

gehören vor allem auch die Meisterindustrien. Hier kann durch richtige Beratung eine Verbesserung der Betriebskontrolle unter Ausnutzung der vielseitigen Möglichkeiten in förderndem Sinne erfolgen, und es kann vermieden werden, daß durch wahllose Anschaffung ungeeigneter, u. U. kostspieliger Apparate an sich gute Methoden in Mißkredit kommen.

Auch eine in jedem Einzelfall anzustrebende Prüfung, ob die Voraussetzungen für richtige Handhabung und sachgemäßes Funktionieren überhaupt gegeben sind, ist notwendig für eine nutzbringende Verbreitung physikalischer Analysenmethoden. Darum dürfte ein zum mindesten ganz allgemeiner Überblick über die gerade bei den chemischen Grenzproblemen oft so fruchtbaren physikalisch-chemischen Analysenmethoden, die Kenntnis ihres praktischen Wertes und der Informationsmöglichkeiten über dieses Gebiet den vor allem wissenschaftlich eingestellten Pionieren in einer bisher empirisch arbeitenden Industrie als Brücke zur Gedankenwelt des reinen Praktikers schon von erheblichem Wert sein. Auf jeden Fall sollte der ausgebildete Physikochemiker, der die Hochschule verläßt, die Fähigkeit haben, zu solchen Problemen nach kurzer Literatureinsichtnahme kritisch und dem Einzelfall angepaßt Stellung nehmen zu können.

Ein solches Wissen — denn hier handelt es sich nicht allein nur um Verständnis — kann teils eine moderne chemische Technologie, unter Umständen unter Aufgabe von historisch bedingtem Wissensstoff²³⁾, bieten, teils ermöglicht das physikalisch-chemische und das physikalische Praktikum im Rahmen seiner wichtigsten Hauptaufgabe,

²³⁾ Die eigentliche Betriebstechnologie kann doch erst in der Praxis gelernt werden.

der pädagogisch wirkungsvollen Vermittlung der Grundgesetze und des physikalisch-chemischen Denkens, Meßprinzipien anzuwenden, die auch praktisch bedeutungsvoll sind. Die Anwendung einer Staudüse bei einer gasanalytischen oder reaktionskinetischen Aufgabe erläutert z. B. das Prinzip des Venturirohres, mit dem der Praktiker täglich zu tun hat, bei dem die wenigsten Chemiestudenten sich aber etwas vorstellen können und auch die Beziehungen zu den an sich bekannten Ausströmungsgesetzen nicht erblicken.

Das heißt keineswegs, daß gekaufte, fertig zusammengestellte Apparaturen im Praktikum stehen sollen, die dem Experimentator jeden Handgriff und auch die Denkarbeit abnehmen. Im Gegenteil, eigenes experimentelles Zusammenstellen soll zur Ansicht und zu kritischem Urteil in methodischer Hinsicht führen. Das bedeutet auch nicht Umwälzung, sondern mancherorts eine vielleicht nur kleine Ergänzung des Bestehenden und den Ersatz von historischen Apparaten durch neuzeitlich allgemein verbreitete Grundbestandteile²⁴⁾ physikalischer Meß- und Experimentiertechnik.

Raum und Ort verbieten es, hier auf nähere Einzelheiten einzugehen. Es handelt sich um eine Problemstellung, die am besten an Hand der Einzelbeispiele zu erörtern ist, weil stets der Vorteil einer Neuerung der Mehrbelastung des Studienganges gegenüberzustellen ist. Doch der Grundsatz, dem studierenden Chemiker die physikalischen Naturgesetze, sofern es pädagogisch zu rechtfertigen ist, an Beispielen mit Beziehung zur Praxis zu erläutern, dürfte als begründete Forderung herauszuheben sein. [A. 27.]

²⁴⁾ Vgl. das physikalische Praktikum von R. W. Pohl in Göttingen.

Die Fluorierung der Salpetersäure. Das Nitroxyfluorid — NO_3F .

Von Prof. Dr. OTTO RUFF und Dr. WALTER KWASNIK, Breslau.

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität.

