrosylsulfat (= Nitrosylschwefelsäure SO_5NH) verhält sich also in konzentrierter Schwefelsäure gegen NO wie ein Metallsalz, speziell wie Kupfersulfat.

Versuche über die Entstehung der blauen Säure durch Reduktion von NO_2 mit schwefriger Säure stehen hiermit vollkommen im Einklang. Die alte Streitfrage über die Natur der blauen Säure ist damit im Prinzip völlig gelöst. —

Aussprache:

W. Müller, Wien: Die Versuche von Manchot haben auch für die Theorie des Kammerprozesses große Wichtigkeit. Redner ist aus ganz anderen Gründen dazu gekommen, daß die „blaue Säure“ bestimmt nicht als Zwischenprodukt im Bleikammerprozeß auftritt.

Dr. R. Scholder, Halle a. d. S.: „Über Spaltung des Hyposulfits²⁾.“

Das Natriumhyposulfit, das nach M. Baslen³⁾ und F. Raschig⁴⁾ als disulfinaures Natrium aufzufassen ist, kann bekanntlich mit Aldehyden gespalten werden, z. B. mit Formaldehyd in oxymethansulfinaures und oxymethansulfonaures Na. Es wurde gefunden, daß eine entsprechende Spaltung ohne Aldehyd durch Umsetzung von $Na_2S_2O_4$ mit Kobaltsalz gelingt.

$Na_2S_2O_4$ und Kobaltsalz reagieren in wässriger Lösung zunächst nicht merklich, bei Hyposulfitüberschuß, erhöhter Temperatur oder längerem Stehen bildet sich normales oder auch anormales Kobaltsulfid. Gibt man jedoch zu der Kobaltsalz- $Na_2S_2O_4$ -Lösung Pyridin hinzu, so färbt sich die Lösung intensiv dunkelrot. Daraus läßt sich ein hellrotes kristallisiertes Kobaltdipyridin-hyposulfit abscheiden. Eine noch intensivere Dunkelrotbraunfärbung der Lösung beobachtet man, wenn statt Pyridin Ammoniak oder Äthyldiamin zugegeben wird. Leitet man in diese Lösung CO_2 ein oder gibt unzureichend Borsäure oder Essigsäure zu, so fällt ein brauner Niederschlag aus, der ebenfalls sehr rein durch Fällen einer Kobalsalz- $Na_2S_2O_4$ -Lösung mit wenig $NaHCO_3$ erhalten wird und der Formel $CoSO_4 \cdot 3H_2O$ (Kobalt-sulfoxylat) entspricht.

Gibt man bei der Säurefällung überschüssige Säure zu, so erhält man ein fast farbloses Filtrat, das keinen Reduktionswert gegenüber ammoniakalischer Ag-Lösung besitzt und S nur in Form von schwefriger Säure enthält. Die Reaktion verläuft, wie quantitative Analysen zeigen, praktisch quantitativ nach der Gleichung: $CoS_2O_4 = CoSO_2 + SO_2$. Das Hyposulfit wird also in Sulfoxylat und Sulfit gespalten.

Säuert man $Na_2S_2O_4$ mit Salzsäure an, so beobachtet man bekanntlich ganz kurz Rotfärbung, die rasch unter Totalersetzung verschwindet. Säuert man dagegen mit H_3PO_4 an, so erhält man eine relativ beständige tiefrote Lösung, deren Farbe der verdünnten ammoniakalischen Hyposulfitlösung außerordentlich ähnlich ist. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die aus $Na_2S_2O_4$ freigesetzte Säure sich sofort in H_2SO_3 und H_2SO_2 spaltet und die bei dieser Reaktion längst beobachtete Färbung der freien Sulfoxylsäure zukommt, die dann rasch unter S-Abscheidung weiter zerfällt. —

Aussprache:

Noddack, Berlin:

²⁾ Vgl. auch diese Ztschr. 46, 748 [1933].

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1470 [1927].

⁴⁾ Ebenda 59, 859 [1926].

