

Vortr. zu 1: Die Herstellung von Al-Grieß ist rasch auszuführen, wenn man das Metall bis zur Warmbrüchigkeit erhitzt und dann das Al-Stück zerstößt. Der Zerfall geht an den Körngrenzen vor sich, an welchen meistens auch die Verunreinigungen (Fe usw.) sitzen. Wenn man nun den durch Absieben vom Staub befreiten Grieß abbeizt, u. zw. zuerst mit Salpetersäure/Salzsäure und dann durch Kochen mit zweifach normaler Schwefelsäure, erhält man ein Produkt, welches fast keine Verunreinigungen mehr enthält. Darin und in der sehr großen wirksamen Oberfläche liegt ein gewisser Vorteil gegenüber der Verwendung von Dahtstückchen zur Reduktion. Zu 2: Chrom läßt sich in ähnlicher Weise mit Wismut aufoxydieren und titrieren. Infolgedessen ist bei Anwesenheit von Chrom in Al-Legierungen eine Trennung von Chrom und Mangan (etwa auf alkalischem Wege) vorzunehmen.

Carlssohn, Leipzig, schlägt vor, Zn in Al/Mg-Legierungen jodometrisch nach Lang mit KJ und $K_3Fe(CN)_6$ zu bestimmen, da er gute Ergebnisse mit dieser Methode erzielt hat, und fragt, wie zurzeit in der Technik Cu-Mengen unter 1% genau bestimmt werden. — Vortr.: Man kann bis zu Gehalten von 0,01% Cu ohne weiteres elektrolytisch bestimmen. Bei Gehalten von 0,05% und weniger wird i. allg. die colorimetrische Methode angewendet, wobei die Rotbraunfärbung des Kupferferrocyanidkomplexes verwendet wird. Die neueren jetzt üblichen Verfahren zur Bestimmung von Verunreinigungen im Aluminium sind in den Analysenblättern der Aluminium-Zentrale, Berlin, zusammengestellt. — Hellm. Fischer, Berlin: 1. Nach meinen Erfahrungen ist es bei der Schnellmethode zur Bestimmung des Siliciums durch Rückstandsanalyse (HCl-Behandlung) nicht gleichgültig, ob Silicium in fester Lösung oder graphitisch ausgeschieden vorliegt. Das graphitisch ausgeschiedene Silicium bleibt bei der Rückstandsanalyse als solches erhalten, das im Mischkristall gelöste Silicium geht jedoch in Kieselsäure über. 2. Liegen schon Erfahrungen über die Bestimmung von Blei bzw. Wismut in den neuen Automatenlegierungen vor? — Vortr.: Es gibt schon verschiedene Methoden, doch sind sie noch nicht so durchgeprüft, daß man von allgemein festliegenden Methoden sprechen könnte. Es sind zurzeit Untersuchungen im Gange, dafür Bestimmungsmethoden herauszubringen. — Seith, Stuttgart: Bei der Spektralanalyse von Al-Legierungen sind zwei Punkte noch besonders zu beachten. Erstens sollen die zu untersuchenden Legierungen und die Testlegierungen vom gleichen Legierungstyp sein, d. h. die gleichen Zusätze in möglichst ähnlicher Konzentration besitzen. Man soll also z. B. vermeiden, bei der Bestimmung kleiner Mg-Mengen in Silumin als Testlegierungen solche zu benutzen, die man aus reinem Al und Mg ohne Si-Zusatz erschmolzen hat. Zweitens müssen die Legierungen denselben Gefüezustand haben; am sichersten arbeitet man mit frisch abgeschreckten Legierungen. Bei Hydronalium mit 8—13% Mg z. B. erhielten wir bei frisch erschmolzenen und rasch abgekühlten Testproben einwandfreie Analysengeraden²⁾. Nachdem die Legierungen einige Monate gelagert waren, ergaben sie vollständig wirre Kurven, nach nochmaligem Tempern und Abschrecken verhielten sie sich aber wieder durchaus normal. Wenn diese Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, kann man nach unserer Erfahrung die Fehlergrenze der Analysen wesentlich herabdrücken. — Auf eine weitere Anfrage antwortet Vortr., daß Vanadin nur dann im Aluminium vorkommt, wenn es schon in der Tonerde enthalten ist. Der Fabrikationsprozeß läßt sich bei der Tonerdeherstellung ohne weiteres so leiten, daß die Tonerde praktisch vanadinfrei ist und somit auch das daraus hergestellte Aluminium.

²⁾ Zur Frage der quantitativen Spektralanalyse von Al-Mg-Legierungen. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 342 [1937].

Dozent Dr. habil. J. Goubeau, Clausthal: „Über die Verwendung des Raman-Effektes zur Analyse organischer Gemische“³⁾.

Der Raman-Effekt ermöglicht ganz allgemein den Nachweis von Einzelsubstanzen, daneben aber auch den summarischen Nachweis ganzer Stoffgruppen durch charakteristische Linien, z. B. Olefine durch die Linie der C=C-Bindung, Mercaptane durch die Linie der S—H-Bindung u. a.