Im Journal of the American Chemical Society **56**, 2635 [1934] berichtet G. H. Cady über die Verbindung NO_3F , welche er durch Fluorieren von 3 n- HNO_3 erhalten hat; Tageszeitungen¹⁾ haben die Möglichkeit ihrer Verwendung als chemischen Kampfstoff erörtert. Da auch wir Gelegenheit hatten, uns mit dieser Verbindung zu beschäftigen, sind wir in der Lage, Cadys Bericht über die Eigenschaften der Verbindung in mehrfacher Hinsicht zu ergänzen.

Bildungsweise und Darstellung: Cady leitet Fluor durch verdünnte Salpetersäure und hat dabei gelegentlich Explosions gehabt. Nach unseren Erfahrungen wird die Explosionsgefahr bei Verwendung höherkonzentrierter Säure geringer und verschwindet ganz bei Verwendung von 100%iger Salpetersäure. Bei -35° ist deren Umsatz mit durchstreichendem Fluor unvollständig, bei Zimmertemperatur (etwa 20°) quantitativ. Er entspricht der Gleichung:



Unsere Apparatur zeigt Abb. 1. A ist ein Membranventil für Fluor aus Kupfer; die weitere Apparatur bis F besteht aus Quarzglas, der Rest aus gewöhnlichem Glas. C faßt 60 cm^3 und ist etwa zur Hälfte mit wasserfreier Salpetersäure gefüllt. D enthält wasserfreies Kaliumfluorid und absorbiert den größten Teil des sich bildenden Fluorwasserstoffs. E, F und G sind mit flüssiger Luft gekühlt; E und F dienen zur Aufnahme des Reaktionsproduktes; G hat die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten. H ist ein Manometer.

Ausgangsstoffe: Die gewöhnlichen Verunreinigungen des aus technischem Kaliumbifluorid gewonnenen Fluors: Sauerstoff und Chlor scheinen zwar den Ablauf der Reaktion nicht zu stören; das Chlor verunreinigt aber das Reaktionsprodukt. Das Rohfluor wird deshalb zweckmäßigerweise erst in flüssiger Luft kondensiert und dann unter verminderter Druck mit der Wasserstrahlpumpe durch A in die Apparatur eingesaugt. Das Chlor bleibt dann als Rückstand im Fluorgefäß. Die wasserfreie

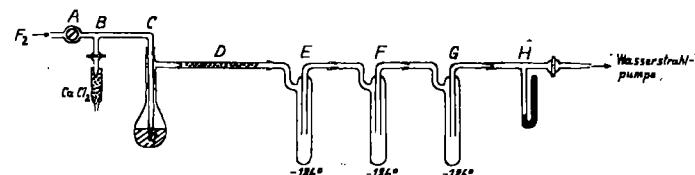


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung von NO_3F .

100%ige Salpetersäure wird in bekannter Weise durch Destillieren einer Mischung von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure bei 20 mm Druck und Zimmertemperatur gewonnen. Um sie vor Zersetzung zu schützen, wird sie in flüssiger Luft gekühlt aufbewahrt.

Arbeitsweise: Die Apparatur wird durch Ausheizen und Durchleiten eines Luftstromes von den letzten Spuren Feuchtigkeit befreit und durch Auspumpen auf Dichtigkeit geprüft. Mit Hilfe eines Glastrichters werden 30 cm^3 100%ige Salpetersäure in C gefüllt und gleichzeitig G, E und F in

¹⁾ z. B. New York Times 10. 9. 1934.

flüssiger Luft gekühlt. Der Fluorstrom wird so geregelt, daß pro sec 2—3 Gasblasen durch die Salpetersäure hindurchperlen. Eine merkbare Erwärmung macht sich bei dieser Strömungsgeschwindigkeit nicht bemerkbar; es entweicht trotzdem kein unverbrauchtes Fluor. Ein Verdünnen des Fluors mit indifferentem Gas ist nicht nötig. Um eine Verstopfung in E zu verhindern, muß etwa alle 15 min die Kühlung auf kurze Zeit entfernt und das im oberen Teile kondensierte NO_3F heruntergeschmolzen werden.

Reinigung: Das Reaktionsprodukt in E und F wird in einer Kolonne aus Quarzglas²⁾ der fraktionierten Destillation bei 100 mm Hg-Druck unterworfen. Der bei -79° (99 mm Hg-Druck) übergehende Anteil ist reines NO_3F . Der Vorlauf besteht aus SiF_4 , der Nachlauf hauptsächlich aus H_2SiF_6 und H_2F_2 .

