

## Fünzig Jahre Chemie des Fluors

### Zur Erinnerung an seine Isolierung durch Henri Moissan\*)

Von Dr. ERICH EINECKE

Chemisches Institut der Universität Kiel

Eingeg. 23. November 1936 \*\*)

Inhalt: Geschichtliches. — Vorkommen. — Darstellung. — Physikalische Eigenschaften. — Chemisches Verhalten. — Verbindungen. — Analytisches Verhalten. — Eigenarten der Fluorchemie. — Literatur.

#### 1. Geschichtliches.

Das in der Natur am weitesten verbreitete Mineral des Fluors, der Flußspat, war vermutlich schon *Basilius Valentinus* gegen Ende des 15. Jahrhunderts bekannt. Auch *G. Agricola* erwähnt ihn 1558. Ein Gemisch mit Vitriolöl diente dem Nürnberger Künstler *Schwanhardt* 1670 zu Ätzezeichnungen auf Glas. Wahrscheinlich ist dieses Verfahren aber schon früher geübt worden. Die gasförmige Natur des gläserstörenden Agens erkannte erst der große Brandenburger Chemiker *Marggraf* bei der Destillation der ätzenden Mischung, die eine „flüchtige Erde“ lieferte. *Scheele* definierte 1771 den Flußspat richtig als eine mit einer eigenen Säure verbundene Kalkerde. Auch *Priestley* beschäftigte sich mit der flüchtigen Verbindung, fand aber nichts wesentlich Neues mehr. Die *Scheelesche* „Flußspatsäure“, von *Lavoisier* „acide fluorique“ genannt, erwies sich erst viel

später als ein Gemisch verschiedener Verbindungen. Die Darstellung der wässrigen Lösung des reinen Fluorwasserstoffs, der in Analogie zur Salzsäure noch fälschlich als eine Sauerstoffverbindung eines unentdeckten Radikals galt, gelang, wenn auch nicht bewußt, erstmalig *Gay-Lussac* und *Thénard* durch Destillation von Flußspat mit Schwefelsäure aus Silber- und Bleiretorten. Sie studierten die Wirkungen der neuen Verbindung auf die Kieselsäure und deren Salze, die sie auch richtig zu deuten wußten. Nachdem *Davy* 1810 die elementare Natur des Chlors erkannt hatte, sprach *Ampère* in einem Briefe an ihn die Vermutung aus, die Flußsäure sei eine Wasserstoffverbindung des hypothetischen Elementes „fluorine“, für das er wegen der heftigen Wirkung jener auf die Haut auch den Namen „phthore“ (φθορειν = zerstören) vorschlug.

Zahlreiche vergebliche Versuche folgen nun zur Isolierung des offenbar äußerst reaktionsfähigen Halogens, an dessen Existenz man nicht mehr zweifelt. Besonders erwähnenswert sind die Elektrolysen der Flußsäure, u. a. von *Davy* 1816, sowie der Schmelze von Fluoriden, die erstlich *Faraday* durchführte. Da aber niemals unter Wasserausschluß gearbeitet worden war, wurde das Element nicht erhalten. Umsonst waren begreiflicherweise auch alle Bemühungen, es durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod auf Fluoride, durch deren Oxydation oder thermische Zersetzung zu isolieren. Die Darstellung des freien Fluors war *Moissan* vorbehalten, der durch Kaliumfluorid leitend gemachten Fluorwasserstoff 1886 in einer Platinapparatur elektrolytisch in die Elemente zerlegte.

#### 2. Vorkommen.

Der Anteil des Fluors an der Erdrinde beträgt nur 0,08%, etwas mehr als der des Chlors. Elementar findet es sich nur in einigen Flußspaten (z. B. dem Wölsendorfer Fluorit in der Oberpfalz), die von kolloidem Calcium verschiedenartig gefärbt sind. Hervorgerufen wurden diese Änderungen im Mineral durch die Einwirkung des begleitenden radioaktiven Urans. Fluor kommt sonst nur chemisch gebunden in einfachen und komplexen Fluoriden vor, am meisten in Deutschland (Südharz), England und den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Es ist ein charakteristischer Bestandteil aller Eruptivgesteine. Außer dem Flußspat ist das nächstwichtigste Mineral der Kryolith, der in verschiedenen Zusammensetzungen in Pegmatiten und pneumatolytischen Bildungen z. T. in bedeutenden Lagerstätten auftritt; besonders bekannt und wichtig ist die von Ivigtut am Arsukfjord in Grönland. Interessant ist die weite Verbreitung des Fluors im Apatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$ , der in fast allen kristallinen Urgesteinen, wie Gneis und Granit, z. B. bei Oslo in Norwegen, angetroffen wird. — Fluor ist ferner in sehr kleinen Konzentrationen im Meerwasser enthalten. — Da das Halogen von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen wird, ist es auch stets in tierischen Organismen nachzuweisen.