Der qualitative Nachweis wird in einfacher Weise durch das Auftreten bestimmter Linien erbracht, wobei ein Gehalt bis zu 1% bei fast allen Substanzen erfassbar ist, bei zahlreichen Stoffen sogar 0,1%. Dies ermöglicht Reinheitsprüfungen vorzunehmen, Stoffe auf bestimmte Verunreinigungen zu prüfen, ganz allgemein organische Gemische zu analysieren. Dabei läßt sich der Raman-Effekt auch noch verwenden, wenn es sich um die Erkennung von o- neben m- und p-Verbindungen und umgekehrt handelt; cis-Verbindung neben trans-Verbindung, Keto- neben Enol-Form, ja sogar Deuteriumverbindungen neben den entsprechenden Wasserstoffverbindungen können nachgewiesen werden.

Zur quantitativen Bestimmung durch Intensitätsmessungen der Raman-Linien wurden bereits Verfahren ausgearbeitet. Einige sind nicht allgemein verwendbar, wie das Verfahren von Lespieau, Bourquel, Wakeman zur Bestimmung von Äthylenverbindungen in Cyclopropanen, bzw. das von Conrad-Billroth, Kohlrausch, Pongratz zur Bestimmung von cis-Dibromäthylen neben trans-Dibromäthylen. Eine allgemein verwendbare Arbeitsweise für binäre Gemische wurde von Dupont, Dulou angegeben durch die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der Linien der beiden Gemischbestandteile in Gemischen bekannter Zusammensetzung und in der unbekannten Probe. Daneben wurden vom Vortr. zwei Verfahren an Kohlenwasserstoffgemischen ausgearbeitet. Das eine benötigt kein Photometer und benutzt als Intensitätsmaß den Schwellenwert der Sichtbarkeit der Linien in Spektren verschiedener Belichtungszeit. Das Verfahren mit Hilfe eines Photometers gestattet die Analyse beliebiger Gemische, indem das Intensitätsverhältnis der Linien der zu bestimmenden Substanz zu Linien einer im bestimmten Verhältnis zugemischten Substanz gemessen wird. Die erreichten Genauigkeiten der einzelnen Verfahren schwanken zwischen 5 und 10% der vorhandenen Menge.

Aussprache:

Vortr.: Zur Bemerkung Mecke, Heidelberg: Bei schwer rein zu erhaltenden Substanzen kann man die Linien von Verunreinigungen dadurch erkennen, daß man die Substanz einem weiter gehenden Reinigungsprozeß unterwirft und feststellt, welche Linien dadurch abgeschwächt werden. — Zur Bemerkung Wulff, München: Da es sich bei den Ölen um Kohlenwasserstoffe mit langer Kette handelt, so ist eine Unterscheidung im Raman-Spektrum nur noch schwer möglich, da sich nach Wood Alkohole mit über 10 C-Atomen im Raman-Spektrum nicht mehr unterscheiden. Eine Unterscheidung nach Olefinen, Aromaten usw. wird möglich sein.

³⁾ Vgl. hierzu Dadié, „Der Raman-Effekt u. seine Anwendungen in der organ. Chemie“, diese Ztschr. **49**, 344 [1936].

II. Fachgebiet Anorganische Chemie.

(Fachgruppe des VDCh.)

Sitzung am 10. Juli 1937.

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Klemm, Danzig.

Priv.-Doz. Dr.-Ing. A. Kutzelnigg und Dr. W. Wagner, Wien: „Über die blauen Jodsorbate einiger Acetate, Benzoate und Hydroxyde, besonders des Kalium- und Rubidiumacetates.“

In Bestätigung einer alten Angabe wird festgestellt, daß Kaliumacetat durch Verreiben mit Jod blau gefärbt wird. Wesentlich ist dabei ein bestimmter, geringer Feuchtigkeitsgrad. Trockener Joddampf färbt braun. Weder Kaliumformiat noch Kaliumpropionat oder Kaliumsalze höherer Fettäuren geben die Blaufärbung, ebenso wenig Natriumacetat, Ammoniumacetat, Kaliumbenzoat und Kaliumthioacetat. Da-

gegen verhalten sich das saure Kaliumacetat und das Rubidiumacetat dem Kaliumacetat ähnlich.

Bläue oder veilchenfarbene Jodsorbate sind noch von folgenden Metallverbindungen bekannt: Strontiumhydroxyd-Oktahydrat, Zirkonhydroxyd, basisches Lanthanacetat und -propionat, Benzoate der seltenen Erden. Neben dem diesen Verbindungen gemeinsamen Sauerstoffgehalt und der Gegenwart von Wasser scheint noch eine bestimmte Größe des Metallions für das Zustandekommen der Blaufärbung wesentlich zu sein. Die Ionenradien (nach Grimm u. Wolff) der in Betracht kommenden Metalle liegen in dem Bereich zwischen 0,79 und 1,04 Å.