Die Molekulargewichtsbestimmung und Analyse beweisen die Reinheit des Gases.

a) **Molekulargewichtsbestimmung:** Verschiedene Proben ergaben die Zahlen: 81,5; 81,5; 81,4; 81,4; 81,0 (theor. für NO_3F 81,0).

b) **Analyse:** Das gewogene Gas wurde mit 30%iger Natronlauge geschüttelt und das Volumen des gebildeten Sauerstoffs gemessen. Das Fluorion in der Lösung wurde als PbCl_2 gefällt und gewogen, das Nitration gasanalytisch als NO bestimmt.

Es ergaben: 134,5; 167,9; 174,0; 173,0 cm³ NO_3F : 68,1; 83,95; 85,93; 86,42 cm³ O_2 entsprechend 11,37; 11,21; 11,07; 11,19 cm³ O_2 pro Millimol NO_3F .

0,6093; 0,6391; 0,6391 g NO_3F enthielten: 0,1423; 0,1497; 0,1501 g F entsprechend 23,40; 23,43; 23,49% F (ber. 23,46%). 0,6093; 0,6391 g NO_3F entwickelten 165,6; 175,0 cm³ NO entsprechend 17,0; 17,1% N (ber. 17,3% N).

Eigenschaften.

Aussehen: Übereinstimmend mit den Angaben *Cadys* ist NO_3F als Gas wie als Flüssigkeit farblos, als fester Stoff weiß. Nur bei größerer Schichtdicke erscheint flüssiges NO_3F schwach gelb.

Schmelztemperatur: Schmelz- und Erstarrungskurven zeigen $F = -175^\circ$.

Dampfdruck: In der üblichen Weise unter Verwendung eines Quarzspiralmanometers als Nullinstrument zwischen -128° und -68° gemessen, entspricht der Dampfdruck des Fluorids der Gleichung:

$$\log p = -1044,9 \cdot \frac{1}{T} + 7,478$$

Tabelle 1.

Dampfdruck des NO_3F .			
T	p gemessen	T	p gemessen
144,7	1,7	220,8	534,2
163,2	11,9	226,2	721,9
177,2	38,7	219,2	502,8
192,2	105,8	219,2	496,3
207,7	270,6	204,6	227,3
220,7	527,3		

Die Siedetemperatur bei 760 mm ist: $-45,9^\circ = 227,3^\circ$ abs. (*Cady* gibt -42° an). Daraus folgt als kritische Temperatur etwa: $67,2^\circ = 340,5^\circ$ abs. Der Dampfdruck bei Zimmertemperatur ($+20^\circ$) beträgt zufolge der Dampfdruckkurve 8210 mm Hg = $\sim 9,8$ atü. Die Verdampfungswärme berechnet sich zu ~ 4726 cal/Mol; die „Troutonsche Konstante“ zu: 20,8.

Dichte: Das NO_3F wurde einem in flüssiger Luft gekühlten Pyknometer in genau gemessener Menge aus einem Dichtekolben zugeführt und sein Volumen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Menge des über der Flüssigkeit befindlichen NO_3F -Dampfes wurde bei der

Berechnung der Dichte berücksichtigt. Das Meßergebnis wird durch die Gleichung wiedergegeben:

$$d_{\text{fl}} = 2,2148 - 0,003114 \cdot T$$

Tabelle 2.

Dichte des flüssigen NO_3F .			
T	d gemessen	T	d gemessen
152,7	1,738	196,2	1,6039
167,2	1,695	205,7	1,5746
174,2	1,668	187,7	1,6316
186,2	1,6355	188,2	1,6277

Die Dichte des flüssigen NO_3F ist also bei -175° 1,909 (MV = 42,31) und bei $-45,9^\circ$ 1,507 (MV = 53,75).