\*) *Henri Moissan* wurde am 28. September 1852 als Sohn eines unteren Eisenbahnbeamten in Paris geboren. Er wuchs in den bescheidensten Verhältnissen auf; mußte doch gar die Mutter, der größten Sorge um den einfachen Hausstand zu steuern, für den Lebensunterhalt mitarbeiten. Seine erste Berührung mit der Chemie erfuhr *Henri* als Lehrling einer Apotheke, nachdem er die Schule vorzeitig verlassen hatte. So wurde es ihm aber trotzdem möglich zu studieren. Als Zwanzigjähriger bezog er die Universität seiner Heimatstadt. In dem von *Frémy* geleiteten Laboratorium wurde er in die Wissenschaft eingeweiht, zu deren späteren Führer er selbst berufen war. 1877 erlangte *Moissan* die Würde eines Licencié und promovierte 1880 zum Docteur ès Sciences physiques. Der junge Gelehrte wirkte an verschiedenen Instituten. — Dem ungestümen Forscher blieben experimentelle Enttäuschungen, aber auch persönliche nicht erspart. Auf Drängen eines Präparators „fällt dieser *Moissan*, der . . . ja nur alle Platingefäße ruiniert und doch nichts leistet“ in *Debrays* Ungnade, dessen Förderung er sich lange erfreut hatte. Allein die Reue folgte alsbald. Am 26. Juni 1886 gelang *Moissan* in *Friedels* Hörsaal, in dem er Zuflucht gefunden hatte, die Darstellung des Fluors. 1887 wird der gefeierte Entdecker des reaktionsfähigsten Elementes zum planmäßigen Professor ernannt. Mehr als zehn Jahre mußte er nun allerdings an der Ecole supérieure de Pharmacie die Toxikologie vertreten, bis endlich 1899 ein Lehrstuhl der anorganischen Chemie (Mineralchemie) für ihn frei wurde. Seine Verdienste um die Chemie des Fluors ehrt die Académie des Sciences de l'Institut de France mit dem La-Caze-Preis und ernannte ihn 1891 zu ihrem Mitglied. — Viele andere bahnbrechende Arbeiten, insbes. die Erfolge mit dem elektrischen Ofen — erwähnt sei nur der aufsehenerregende Versuch, künstliche Diamanten zu erhalten — trugen *Moissan* weitere hohe Auszeichnungen ein. Sein Genie war mit einem außergewöhnlichen Fleiß gepaart; mehr als 300 Veröffentlichungen legen ein beredtes Zeugnis dessen ab, was dieser schaffensfrohe und willensstarke Mann zu leisten vermocht. 1900 als Kommandeur der Ehrenlegion an die berühmte Sorbonne berufen, durfte er 1906 den Nobel-Preis entgegennehmen, den ihm die Kungliga Svenska Vetenskaps Akademi in Stockholm zuerkannt hatte, kurz vor seinem frühzeitigen Tode am 20. Februar 1908.

Schrifttum zur historischen Einleitung: *A. Chauveau*, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **145**, 961 [1907]. — *A. Stock*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 5099 [1907]. — *A. Gutbier*: Zur Erinnerung an *Henri Moissan*, Erlangen 1908. — La Grande Encyclopédie, Paris. — *F. W. Küster*, Chemiker-Ztg. **80**, 1219 [1906]. — *A. Stock*, ebenda **81**, 311 [1907]. — *E. Wedekind*, diese Ztschr. **20**, 515 [1907].

\*\*) Anmerkung der Redaktion: Durch mehrfache Umarbeitung der Literaturnachweise hat sich das Erscheinen dieses Beitrages verzögert.