Aussprache:

Ehrenberg, Berlin.

Dr. K. A. Jensen, Kopenhagen: „Zur Stereochemie koordinativ vierwertiger Komplexe.“

A. Werner hat im Jahre 1893 die Theorie aufgestellt, daß die koordinativ vierwertigen Platokomplexe plan gebaut sind; als Stütze für diese Theorie wurde angeführt, daß mehrere Platinverbindungen vom Typus $[PtX_2A_2]$ in zwei isomeren Formen auftreten, die sich als cis-trans-isomere Formen auffassen ließen. Gegen diese Theorie sind neuerdings die Einwendungen gemacht worden, daß das Vorkommen von zwei Verbindungen mit derselben empirischen Zusammensetzung sich auch durch Polymerie oder Strukturisomerie erklären läßt, daß in mehreren Fällen mehr als zwei Isomere beschrieben worden sind, und daß es gelungen sein soll, optisch aktive Platokomplexe darzustellen (Reihlens u. Mitarb. 1932 bis 1936). Mit Ausnahme der letzten können diese Einwendungen als beseitigt angesehen werden; da ferner bewiesen ist (s. u.), daß mehrere Platokomplexe plane Konfiguration besitzen, kann den Ergebnissen Reihlens keine allgemeine Bedeutung beigemessen werden, sondern sie sind höchstens für die untersuchten, kompliziert zusammengesetzten Verbindungen gültig. Eine plane Konfiguration haben nach röntgenographischen Untersuchungen die Verbindungen K_2PtCl_4 , $K_2[Pt(C_2O_4S_2)_2]$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ und $[Pt(en)_2]Cl_2$ und nach Dipolmessungen des Verfassers die Verbindungen vom Typus $[PtX_2A_2]$ mit $A = \text{Trialkylphosphin}$, Trialkylarsin , Trialkylstibin . Die Dipolmomente der trans-Formen dieser Verbindungen sind wahrscheinlich 0, jedenfalls nicht größer als etwa 0,5 Debye. Da die Dipolmomente der cis-Verbindungen zu etwa 10 D. gefunden wurden, läßt sich berechnen, daß die trans-Verbindungen höchstens 0,1 Å von der planen Konfiguration abweichen können. Eine plane Konfiguration ist also jetzt für mehrere verschiedene Typen von Platokomplexen bewiesen worden, und es ist deshalb anzunehmen, daß Platokomplexe immer plan sind, u. U. mit ganz speziellen Ausnahmen, in welchen eine plane Konfiguration aus sterischen Gründen nicht möglich ist.

Sowohl durch Röntgenuntersuchungen als durch Dipolmessungen ist eine plane Konfiguration ferner bewiesen für Komplexverbindungen des zweiwertigen Palladiums und Nickels und durch Röntgenuntersuchungen auch für Komplexverbindungen des zweiwertigen Kupfers und Silbers und des dreiwertigen Goldes. Dagegen besitzen koordinativ vierwertige Komplexe des zweiwertigen Zinks, Cadmiums und Quecksilbers und des einwertigen Kupfers und Silbers tetraedrische Konfiguration. Wichtig für das theoretische Verständnis dieser Verhältnisse ist, daß letztere Verbindungen sich von Metallionen mit vollbesetzter d-Schale (10 d-Elektronen) ableiten, während die Komplexe mit planer Konfiguration sich von Metallionen mit 8 oder 9 d-Elektronen ableiten. Die wenigen bisherigen Ergebnisse (Röntgenuntersuchung von $(CH_3)_3PtCl$; Dipolmessung an $[CoCl_4(\text{A}_3\text{P})_2]$) deuten nicht darauf, daß auch Komplexe abgeleitet von Metallionen mit weniger als 8 d-Elektronen plan gebaut sein können.

Doz. Dr. K. Gleu, Jena: „Bisherige Ergebnisse auf dem Gebiet der Ruthen-ammine.¹⁾“

Das Ruthenium bildet stark komplexe Ammine (Durchdringungskomplexe) mit der Koordinationszahl 6. Diese Verbindungen leiten sich ab von der 2- oder 3wertigen Stufe des Zentralatoms.

Von den Ruthen(III)-amminen wurden bisher folgende Typen erhalten:

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$ (Luteosalze)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	trans-Konfiguration
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{+++}$ (Roseosalze)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^+$	Praseosalze
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{++}$ (Hydroxo-pent-ammino-reihe)	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$	cis-Konfiguration
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{++}$ Purpureo-	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$	Violeo-salze
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{++}$ salze	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{C}_2\text{O}_4]^+$	Oxalato-tetr-ammino-salze
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3]$ aus Violeo-chlorid.		Konfiguration noch unentschieden

¹⁾ Vgl. Gleu, Luteo- und Purpureosalze des Rutheniums, diese Ztschr. 48, 712 [1935]; Z. anorg. allg. Chem. 227, 237 [1936]; Sulfito-Ammine des zweiwert. Rutheniums, diese Ztschr. 49, 760 [1936]; Praseosalze des Rutheniums, ebenda 50, 414 [1937].