Zur Bestimmung der Dichte des festen NO_3F wurden die Hohlräume im Pyknometer mit flüssigem Sauerstoff gefüllt und dessen Volumen vom Gesamtvolumen abgezogen. Wir fanden: Die Dichte des festen NO_3F ist bei $-193,2^\circ = 1,951$ (MV = 41,53), bei 0° abs. (Grüneisen ber.) $\sim 2,217$ (MV = 38,094). Somit gilt:

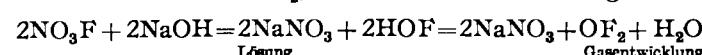
$$d_{\text{f}} = \frac{2,1261}{1,507} = 1,411.$$

Verhalten des NO_3F beim Erwärmen, elektrischen Zünden, Stoßen usf. Wie schon *Cady* festgestellt hat, explodiert das gasförmige NO_3F schon beim Erhitzen in einem offenen Reagensglas mit dem Sparbrenner.

Das flüssige NO_3F ist in Glasampullen eingeschmolzen³⁾ bei Zimmertemperatur tagelang haltbar. Durch starke Erschütterungen (z. B. Aufschlagen der Ampulle auf Steinpflaster) explodiert es aber unter dumpfem Knall und Bildung von weißen Nebeln und nitrosen Gasen.

Gelegentlich explodierten auch etwa 10 g festes NO_3F , die in flüssiger Luft eingekühlt waren, angeregt durch eine Stoßwelle. In etwa 30 cm Entfernung waren 0,1 g NO_3F zur Explosion gekommen.

Chemisches Verhalten: Gegen trocknes Glas und Quarz ist NO_3F beständig. Kautschukhaltiges Hahnfett wird angegriffen. Mit Wasser bildet es OF_2 und O_2 neben HF und HNO_3 . In Natronlauge löst sich das NO_3F zunächst, zersetzt sich dann aber unter Entwicklung kleiner Gasblasen. Es bildet sich erst OF_2 , wohl nach der Gleichung:



das bei Verwendung 2%iger Natronlauge einwandfrei festgestellt ist. In etwa 20%iger Natronlauge zersetzt sich das OF_2 bekanntermaßen, und es entsteht nur O_2 . Dessen Menge wurde durch Absorption in alkalischer Pyrogallolösung bestimmt.

Diese Feststellung erlaubt, das NO_3F als einen Abkömmling des Sauerstofffluorids zu kennzeichnen, in dem ein Fluoratom durch die Nitrogruppe ersetzt ist entsprechend der Formel $\text{O}=\text{N}—\text{O}—\text{F}$.

Bei der Reaktion des NO_3F mit H_2O oder NaOH haben wir Explosionen niemals beobachtet. Wohl aber veranlaßt die Berührung des NO_3F mit Alkohol, Äther und Anilin sofortige Explosion. Mit Glycerin, Aceton und Eisessig war keine Reaktion feststellbar. In Aceton löst sich NO_3F offenbar gut.

Mit KMnO_4 oder gekörntem Braunstein trat keine Reaktion ein.

Gegen Kupfer, Messing, V2A-Stahl und Eisen ist flüssiges und gasförmiges NO_3F beständig. Sein Verhalten gegen Platin ist nicht eindeutig. Bei einem Versuch

³⁾ Das Gas wird am Boden der mit flüssiger Luft gekühlten Ampullen derart verdichtet, daß in deren Hals keine Spur hängen bleibt; nun kann man abschmelzen. Wird dies nicht beachtet, riskiert man sehr gefährliche Explosionen.

explodierte flüssiges NO_3F sofort, als es mit Platin in Berührung kam; in anderen Fällen trat keine Reaktion ein.

Mit SbCl_5 und TiCl_4 bildet NO_3F unter Erwärmung gelbe, feste, komplexe Verbindungen. Man stellt sie her, indem man gasförmiges NO_3F in flüssiges SbCl_5 bzw. TiCl_4 , mit CCl_4 verdünnt, einleitet. Sie sind unlöslich in CCl_4 , leicht löslich unter Zersetzung in HCl . Durch Luftfeuchtigkeit werden sie hydrolysiert; dabei entsteht NO_3F . Die komplexen Verbindungen sind so wenig beständig, daß sie sich schon beim Trocknen im Vakuumexsiccator zersetzen.

Der Geruch des NO_3F ist widerlich dumpfig, wie nach verfaulten Kartoffeln; daneben etwas nach Salpeter-

säure. In größeren Konzentrationen verursacht er starkes Stechen in der Nase und Kopfschmerz. Atmet man das Gas ein, so treten nach etwa 20 min Atembeschwerden ein, die mehrere Stunden anhalten. [A. 31.]