## 3. Darstellung.

Die Darstellung des Fluors ist auf verschiedenen Wegen versucht worden. Rein chemische Verfahren gründen sich auf die thermische Zersetzung der einfachen und komplexen Fluoride der höchsten Wertigkeitsstufen des Bleis, Cers und Kobalts [A (7, 8), B (1)]. Die Schwierigkeiten liegen vor allem in der Wahl des Gefäßmaterials, das dem Angriff des Fluors bei höheren Temperaturen widerstehen muß. Ein solches fand *Ruff* in der nach Zugabe von Stärkekleister verformbaren Mischung von 3 Tl. Lithiumfluorid und 7 Tl. Kryolith, die bis zum Sintern gebrannt wurde<sup>1)</sup>. — Besondere Beachtung verdient das unlängst darstellbare Silberdifluorid, das die Abspaltung von reinstem Fluor schon durch mäßiges Erwärmen gestattet; der Zersetzungsdruck beträgt bei  $\sim 450^\circ$  schon 1 at [B (2)].

Für die Erzeugung größerer Mengen Fluor kommt nach wie vor ausschließlich die Elektrolyse von stark gekühltem, wasserfreiem Fluorwasserstoff oder

<sup>1)</sup> Nach neueren Erfahrungen sollen auch Gefäße aus Sinterkorund bis  $700^\circ$  gegen Fluor beständig sein und solche aus Flußspat ersetzen können; vgl. *O. Hannebohn u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem.* **229**, 337 [1936].

der Schmelzen von Alkalihydrofluoriden in Betracht [B (3—8)]. Die experimentellen Anordnungen erfordern mannigfache Wandlungen im Laufe der technischen Entwicklung. An Stelle der von *Moissan* anfangs benutzten kostbaren Gefäße aus Platin dienen heute ausschließlich solche aus Kupfer als Kathoden und Stäbe von Graphit oder Nickel als Anoden. Die Rekombination von Wasserstoff und Fluor, die explosionsartig vor sich gehen würde, verhindern kupferne Diaphragmen. Verschlüsse werden mit Flußspatstopfen und Verschraubungen unter Verwendung von Blei und Kupfer hergestellt. Der von *Ruff* verbesserte *Moissan*-sche Elektrolyseur ist neuerdings durch den mit geschmolzenem Kaliumhydrofluorid beschickten *Simons*-schen Fluorgenerator abgelöst worden, der bei einer von  $220\text{--}300^\circ$  steigenden Temperatur mit einer Spannung von nur 10 V und Strömen von 10—15 A in ununterbrochener Tagesarbeit 4 l Fluor je Stunde liefert. Diese Leistung ist ungefähr dreimal so groß wie die des ersteren und die Betriebshaltung wegen des Wegfalles der kostspieligen Kühlung und des horrenden Verschleißes der teuren Platinanode —  $\frac{2}{3}$  der Elektrizität dienen zur Bildung von  $\text{PtF}_4$ , während nur höchstens  $\frac{1}{3}$  auf die Fluorentwicklung entfällt —

Tabelle 1. Binäre Fluoride. Erweiterte und revidierte Tabelle von *O. Ruff*.