Ruthen(II)-ammine konnten dargestellt werden in Form von Sulfito-amminen, die nachstehenden Typen entsprechen:

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_3]$	$\left[\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{H}_2\text{O} \\ \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3 \end{array} \right]^{++}$	trans-Konfiguration
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{SO}_3]^{++}$	$\left[\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl} \\ \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_3 \end{array} \right]^+$	Konfiguration noch unentschieden.
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3)_2]^{--}$	$\left[\begin{array}{c} \text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br} \\ \text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_3\text{H})_2 \end{array} \right]^{--}$	

Die bisher erhaltenen Verbindungen der Tetramminoreihe dieser Ruthen(II)-sulfito-ammine besitzen sämtlich die trans-Konfiguration, da sie bei der Oxydation in halogenwasserstoffsaurer Lösung quantitativ in die Praseosalze des 3wertigen Rutheniums übergehen.

Die Ruthen(II)-ammine unterscheiden sich grundlegend von den Ruthen(III)-amminen durch das magnetische Verhalten. Entsprechend der theoretischen Erwartung sind die Ruthen(II)-ammine diamagnetisch, während die Ruthen(III)-ammine Paramagnetismus zeigen. Sämtliche bisher untersuchten Typen von Ruthen(III)-amminen besitzen innerhalb der Meßgenauigkeit ein Molmoment von derselben Größe. Dieses Molmoment hat bei Zimmertemperatur den Wert von rund 2 Bohrschen Magnetonen und nähert sich mit fallender Temperatur immer mehr dem theoretischen Wert von $\sqrt{3} = 1,73 \dots$. Für die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus gilt das Curie-Weißsche Gesetz mit einem A-Wert von -20° bis -25° .

Das Purpureo-Ruthenchlorid diente zu einer Neubestimmung des Atomgewichtes von Ruthenium. Für das aus dem Verhältnis $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 : \text{Ru}$ durch elf Bestimmungen ermittelte Atomgewicht ergab sich im Mittel der Wert: $\text{Ru} = 101,08 \pm 0,05$. Dieser neue Wert von 101,1 (abgerundet) für das Ruthen-Atomgewicht ist über $1/2\%$ kleiner als der bisher gültige Wert von 101,7 und ist in Übereinstimmung mit dem von Aston²⁾ massenspektrographisch bestimmten Wert 101,1.

Prof. Dr. A. Simon, Dresden: „Über das Wesen des Smekal-Raman-Effekts und seine Anwendung in der anorganischen Chemie.“

Vortr. erörtert zuerst die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie in allgemein verständlicher Weise. An Hand von Modellen und durch akustische Beispiele an einem dreisaitigen Instrument werden die Eigenschwingungen von Moleküloszillatoren und ihre Unabhängigkeit von der translatorischen und rotatorischen Bewegung demonstriert. Desgl. wird an Modellen anschaulich gezeigt, daß Ionenbindung im Smekal-Raman-Effekt inaktiv, homöopolare Bindung dagegen aktiv sein muß. Nach kurzem Eingehen auf die Placzekschen Auswahlregeln wird klar gelegt, daß das Raman-Spektrum über die beteiligten schwingenden Massen, ihre Bindeverhältnisse und ihre geometrische Anordnung Aufschluß gibt und deshalb zur Konstitutionserforschung wie auch für analytische Zwecke der Chemie besondere Dienste zu leisten vermag. Vortr. berichtet dann über Untersuchungen an 100%igen Säuren, inwieweit sie Pseudo- oder echte Säuren bilden, besonders werden HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3PO_2 und H_3AsO_4 sowie deren Salze erörtert. Von all diesen stehen die Säuren des Phosphors der Aci-Form am nächsten. Das Monohydrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist weder im festen noch flüssigen Zustand die Konstitution einer Orthosäure auf; während es flüssig eine Pseudoform bildet, lagert es sich im festen Zustand in die Aci-Form um.

Am Problem des H_2O_2 wird die Vielseitigkeit der durch Raman-Spektren zu beantwortenden Fragen beleuchtet. So wird gezeigt, daß H_2O_2 keine Doppelbindung enthält. In alkalischer Lösung erfährt die O—O-Bindung eine Schwächung um etwa 10 cal. Es liegt hier HO_2^- vor, das durch Schwermetallionen leicht radikalbildend entladen wird und so die Zersetzungsfähigkeit des alkalischen H_2O_2 verständlich macht. Das Raman-Spektrum des H_2O_2 gibt keinen Anhaltspunkt für freie Drehbarkeit. Untersuchungen am 100%igen D_2O_2 und DHO_2 gestatten eine völlig sichere Zuordnung der einzelnen Frequenzen. Die spektralen Veränderungen des D_2O_2 gegen

²⁾ F. W. Aston, Nature 127, 233 [1931].