Prof. Dr. O. Ruff, Breslau: „*Neue Fluoride*⁵.“

Das rohe Jodpentafluorid aus J_2 und F_2 enthält stets JF_7 . Niedrigere Jodfluoride als JF_5 ließen sich nicht feststellen; es wurde ein $JO\bar{F}_3$ beobachtet, wenn das zur Herstellung verwendete Fluor sauerstoffhaltig war oder längere Zeit in Quarzgefäßen gestanden hatte oder wenn das JF_5 mit Feuchtigkeit in Berührung kam. — Versuche zur Darstellung von ReF_7 , verliefen ergebnislos. — AgF_2 erhält man durch Fluorieren der Silberhalogenide, aber auch durch Fluorieren von fein verteiltem, sogen. molekularem Silber als schwarzbraunes Pulver, das mit Wasser sehr energisch ozonhaltigen Sauerstoff entwickelt. Daß die Verbindung nicht eher entdeckt worden ist, liegt daran, daß sich kompaktes Silber beim Behandeln mit Fluor, selbst bei mäßigem Erhitzen, nur mit einer schwarzen Oberflächenschicht bedeckt, welche die Reaktion aufhält; erhitzt man das Silber bis zur Rotglut, so verbrennt es natürlich sofort zu AgF . Das AgF_2 ist stark paramagnetisch. Es läßt sich in vielen Fällen anstatt elementaren Fluors verwenden und hat in diesem Fall den Vorzug, Fluor in völlig reiner Form zu liefern. Auch als Fluorträger für gasförmige Stoffe hat es bereits wertvolle Dienste geleistet. Versuche, auch beim Kupfer eine höhere Wertigkeitsstufe zu erreichen, führten nicht zum Ziel, das Endprodukt war stets CuF_2 . —

Aussprache:

Klemm, Danzig: Durch Einwirkung von F_2 auf $NiCl_2$ wurden Präparate erhalten, die wesentlich mehr Fluor enthalten, als NiF_2 entspricht; das überschüssige Fluor wird schon bei Zimmertemperatur leicht abgegeben. Es scheint demnach ein höheres Fluorid (NiF_3) darstellbar.

Prof. Dr. W. Manchot, München: „*Über Darstellung von reinen und definierter Rutheniumcarbonylen*“ (mit W. J. Manchot).

Ludwig Mond, Hirtz und Cowap haben 1910 bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ruthenium unter starkem Druck und einer Mindesttemperatur von 400° Spuren eines orangefarbenen Carbonyls erhalten, welches jedoch stark eisenhaltig war und weder analysiert noch nach seinen sonstigen Eigenschaften charakterisiert werden konnte. 1921 haben Rob. L. Mond und A. Wallis ein schokoladenfarbiges, braunes amorphes Pulver beschrieben, welches der Zusammensetzung $Ru(CO)_2$ nahekommt. Die Versuche der genannten Forscher haben also nur zu sehr geringen Mengen fester und amorpher, nicht genau definierter Produkte geführt. Wohldefinierte Kohlenoxydverbindungen des Rutheniums von der Zusammensetzung $RuX_2(CO)_2$ erhielt Vortr. mit König 1924 aus den Halogeniden des Rutheniums. In der weiteren Verfolgung dieses Gebietes wurden jetzt wohldefinierte Carbonyle des Rutheniums erhalten, welche nur aus Ruthenium und Kohlenoxyd bestehen. Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Rutheniummetall unter Druck bei erhöhter Temperatur entsteht ein sehr flüchtiges gasförmiges Carbonyl, welches den früheren Beobachtern völlig entgangen ist. Dieses erstarrt durch Abkühlen vollkommen farblos, und aus ihm entstehen durch verschiedenartige Einwirkungen noch andere Rutheniumcarbonyle. Man bekommt so aus dem gasförmigen Carbonyl ein orangefarbenes sehr schön kristallisiertes Carbonyl, welches dem orangefarbenen Eisencarbonyl vergleichbar und ähnlich ist. Beim Erhitzen des gasförmigen Carbonyls bekommt man glänzende, fest anhaftende Spiegel von großer chemischer Widerstandsfähigkeit, welche sehr rein und von anderen Metallen spektroskopisch frei sind. Aus den neuen Rutheniumcarbonylen kann man durch NO-Einwirkung CO-freies Rutheniumnitrosyl bekommen, welches mit dem von Manchot und Enk erhaltenen Eisennitrosyl $Fe(NO)_4$ verglichen werden kann.

Von den Carbonylen des Rutheniums zu den gemischten Halogenkarbonylen lassen sich hin und her verschiedene Übergänge bewirken. Diese Übergänge entsprechen den früher vom Vortr. wiederholt erörterten Übergängen von Verbindungen eines mehrwertigen Metalls zur Nullwertigkeit in dem Sinn, daß rein koordinative Bindung an die Stelle der nach Valenzen gezählten Wertigkeit tritt, wobei als Übergangsstufe manchmal elektrochemische Einwertigkeit, kombiniert mit koordinativer Bindung des Metalls, selbst bei solchen Ele-

menten auftritt, die mit rein elektrochemischer Einwertigkeit schwer zu bekommen sind. —

Aussprache:

Reiff, Marburg: Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des $Ru(CO)_5$ und seine Ähnlichkeit mit $Fe(CO)_5$ erklären sich auch daraus, daß das Ruthenium im Rutheniumpentacarbonyl eine edelgasähnliche Elektronenconfiguration ($44 + 5 \times 2 = 54 =$ Xenonkonfiguration) besitzt.