Gruppe I			Gruppe II (84)			Gruppe III			Gruppe IV		
Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad
$\text{HF}$ (75, 87, 108c) ....	—	—	$\text{BeF}_2$ .....	—	$\sim 800$	$\text{BF}_3$ (69, 78, 89, 98) ....	—	—	$\text{CF}_4$ (83, 85, 99, 104, 116)	—128	—183,6
$\text{DF}$ (73) ...	18,6 <sup>1)</sup>	—	$\text{MgF}_2$ .....	2260	1250	$\text{AlF}_3$ .....	1260 (subl.)	>1260	$\text{C}_2\text{F}_6$ (99) ...	—78	—
$\text{LiF}$ .....	1676	870	$\text{CaF}_2$ .....	2500	1398	$\text{ScF}_3$ .....	—	—	$\text{C}_2\text{F}_4$ (99) ...	—76	—
$\text{NaF}$ .....	1695	1040	$\text{SrF}_2$ .....	2490	1190	$\text{YF}_3$ .....	—	—	$(\text{CF})_x$ .....	zersetzl.	—
$\text{KF}$ .....	1505	885	$\text{BaF}_2$ .....	2260	1280	$\text{LaF}_3$ .....	—	—	$\text{SiF}_4$ (78, 94, 112, 116) ..	—90	—77
$\text{RbF}$ .....	1410	833	$\text{ZnF}_2$ .....	1500	872	$\text{GaF}_3$ .....	$\sim 950$	>1000	$\text{Si}_2\text{F}_6$ (112) ..	—19 (subl.)	—18,5 (780 mm)
$\text{CsF}$ .....	1250	715	$\text{CdF}_2$ .....	1750	1100	$\text{InF}_3$ .....	>1200	1170	$\text{TiF}_4$ .....	284	—
$\text{CuF}_2$ .....	Rotglut	—	$\text{HgF}_2$ .....	$\sim 650$	645	$\text{TlF}$ .....	—	—	$\text{TiF}_3$ .....	—	—
$\text{CuF}$ .....	—	$\sim 908$	$\text{HgF}$ .....	zersetzl.	570	$\text{TlF}_3$ .....	—	550	$\text{ZrF}_4$ (82) ...	Rotglut	—
$\text{Ag}_2\text{F}$ .....	—	zersetzl.							$\text{CeF}_4$ (1) ...	—	zersetzl.
$\text{AgF}$ (36) ..	$\sim 1150$	435							$\text{CeF}_3$ .....	—	1324
$\text{AgF}_2$ (2) ..	zersetzl.	—							$\text{ThF}_4$ .....	>1000	>900
$\text{AuF}_2$ .....	zersetzl.	—							$\text{GeF}_4$ (78) ..	—35 (subl.)	—15
									$\text{SnF}_4$ .....	705	—
									$\text{PbF}_4$ .....	—	—
									$\text{PbF}_2$ .....	1290	855
Gruppe V			Gruppe VI			Gruppe VII			Gruppe VIII (93)		
Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad
$\text{NF}_3$ .....	$\sim 125$	—	$\text{O}_2\text{F}_2$ (66, 80)	—57	—160	$\text{F}_2$ .....	—187	—233	$\text{FeF}_3$ (76) ...	>1000	—
$\text{NF}_2$ .....	—	—	$\text{OF}_2$ (72, 81, 86, 100, 108, 110, 115) ..	—145	—224	$\text{ClF}$ (95, 107, 108c) .....	—100	—156	$\text{FeF}_2$ .....	>1000	—
$\text{PF}_5$ (88) ..	—75	—83	$\text{S}_2\text{F}_2$ (114) ..	—38	—121	$\text{ClF}_3$ (106) ..	12,1	—82,6	$\text{NiF}_3$ .....	—	—
$\text{PF}_3$ .....	—95	—160	$\text{SF}_2$ (114) ..	$\sim 35$	—	$\text{BrF}$ (96) ...	20	—33	$\text{NiF}_2$ .....	Rotglut	—
$\text{AsF}_3$ (98) ..	—53	—80	$\text{SF}_4$ (77, 114)	—40	—124	$\text{BrF}_3$ (47, 98)	127	8,8	$\text{CoF}_3$ .....	—	zersetzl.
$\text{AsF}_5$ .....	63	—8,5	$\text{SeF}_4$ (91) ...	$\sim 95$	—70	$\text{BrF}_5$ .....	40,5	—61,3	$\text{OsF}_3$ .....	47	34
$\text{SbF}_3$ .....	376	292	$\text{SF}_6$ (83, 111, 114, 117) ..	—64	—51	$\text{JF}_5$ .....	97	8,5	$\text{OsF}_4$ .....	$\sim 203$	>50
$\text{SbF}_5$ .....	150	6	$\text{TeF}_4$ .....	—	—	$\text{JF}_3$ (105) ..	5,5	4,5	$\text{OsF}_5$ .....	—	—
$\text{BiF}_3$ .....	—	—	$\text{SeF}_6$ .....	—	—	$\text{MnF}_3$ .....	zersetzl.	zersetzl.	$\text{IrF}_6$ (101) ..	53	44,4
$\text{VF}_3$ .....	111	>200	$\text{TeF}_6$ .....	—	—	$\text{MnF}_2$ .....	—	856	$\text{PtF}_4$ .....	zersetzl.	Rotglut
$\text{VF}_4$ .....	—	>325 zers.	$\text{CrF}_3$ .....	>1100	>1000	$\text{ReF}_4$ (103) ..	—	124,5	$\text{RuF}_4$ .....	270	101
$\text{VF}_5$ .....	helle Rotgl	>800	$\text{CrF}_2$ .....	>1200	$\sim 1100$	$\text{ReF}_5$ (103) ..	47,6	18,8	$\text{RhF}_3$ .....	1600	—
$\text{NbF}_5$ .....	218	73	$\text{MoF}_6$ (94) ..	35	17				$\text{PdF}_3$ .....	zersetzl.	—
$\text{TaF}_5$ .....	229	97	$\text{WF}_6$ (94) ...	19	3						
			$\text{UF}_6$ .....	56	69						
			$\text{UF}_4$ .....	—	—						

<sup>1)</sup> Vom Verf. berechnet nach der Dampfdruckformel (73)  $\lg p_{\text{DF}} = 6,2026 - 1261,16/T$ .