H_2O_2 sind allein durch die Massen bedingt. Beim DHO_2 ergibt sich Additivität der H_2O_2 - und D_2O_2 -Spektren.

Bei Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wird diese als Dipolwirkung erkannt, wobei nicht die Größe, sondern Art und Gestalt des Dipols maßgeblich sind. Die Versuche werden für Dioxan/ H_2O bzw. H_2S und Thioxan/- und Dithian/ H_2S näher erörtert. Dann werden die Ergebnisse über den Aufbau hochpolymerer Substanzen (z. B. Quarz) besprochen. Es wird weiter gezeigt, daß der Smekal-Raman-Effekt sofort zwischen normalen und Durchdringungskomplexen zu unterscheiden gestattet und die Bildung von Zwischenmolekülen ausweist.

Schließlich ist der Smekal-Raman-Effekt ein wichtiges Hilfsmittel für die analytische Chemie und das Erkennen von Gemischen und Zwischenstufen bei Synthesen usw. Mit seiner Hilfe gelingt z. B. der Nachweis von wenig $H_4P_2O_7$ neben viel H_3PO_4 , die mit anderen Methoden infolge rascher Umlagerungen bei der Fällung nicht durchführbar ist.

Aussprache:

Carlsohn, Leipzig: Durch die Untersuchungen der Säuren mit Hilfe des Raman-Effektes werden die Arbeiten von Hantzsch aus den Jahren 1919—1927, welche auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen zur Aufstellung der Hantzschschen Säuretheorie geführt haben, völlig bestätigt. Derartige Untersuchungen spielen auch technisch eine erhebliche Rolle, z. B. auf den Gebieten der Nitrocellulose- und Nitroglycerinfabrikation.

Vorsitzender: Prof. Simon, Dresden.

Prof. Dr. R. Schwarz, Königsberg: „Anorganische Synthesen mit Hilfe der Glimmentladung“.³⁾

Eine größere Anzahl von Arbeiten verschiedener Autoren, die im letzten Jahrzehnt durchgeführt wurden, hat den Beweis erbracht, daß die Glimmentladung in Gasgemischen ein wertvolles Hilfsmittel für anorganische Synthesen sein kann. Der Primärprozeß bei einer solchen Umsetzung beruht in manchen Fällen auf einer Molekülpaltung durch Elektronenstoß und dem damit verknüpften Auftreten von Atomen oder Radikalen. In anderen Fällen wird durch Loslösung eines Elektrons Ionisierung und anschließend Bildung angeregter Moleküle erfolgen.

Mit Hilfe des in der Glimmentladung erzeugten atomaren Wasserstoffs (Wood, 1920, Bonhoeffer, 1924) lassen sich entweder Hydrid-Synthesen durchführen oder durch Reduktionswirkung neuartige Verbindungen darstellen, so z. B. gasförmige Hydride der Nichtmetalle (Paneth) oder salzartige Hydride von Schwermetallen (Pietsch), das Diboran aus Bortrichlorid (Schlesinger) oder Bortribromid (A. Stock), aus Siliciumtetrachlorid das polymere Siliciumhydrid SiH_4 , gechlort niedere und höhere Silane und aller Wahrscheinlichkeit nach das Siliciundichlorid (Schwarz u. Pietsch). Durch Anlagerung von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle außerhalb des Entladungsraumes entsteht nach Geib u. Harteck ein neues isomeres Hydroperoxyd.

Die Aktivierung des Stickstoffs in der Glimmentladung gestattete die Synthese von Hydrazin (Steiner), von Nitriden und Aziden (Tiede, Wattenberg, Moldenhauer).

Durch Arbeiten in Sauerstoffatmosphäre ist eine Anzahl neuer einfacher Oxyde von Nichtmetallen synthetisiert worden, so von Ruff u. Menzel 1933 das Fluoroxyd F_2O_2 , welches nur bei niederer Temperatur beständig ist und oberhalb —60° nach Schumacher u. Frisch in die Komponenten dissoziert. Aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff entsteht in der Glimmentladung nach Schwarz u. Achenbach (1934) das Schwefeltetroxyd SO_4 , das peroxydische Struktur besitzt. Nach denselben Autoren soll aus Stickstoffdioxyd und Sauerstoff das schon von Schumacher u. Sprenger durch spektroskopische Untersuchungen nachgewiesene Stickstofftrioxyd NO_3 entstehen. In einer Arbeit von A. Klemenc (1937) wird die Entstehung dieses Oxyds allerdings bestritten. Bromdampf und Sauerstoff bilden, der Einwirkung der Glimmentladung bei —190° ausgesetzt, ein neues Oxyd des Broms der Formel

³⁾ Ein ausführlicher, über den Rahmen dieses Vortrags hinausgehender Aufsatz über „Elektrische Entladungen als Hilfsmittel zur chemischen Synthese“ von P. W. Schenk s. diese Ztschr. 50, 535 [1937].