Dr. L. W. Haase, Berlin: „*Das Kupfer und sein oxydischer Schutz*.“

Das metallische Kupfer hat fast immer das Bestreben, sich äußerlich zu verändern. Man unterscheidet dabei die Oxydhaut in ihren verschiedenen Abarten, die oxydischen Schichten und die sog. Patina. — Die reine Oxydhaut ist kein Produkt, das sich normalerweise bei Zimmertemperatur bildet. Sie entsteht meist bei der Warmbearbeitung des Werkstückes oder bei besonderen Beizverfahren. Die bei der Warmbearbeitung entstehenden Schichten werden als walzhaut- bzw. hammer-schlagähnliche Verbindungen erkannt, deren Haftfestigkeit und Dichtigkeit stets zu wünschen übrig läßt. Die bei den Beizverfahren und nach anderen Verfahren hergestellten Oxydhäute bestehen im wesentlichen aus reinem Kupferoxyd, meist aber findet eine Nachreaktion statt, die Farbe und Zusammensetzung stark verändert. Oxydhäute besitzen ihrer Struktur und ihrer chemischen Entstehung nach keine unmittelbare Verbindung mit dem darunter liegenden Metall. Sie besitzen ferner in den meisten in der Natur vorkommenden angreifenden Lösungen ein gewisses, nicht immer unbedeutliches Lösungsvermögen, wodurch eine etwaige Schutzwirkung in Frage gestellt wird. — Die oxydischen Schichten entstehen demgegenüber bei gewöhnlicher Temperatur. Es sind keine Häute, sondern Schichten, die in die Metalloberfläche eindringen und mit ihr festverwachsen sind, weil sie durch die Mitwirkung des metallischen Kupfers entstehen. Zur Entstehung der oxydischen Schicht, die als wesentlichsten Bestandteil Kupferoxydul enthält, ist ein ganz bestimmtes Oxydations- und Reduktionspotential in dem umgebenden Medium erforderlich. Es wird auf die verschiedenen natürlichen Entstehungsarten derartiger oxydischer Verbindungen des Kupfers hingewiesen und die Schwierlichkeit derselben betont, die ein Faktor für den Schutz des Kupfers ist. Patina ist eine Kupferverbindung, der keine schützende Wirkung zukommt und die auf Grund von Nachreaktionen aus den oxydischen Schichten unter gewissen Bedingungen entsteht. Zum Schluß werden noch Wege zur künstlichen Herstellung derartiger oxydischer Schichten gewiesen. —

Regierungsrat Dr. W. Wiederholt, Berlin: „*Chemische und elektrochemische Oberflächenbehandlung von Aluminium*.“

Neue Anwendungsmöglichkeiten von Aluminium sind durch Oberflächenbehandlung des Metalls besonders auf dem Gebiete der Architektur, des Kunstgewerbes, der chemischen Industrie, der Elektrotechnik geschaffen worden. Durch Verstärkung der natürlichen Oxydhaut auf Aluminium und durch Ersatz dieser Schicht durch anders aufgebaute Überzüge können bestimmte Oberflächenwirkungen erzielt werden (u. a. Verfärbung der Oberfläche, Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit oder Erhöhung des elektrischen Widerstandes).

Die Herstellung derartiger Schichten kann durch mechanische, chemische und elektrochemische Behandlung, durch metallische und organische Überzüge erzielt werden. An dieser Stelle sollen nur die chemischen und elektrochemischen Verfahren einschließlich der chemischen Vorbehandlung bei der Herstellung galvanischer Überzüge erörtert werden. Besonders bei diesen Verfahren treten durch die vorhandene chemische Deckschicht Schwierigkeiten auf, die eine Auswahl geeigneter Lösungen erforderlich machen. Andererseits darf die Einwirkung dieser Lösungen auf Aluminium nicht zu stark und nicht punktförmig sein.

Unter Weglassung wenig bekannter Verfahren wird ein systematischer Überblick über die für die genannten Zwecke brauchbaren Lösungen gegeben und der Mechanismus ihrer Einwirkung auf Aluminium erörtert.