Berichtigung.

In der Abhandlung von Georg Lockemann: „Beiträge zum Arsen-Nachweis nach Marsh-Liebig“ in Heft Nr. 13 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift muß es auf Seite 203, linke Spalte im Abschnitt 4, Zeilen 8, 10 und 14, und im Abschnitt 5, letzte Zeile, statt mg heißen mmg. Nach dem Vorschlage von G. Lockemann (diese Ztschr. 18, 423 [1905]) bedeutet 1 mmg soviel wie 0,001 mg = 10^{-6} g, d. h. die Gewichtsmenge, die jetzt meistens mit γ bezeichnet wird.

NEUE BUCHER

Einführung in das organisch-chemische Arbeiten. Von Dr. Erich Schröer. 117 Seiten mit 32 Abbildungen im Text. Verlag von Hans Robert Engelmann, Berlin 1934. Preis geh. RM. 4,50.

Das Büchlein ist gedacht als Einführung in das organisch-chemische Arbeiten für Lehramtskandidaten, weiter für alle, die Chemie als Nebenfach betreiben. Es sind zunächst einige einfache Präparate (etwa 20) der organischen Chemie beschrieben, getrennt nach aliphatischer und aromatischer Reihe. In einem weiteren Teil sind etwa 10 größere Präparate angefügt, zum Schluß noch einige physiologische Präparate. Die Darstellungsvorschriften sind umrahmt von einer kurzen theoretischen Besprechung des betreffenden Gebietes. Zur Vertiefung der theoretischen Erkenntnisse sind, was recht wertvoll ist, noch zahlreiche Hand- und Reagensglasversuche eingefügt. Das Büchlein dürfte in allen Instituten, in denen die betreffenden Studenten eine größere Anzahl organischer Präparate auszuführen haben, gute Dienste leisten.

Bredereck. [BB. 43.]

Die homöopolare Bindung. Von Priv.-Doz. Dr. Georg Hahn. Druck und Verlag: Wilhelm Isensee, Frankfurt/M. 1934. VIII und 96 Seiten. Geheftet RM. 2,50.

Wenn heute der Versuch zu einer elektrotheoretischen Deutung homöopolarer Bindungen und Reaktionen dieser Bindungen gemacht wird, kann man nicht mehr an der neuen Entwicklung der Quantentheorie vorübergehen, die wenigstens im Prinzip die Wege zur Lösung der hier vorliegenden sehr tiefgehenden und schwierigen Fragen zeigt. Mit einfachen Bildern, der Annahme von Elektronen-donatoren und -akzeptoren kommt man nicht mehr weiter. Zwar schließen solche Bilder häufig richtige Vorstellungen ein, jedoch sind diese nur mit Hilfe der Quantentheorie entwicklungsfähig. Die vorliegende Schrift macht den Versuch, unter Verzicht auf jede quantentheoretische Vorstellung bekannte Erscheinungen zu erklären. Wem solche Erklärungen, die nicht auf neue experimentelle Gesichtspunkte führen, eine wissenschaftliche Befriedigung gewähren, der mag sie sich zurechtmachen, aber er kann nicht erwarten, daß andere sich ihrer bedienen. Übrigens stehen nicht immer die experimentellen Tatsachen mit den Schlussfolgerungen des Verfassers in Einklang. Wenn z. B. gesagt wird (S. 73), daß insbesondere die Reduktion der Oxime zu Aminen wegen des durch die Hydroxylgruppe stark abgeschwächten ungesättigten Charakters der C—N-Doppelbindung sehr schlecht verliefe und am besten noch in saurer Lösung vor sich ginge, so zeugt das nicht gerade von umfassender experimenteller Erfahrung. Die vorliegende Schrift möge eine Warnung für den reinen Organiker sein, heutzutage ohne Mithilfe eines Physikers Valenztheorie zu machen.

Hückel. [BB. 34.]

Die Röntgenspektrographie als Untersuchungsmethode bei hochmolekularen Substanzen, bei Kolloiden und bei tierischen und pflanzlichen Geweben. Von Dr. J. R. Katz. Mit 187 Abb. und VIII, 333 S. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin-Wien 1934. Preis geh. RM. 20,—, geb. RM. 22,—.