BrO_2 (Schwarz u. Schmeißer). Dieses Oxyd ist hellgelb gefärbt und bis zu einer Temperatur von 0° beständig. Oberhalb dieser Temperatur dissoziert es in die Komponenten, es kann unter besonderen Bedingungen aber auch eine kompliziertere Zersetzung unter Disproportionierung erleiden, wobei anscheinend neue noch unbekannte Oxyde des Broms gebildet werden.

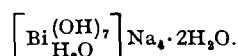
Doz. Dr. habil. P. W. Schenk, Königsberg: „Über Schwefelmonoxyd“.⁴⁾

Mit Hilfe einer gegenüber der früheren verbesserten Apparatur wird Schwefelmonoxyd durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf ein Gemisch von Schwefeldampf und Schwefeldioxyd dargestellt. Die Apparatur erlaubt die quantitative Analyse und Syntliese von Schwefelmonoxyd. Dabei wurde festgestellt, daß der bei der Zersetzung des Schwefelmonoxys nach der Bruttogleichung $2 SO = S + SO_2$ hinterbleibende Schwefel noch Sauerstoff in wechselnden Mengen bis etwa $S : O = 2 : 1$ enthält. Daraus folgt, daß die früheren Konzentrationsbestimmungen, die hierauf keine Rücksicht nahmen, um einen kleinen Betrag zu hoch sind. Erst die neue Apparatur lieferte wirklich reines Schwefelmonoxyd mit einem Verhältnis $S : O = 1 : 1$, wie die quantitative Synthese zeigte. Mit Hilfe von Druck-, Volumen- und Gewichtsbestimmungen wurden Molekulargewichte des SO ermittelt, die zeigten, daß SO im Gaszustand etwa proportional seinem Partialdruck assoziiert ist. Weiter ergab sich, daß es nicht möglich ist, SO bei einem höheren Partialdruck als etwa höchstens 1 mm zu erhalten. Bei dieser Druckgrenze setzt ein außergewöhnlich rascher Zerfall ein, so daß spontan Nebelbildung von Schwefel eintritt. Der in dem hinterbleibenden Zersetzungsschwefel enthaltene Sauerstoff wird beim Erwärmen in Form von Schwefelmonoxyd abgegeben, wodurch eine bequeme Form zur Aufbewahrung und Gewinnung von SO gegeben wird. Weiterhin konnte Schwefelmonoxyd mit Cl_2 und Br_2 zu den entsprechenden Thionylverbindungen umgesetzt werden. Es entsteht ein Gemisch von Schwefelchloriden bzw. Bromiden, Thionylhalogeniden und SO_2 . Der erste Nachweis der Bildung der Thionylverbindungen erfolgte durch Überleiten über heißes Silber bzw. thermische Zersetzung mit Hilfe der bandenspektroskopischen Methode. Im Falle des Thionylchlorids wurde dieses dann durch sorgfältiges Fraktionieren im Vakuum abgetrennt und durch Dampfdruck bei 20°, Schmelzpunkt, Hydrolyse und quantitative Bestimmung seiner Komponenten nachgewiesen.

Vorsitzender: Prof. W. Jander, Frankfurt (Main).

Prof. Dr. R. Scholder u. Dr. G. Denk, Karlsruhe: „Über das System $Bi_2O_3/Na_2O/H_2O$ “ (vorgetragen von G. Denk).

In der älteren Literatur finden sich mehrfach Angaben, daß Bi_2O_3 bzw. $Bi(OH)_3$ in Laugen löslicher ist als in Wasser, also schwach amphoteric ist⁵⁾. Die Auflösung in Laugen ist wahrscheinlich durch Bildung von Hydroxosalzen zu erklären, derartige Verbindungen können u. U. in kristalliner Form isoliert werden. Bei 20° und 100° wurden systematische Versuchsreihen durchgeführt. Bei 100° gelang es, in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration reines Tetra- und Tri-Natrium-Hydroxo-Bismutit darzustellen. Aus 23—20,5 n-Lauge erhält man

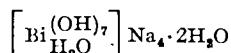


Genau denselben Typus fanden Scholder u. Mitarb. beim dreiwertigen Chrom, Eisen und neuerdings (noch nicht veröffentlicht) beim Aluminium. Bei 20,5—19 n kristallisiert $[Bi(OH)_4]Na_4 \cdot 1H_2O$, unter 19 n Bi_2O_3 . Die Isotherme bei 20° ergab wiederum als Bodenkörper Tetra- und Tri-Natrium-Bismutit und Bi_2O_3 , außerdem aber in einem sehr schmalen Konzentrationsbereich zwischen Tri-Natrium-Salz und Bi_2O_3 Mono-Natrium-Bismutit, $[Bi(OH)_4]Na$.