Bei der Entfernung der Oxydschichten vom Aluminium (Beizen, Mattieren) sind die Reaktionen verhältnismäßig ein-

⁵) Vgl. diese Ztschr. 46, 739 [1933].

fach. Es handelt sich hier in den meisten Fällen um den Angriff von Säuren oder Laugen auf Aluminium. Bei der Herstellung neuer oxydischer Schichten muß man zwischen zwei verschiedenen Reaktionen unterscheiden, die darin bestehen, daß erstens die vorhandene Oxydschicht vom Aluminium abgelöst wird und zweitens durch eine weitere Reaktion an der Metallocberfläche eine neue festhaftende gleichmäßige Deckenschicht gebildet wird. Bei der elektrochemischen Herstellung machen sich besondere Einflüsse geltend: Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, Stromart, Spannung und Stromdichte.

Ahnlich wie beim Eisen sind auch die auf Aluminium auf chemischem oder elektrochemischem Wege erhaltenen Deckenschichten für eine Nachbehandlung — Färben, Imprägnieren oder Aufbringen von Anstrichen — geeignet, durch die die Oberflächenwirkungen variiert werden können. —

Aussprache:

Fischer, Berlin.

Dr. K. Gleu, Jena: „Eine neue Chemi-Luminescenz-Erscheinung.“

Dimethyl-diacyridinium-Salze leuchten in alkalischer Lösung grün bis weißblau bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd. Dieses Leuchten wird erheblich verstärkt, wenn man Osmiumtetroxyd als Katalysator zusetzt. In saurer Lösung ist bei der Oxydation kein Leuchten zu bemerken. In alkalischer Lösung sind als Oxydationsmittel zur Leuchterregung nur Sauerstoff, Wasserstoffsuperoxyd und Wasserstoffsuperoxyd liefernde Derivate brauchbar. Andere Oxydationsmittel wie Ferriyanikalium, Hypochlorit, Hypobromit usw. rufen kein Leuchten bei der Reaktion mit Dimethyl-diacyridinium-Salz hervor.

Diese Leuchtreaktion ist charakteristisch für Wasserstoffsuperoxyd; damit steht im Zusammenhang, daß auch bei Zusatz starker Reduktionsmittel wie Hydrosulfit, Vanadit, Stannit, Sulfid in alkalischer Lösung zu der Substanz ein Leuchten zu beobachten ist. Dieses Leuchten erfolgt nur bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff und findet nicht statt, wenn man die Lösung vorher durch reinen Stickstoff sauerstofffrei gemacht hat. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt darin, daß bei der Einwirkung der starken Reduktionsmittel auf den Luftsauerstoff intermediär Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, das dann die Leuchtreaktion hervorruft. Es ist anzunehmen, daß diese Leuchtreaktion im Prinzip mit den biologischen Leuchterscheinungen bei Oxydationsvorgängen in Lebewesen verwandt ist. Besonders auffallend ist die erhebliche Lichtausbeute, wenn man auf angewendete Dimethyl-diacyridinium-Salz bezieht. In dieser Hinsicht dürfte die neue Leuchtreaktion die empfindlichste sein, die bisher aufgefunden worden ist. —

Aussprache:

Manchot, München, schlägt vor, bei der Autoxydation Baryhydrat oder Calciumhydroxyd zuzugeben, um das entstehende H_2O_2 festzulegen und auch die Mengen des H_2O_2 zu ermitteln und so den Effekt auf das Leuchten zu verfolgen. — Roth, Braunschweig, fragt nach dem Energieumsatz und wieviel Moleküle in der kleinsten Menge, deren Leuchten noch beobachtet werden kann, enthalten sind. — Vortr.: Die ausgestrahlte Energie, bezogen auf einen Elementarprozeß, ist bisher nicht gemessen und auch nur schwer festzustellen. Trotz der großen Empfindlichkeit der Luminescenzreaktion ist die Zahl der Einzmoleküle, die man auf diese Weise nachweisen kann, immer noch sehr groß. Es ist gelungen, noch deutlich 0,1 cm³ einer 10⁻⁷ molaren Lösung zu erkennen, das entspricht der Größenordnung nach etwa 10¹² Molekülen. — Schöpf, Darmstadt.

Dr. W. Kangro, Braunschweig: „Dissoziationsdrucke von wasserfreiem Eisenchlorid.“

Es werden die Dissoziationsdrucke von Eisen(III)-chlorid-dampf — Doppelmoleköl, Einfachmoleköl und $FeCl_3$, $FeCl_2$ — gemessen und deren Temperaturabhängigkeit sowie die Reaktionswärmen diskutiert. —

Aussprache:

Fischer, Freiburg.

III. Fachgruppe für organische Chemie.

Vorsitzender: Prof. Dr. O. Diels, Kiel.