Die Röntgenspektrographie tritt als Hilfsmittel oder sogar oft als einzige mögliche Untersuchungsmethode nicht nur bei Problemen der Metallforschung immer mehr hervor, sondern

auch bei organischen Untersuchungen über Kristall- und Molekülform bis zur Konstitution der tierischen Gewebe. Die Zusammenstellung eines großen Teils der vorliegenden Erkenntnisse durch J. R. Katz, der sich selbst Verdienste auf diesem Gebiete erworben hat, zeigt, wo die Grenzen der alten Forschungsmethoden liegen und warum die Röntgenmethode weiterführt. Mit großer Objektivität sind aber auch deren heutige Grenzen klargestellt; wann die Röntgenanalyse sichere Aussagen gestattet und wann sie nur zu einer möglichen Deutung führt; z. B. bei der Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden aller Art und den Folgerungen aus dieser Bestimmung auf physikalische und chemische Eigenschaften der Kolloide, wobei oft willkürliche Annahmen über ungestörte Gitter oder über den Betrag der Kristallisation gemacht werden: gerade die Diskussion der — m. E. bei vielen Streitfragen nicht genügend beachteten — Frage, ob eine Kristallbestimmung die ganze Substanz oder nur einzelne Teile derselben erfaßt, ist mit wünschenswerter Klarheit an verschiedenen Stellen (z. B. Eiweiß, Gelatine, Cellulose) durchgeführt. Verf. arbeitet noch offene Probleme klar und anregend heraus; wertvoll sind in dieser Beziehung die Hinweise auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der behandelten Substanzen und der Versuch, sie mit den Röntgenbefunden zu vergleichen, auch die zahlreichen Verweisungen im Text. Zu wünschen wäre, daß die wissenschaftlich und technisch wichtigen Versuche von Trillat nicht nur mit einer kurzen Kleindruckbemerkung (S. 29) abgetan würden. Die Darstellung enthält viele stilistische Härten und ungewohnte Ausdrücke: das Kristall, die Micelle (als Plural), Frequenz (statt Häufigkeit), zurückkommen (statt vorkommen), Eisennegativ (statt Aufnahme mit Eisenstrahlung), übereinandergezirkelte Interferenzen, und viele andere mehr. Das meiste aus dem sehr breiten Abschnitt „Versuchsmethodik“ (S. 6—75) scheint mir unnötig, es gibt wirklich genügend andere Werke hierüber, zumal das Vorgebrachte kaum eine erste Einführung in die Technik enthält. Dagegen sind wertvoll die Ratschläge in Teil VII.

Die behandelten Gebiete: Hochmolekulare Substanzen (Polysaccharide, Cellulose, Stärke, Kautschuk, Chitin, Eiweiß); Quellung, Polymorphie, kautschukähnliche Dehnbarkeit; Niedrigmolekulare Kolloide, Sole, Katalysatoren, Tonquellung; Feinstruktur von Muskeln und Nerven. Hervorgehoben seien die ausgezeichneten Röntgendiagramme; ein Autorenverzeichnis fehlt. W. Gerlach. [BB. 37.]

Methodik der Vitaminforschung. Von Dr. phil. C. Bomskov. Verlag Georg Thieme, Leipzig 1935. Preis geh. RM. 24,—, geb. RM. 26,—.

Der Verfasser hat sich, wie er in der Vorrede ausführt, die Aufgabe gestellt, dem auf dem Gebiete der Vitamine forschenden Chemiker ein Buch in die Hand zu geben, das es diesem ermöglicht, seine Präparate im Tierversuch auszuwerten. Daneben soll es dem Mediziner die wesentlichen Tatsachen über die Chemie der bisher bekannten Vitamine bringen. Die Lösung dieser Aufgaben ist zweifellos gut gelungen. Nach einer Einleitung über die zweckmäßige Haltung und Pflege der Versuchstiere wird die Wirkungsweise der einzelnen Vitamine behandelt, und zwar an Hand der Mangelkrankungen und der Überdosierungsscheinungen. Ausführlich beschrieben werden bei jedem Vitamin die verschiedenen Testmethoden,