⁴⁾ Vgl. Schenk, diese Ztschr. 46, 390 [1933]; vgl. a. Cordes, Über das Spektrum des zweiatomigen Schwefels, ebenda 50, 413 [1937].

⁵⁾ Moeser, Z. anorg. allg. Chem. 61, 384 [1909].

Gleichzeitig mit der Festlegung der Bodenkörper wurde auch die Löslichkeitskurve von Bi_2O_3 in Abhängigkeit von der Laugenkonzentration bei 100° aufgenommen. Die Kurve setzt sich aus drei Ästen zusammen: im ersten Teil steigt die Kurve mit der Laugenkonzentration an (bis $19,5 \text{ n}$); Bodenkörper ist hier Bi_2O_4 . Im zweiten Teil tritt als Bodenkörper $[\text{Bi}(\text{OH})_6]\text{Na}_3$ auf, die Kurve fällt, geht durch ein Minimum und steigt wieder an (Normalität $19,5-21,5$). Im dritten stark abfallenden Teil ($21,5-24 \text{ n}$) ist



Bodenkörper. Der Wiederanstieg der Kurve in ihrem zweiten Teil ist bedingt durch eine Gleichgewichtsverschiebung von Tri- nach Tetra-Natrium-Bismutit. — Reines Bi_2O_3 in gut kristallisierter Form erhält man, wenn man starke Lauge bei 100° längere Zeit mit überschüssigem Wismutnitrat röhrt. Es wurde festgestellt, daß auch Halogeno-Hydroxo-Bismutite existieren.

Aussprache:

Jensen, Kopenhagen: Die hier als koordinativ 8wertig formulierten Verbindungen können auch als koordinativ 6wertig formuliert werden, wenn man sie als Pentahydroxo-oxo-Verbindungen auffaßt, was in Übereinstimmung mit ihrer Bildung aus den Hexahydroxo-Verbindungen ist, z. B.: $[\text{Bi}(\text{OH})_6]^{3-} - \text{H}^+ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{Bi}(\text{OH})_5 \\ | \\ \text{O} \end{array} \right]^{4-}$. Daß die Verbindungen Wasser enthalten, das besonders schwierig abgegeben wird, berechtigt nicht dazu, diese Ionen als $\left[\begin{array}{c} \text{Bi}(\text{OH})_7 \\ | \\ \text{OH}_2 \end{array} \right]^{4-}$ zu formulieren.

Prof. Dr. A. Schleede, B. Meppen u. K.-H. Rattay, Berlin: „Zur Kenntnis der Glühphosphate.“

Die sog. Glüh- oder Sinterphosphate werden als Nebenprodukt der Eisenfabrikation (Thomasschlacke) oder aus den Rohphosphaten (Apatiten) unter Zusatz von Natriumcarbonat und Kieselsäure (Rhenaniaphosphat) oder unter Zusatz von Kalk und Kieselsäure gewonnen. Die Bewertung der Phosphatdüngemittel erfolgt nach ihrer Auflösegeschwindigkeit unter den im Ackerboden vorliegenden Bedingungen, die im Laboratorium durch die Citronensäurelöslichkeit nach Wagner bzw. die Citratlöslichkeit nach Petermann nachgeahmt werden. Dementsprechend findet sich in der Literatur eine sehr große Zahl von Untersuchungen, die sich mit den Glühphosphaten und ihrer Verbesserung befassen, und es wurden über das Wesen der verschiedenartigen Glühphosphate die verschiedensten Arbeitshypothesen aufgestellt.

Durch die Untersuchung des Vortr. hat sich nun herausgestellt, daß eine maximale Citronensäure- und Citratlöslichkeit immer dann auftritt, wenn ein bestimmter kristalliner Körper vorliegt, und zwar unabhängig davon, ob es sich um einen Natriumcarbonat-Kieselsäure- oder um einen Kalk-Kieselsäure-Aufschluß handelt. Diese Feststellung erscheint bei der Verschiedenartigkeit der Komponenten zunächst überraschend. Sie führt daher, daß sich nach ihrer Raumbeanspruchung PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} , Na^+ und Ca^{2+} im Gitter zu ersetzen ver-

mögen, so daß sich auch ohne Na^+ , nur mit Ca^{2+} , das gleiche Gitter zu bilden vermag wie bei dem im Rhenaniaphosphat auftretenden Calciumnatriumphosphat.

Prof. Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Die Bildungswärme von Bromwasserstoff.“ (Unangemeldeter Vortrag.)

Die Parallelität von Stabilität und Bildungswärme der vier Halogenwasserstoffsäuren war die stärkste Stütze der Thomsen-Berthelotschen Anschaugung, daß die Bildungswärme ein Maß für die Affinität wäre; bekanntlich hat Nernst den wahren Kern der Sache später herausgeschält.