Sitzung am 24. Mai 1934 (etwa 350 Teilnehmer).

Geschäftliche Sitzung:

Der Vorsitzende ernennt für die Tagung zu stellvertretenden Vorsitzenden die Herren: Staudinger, von Braun, Helferich und Lipp.

Wissenschaftliche Sitzung:

* Prof. Dr. B. Helferich, Leipzig: „Über den Wirkungsbereich glykosid-spaltender Fermente.“

Versuche der letzten Jahre mit Mandel-Emulsin¹⁾ haben ergeben, daß die Fähigkeit dieses Präparates, β -d-Glucoside und β -d-Galaktoside zu spalten, bei allen Reinigungs- und Schädigungs-Operationen parallel geht. Es liegt also bis heute kein Grund vor, für die beiden obengenannten Wirkungen zwei verschiedene Fermente im Mandel-Emulsin anzunehmen. Auch die nicht parallel verlaufende Schädigung des Fermentes durch Formaldehyd ist, wie die neuen Arbeiten zeigen, kein Grund dafür.

Ein besonders interessanter Fall der Parallelität ist neuerdings (H. Scheiber) im Leipziger Institut entdeckt worden: Das β -d-Glucosid des o-Kresols wird von allen bisherigen β -d-Glucosiden durch Mandel-Emulsin am schnellsten gespalten. Parallel damit geht die ebenfalls unerwartet starke Spaltbarkeit des o-Kresol- β -d-galaktosids durch Mandel-Emulsin.

Es ist aber β -d-glucosidatische und β -d-galaktosidatische Wirkung nicht immer in gleicher Weise gleichzeitig vorhanden wie im Mandel-Emulsin. Nach neuen quantitativen Untersuchungen (K. Hill) spaltet z. B. Luzerne-Emulsin recht gut β -d-Galaktoside, dagegen sehr schlecht β -d-Glucoside. Das ganze Verhalten der β -d-Galaktosidase im Luzerne-Emulsin spricht bisher dafür, daß es sich um ein anderes Ferment handelt als das im Mandel-Emulsin β -d-galaktosidatisch-wirksame. Für diese Annahme spricht besonders auffällig, daß im Gegensatz zu dem Mandel-Emulsin das Luzerne-Emulsin nicht in der Lage ist, o-Kresol- β -d-glucosid auffallend stark, z. B. stärker als die anderen Kresol-galaktoside zu spalten. Solange nicht neue Resultate an wesentlich reinerem Material vorliegen, werden wir um die Annahme „verschiedener β -d-Galaktosidasen“ in verschiedenen Ferment-Präparaten nicht herumkommen. Damit ist diese Möglichkeit für alle glykosid-spaltenden Fermente gegeben.

Worauf eine solche Verschiedenheit beruht, kann man heute nicht sagen, wo über die stoffliche Natur der Fermente, über die chemischen Beziehungen zwischen Substrat und Ferment noch so gut wie nichts bekannt ist. Hauptziel aller Ferment-Arbeiten bleibt die Kenntnis dieser stofflichen Natur. Sie wird die Grundlage sein für die Beherrschung von Ferment-Reaktionen, damit aber, weit über die biologischen Reaktionen hinaus, für die Beherrschung aller katalytisch beeinflußbaren Reaktionen der organischen Chemie. —

Dr. H. Brockmann, Heidelberg: „Die Konstitution des β -Carotins.“

Durch ein mildes Oxydationsverfahren mit verdünnter Chromsäure (Kuhn und Brockmann) gelingt es, β -Carotin über die schön kristallisierenden Zwischenprodukte, β -Semi-carotin und β -Carotin zum β -Carotinonaldehyd abzubauen. Diese in gelb-roten, glänzenden Blättchen kristallisierende Substanz läßt sich in ein Monoxim und ein Dioxim überführen. Das an der Aldehydgruppe oximierte Monoxim geht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in das Nitrit über, aus dem bei der Behandlung mit Alkali eine Verbindung entsteht, die identisch ist mit Dehydro-azafrinonamid. Dehydro-azafrinonamid läßt sich aus dem von Kuhn und Deutsch durch vorsichtige Chromsäureoxydation des Azafrins (Carotinoid der Azafranillowurzel) erhaltenen Azafrinon dadurch gewinnen, daß dessen Chlorid mit Ammoniak in Azafrinonamid übergeführt wird, von dessen beiden in 1,6-Stellung stehenden Ketogruppen die eine unter Bildung eines Cyclopentenringes mit dem in α -Stellung befindlichen Wasserstoff der anderen reagiert, so daß Dehydro-azafrinonamid entsteht.

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 238, 748 [1933].