Merkwürdigerweise waren aber die Bildungswärmen der vier Säuren gar nicht genau bekannt: für (HI) nahm man $+36$ statt $+63$ kcal an, für (HCl) stehen sich noch jetzt zwei um 7% verschiedene Zahlen ($+21,89$ und $22,06$ kcal) gegenüber, für (HJ) haben erst vor kurzem Günther und Wekua eine sichere Zahl bestimmt (nach meiner Umrechnung $-6,24$ kcal); für (HBr) liegen im Grunde nur sehr indirekte Messungen von Thomsen vor, deren Ergebnis je nach Wertung und Benutzung verschiedener Hilfszahlen zwischen $+8,65$ und $8,25$ kcal schwankt. Rechnet man die Zahlen auf gasförmiges Halogen um, so fällt der Wert für (HBr) aus der Kurve Bildungswärme-Ordnungszahl erheblich heraus, man sollte für flüssiges Brom etwa $+6,3$ kcal erwarten.

Eine direktere Nachmessung war also geboten. Die Bildungswärme aus Wasserstoff und Bromdampf an einem auf 400° erhitzten Platinkatalysator in einem Calorimeter von Zimmertemperatur zu bestimmen, wie in der Aussprache vorgeschlagen wurde, erscheint mir technisch sehr schwierig.

Ich ging mit Fr. Erika Börger so vor, daß wir in einer $\frac{1}{4}$ HBr-Lösung etwas Chlor einleiteten, so daß 1HCl , aq auf 50 bis 70 HBr, aq entstand, und ferner Brom in der entstehenden gemischten HBr, HCl-Lösung lösten. Die Messung geschah bei etwa 19° mit 25 Thermoelementen ($1 \text{ mm} \text{ Ausschlag} = 0,056 \text{ cal}$). Die Lösungswärme von (HBr) und die Bildungswärme von (HCl) war früher in unserem Institut genau gemessen worden. Gesamtunsicherheit etwa 4% . Unbekannt war nur die Lösungswärme von (HCl) in der gemischten Säurelösung, deren Bestimmung thermisch einfach, analytisch sehr schwierig war, da es keine genaue Methode gibt, kleine Mengen Cl^- neben einem großen Überschuß von Br^- genau zu bestimmen. Mit unseren unvollkommenen Analysenmethoden kamen wir zu etwa $16,85 \pm 0,15$ kcal, während sich die differentiale Lösungswärme von (HCl) in einer — der HBr-Lösung ganz ähnlichen — $\frac{1}{4}$ HCl-Lösung zu $+17,65 \pm 0,03$ kcal berechnet. Mit der gemessenen Lösungswärme wird die Bildungswärme von (HBr) $+6,46 \pm 1,5\%$, mit der für die HCl-Lösung berechneten $+7,26 \pm 0,6\%$.

Beide Zahlen sind merklich kleiner als die bisher angenommenen Werte und fallen besser in die Kurve Bildungswärme-Ordnungszahl hinein, am besten der experimentell bestimmte Wert. — Zum Schluß bat Vortr. um analytische Ratschläge und betonte wieder, daß genaue Analyse bei exakten thermochemischen Messungen ebenso wichtig ist wie sauberes physikalisches Arbeiten. — In der lebhaften Aussprache wurden verschiedene analytische Vorschläge gemacht, so daß der Zweck des eingeschobenen Vortrages erreicht war.

III. Fachgebiet Physikalische Chemie.

(Deutsche Bunsen-Gesellschaft.)

Sitzung am 8. Juli 1937.

Vorsitzender: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. R. Schenck, Marburg.

Prof. Dr. G.-M. Schwab, München: „Die Chromatographie als neues Hilfsmittel der analytischen Chemie¹⁾.“

Beim Durchlaufen organischer Lösungen durch eine Säule eines Adsorptionsmittels entstehen Zonen der Einzelkomponenten, die beim Durchwaschen mit verschiedener Geschwindigkeit wandern und sich völlig trennen. Bei anorganischen Ionenlösungen dagegen bleiben die Zonen aneinander an-

¹⁾ Vgl. Schwab u. Jockers, „Anorgan. Chromatographie I.“, diese Ztschr. 50, 546 [1937]. II. Teil erscheint demnächst ebenda.

schließend am oberen Säulenende hängen, wenn sie sich völlig entwickelt haben. Diese Verhältnisse können durch einfache Ansätze verstanden werden.

Die anorganische Analyse durch Chromatographie ist ohne weiteres möglich, da die Metallionen sich auf Al_2O_3 in einer eindeutigen Reihe anordnen. Die Reihe kann durch Komplexbildung umgestellt werden, was neue analytische Möglichkeiten schafft.

Besondere Versuche zeigen, daß der Grundvorgang eine permutoide Verdrängung schwach absorbierbarer Kationen aus dem Adsorbens ist. Diese Tatsache erklärt viele Besonderheiten, u. a. das Aneinanderhängen der Zonen.

Die Methode läßt sich mikrochemisch und quantitativ ausbauen. Die Theorie läßt erwarten, daß auch eine Trennung