Die Literaturhinweise gehören ausnahmslos zu dem Abschnitt B (Einzelabhandlungen).

unvergleichlich billiger. Besondere Beachtung verdient auch der Fluorerzeuger von *Fredenhagen* [B (4)], der eine mehr als 90%ige Elektrizitätsausbeute gestattet<sup>2)</sup>.

#### 4. Physikalische Eigenschaften.

Das Fluor ist ein anscheinend farbloses Gas; nur in dicken Schichten wird seine hellgelbe Färbung sichtbar. Als Flüssigkeit ist das Halogen blaßgelb. Es wirkt stechend auf die Lunge. Der Geruch erinnert an unterchlorige Säure. Der Siedepunkt beträgt  $-187^{\circ}$  [B (13)], der Schmelzpunkt  $-223^{\circ}$ . Die Gasdichte entspricht der Formel  $F_2$ . Das flüssige Element ist spezifisch etwas schwerer als Wasser. Es ist mit flüssigem Sauerstoff und Stickstoff in jedem Verhältnis mischbar. Die Ordnungszahl ist 9, das Atomgewicht 19 [B (9–12)]. Beständige Isotope<sup>3)</sup> sind nicht bekannt, so daß Fluor ebenso wie Jod als Reinelement gilt, während Chlor und Brom aus je zwei Isotopen bestehen. Fluor ist ebenso wie die anderen Halogene diamagnetisch. Es ist das elektronegativste aller Elemente und nimmt daher in der Reihe der Halogene und Pseudohalogene den ersten Platz ein.



Die elektrolytischen Normalpotentiale [B (14)] der ersteren betragen

Halogen	F	Cl	Br	J
Volt	1,9	1,4	1,1	0,6

Ionenbeweglichkeit und Wanderungsgeschwindigkeit bleiben wegen der stärkeren Hydratation hinter den entsprechenden Werten der anderen Halogene weit zurück. Die ausgesprochene Hydrophilie des Fluorions findet ihren Ausdruck in der erstaunlich großen Lösungswärme von 129 cal/g-Ion. Bei unendlicher Verdünnung werden 16 Molekeln  $H_2O$  gebunden, davon 6 als Hydrat. — Weitere physikalische Untersuchungen über das Fluor in [B (15–18, 27, 129)].

#### 5. Chemisches Verhalten.

Fluor vermag nach den bisherigen Erkenntnissen ausschließlich eine negative Valenz zu betätigen, während es elektropositiv, wie die anderen Halogene, nicht zu fungieren fähig ist. Das merkwürdige chemische Verhalten ist vielleicht aus dem Zusammenwirken der starken negativen Elektroaffinität und der ausgeprägten Atomaffinität zu deuten. Es ähnelt darin in vieler Hinsicht dem Sauerstoff, den es auch zu ersetzen vermag. Mit elektropositiven Elementen geht Fluor heteropolare Verbindungen ein, indem es durch Aufnahme eines Elektrons eine gesättigte Achterschale bildet und dadurch edelgasähnlich wird. — Das äußerst aggressive Halogen reagiert mit fast

<sup>2)</sup> Vgl. auch *Bodenstein*, *Jockusch* u. *Krekeler*, „Ein Elektrolyseur zur Herstellung von Fluor“, *Chem. Fabrik* 8, 283 [1935].

<sup>3)</sup> Beim Bombardement von Stickstoff mit  $\alpha$ -Strahlen kann ein Fluorisotop der Masse 18 mit der Lebensdauer  $10^{-10}$  s entstehen. (*Kirsch*.)

allen Elementen, sogar Bor, Kohlenstoff und Silicium, bei gewöhnlichen oder höheren Temperaturen, meist unter Feuererscheinung, z. T. noch energischer. Besonders heftig erfolgt die Vereinigung mit Wasserstoff, der sogar in flüssiger Form mit festem Fluor bei  $-253^{\circ}$  reagiert. Chlor, Sauerstoff und Stickstoff sind resistenter, Kupfer und Silber bedecken sich mit schützenden Fluoridschichten und werden wie Gold und Platin erst bei Dunkelrotglut angegriffen. Die Edelgase widerstehen jeder Einwirkung. Wie die Elemente werden auch deren meiste Verbindungen unter Bildung von Fluoriden zersetzt oder erleiden sonstige Veränderungen. Schwefelwasserstoff und Ammoniak entflammen. Aus Wasser wird unter Bildung von Fluorwasserstoff ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon entwickelt. Die wässrigen Ätzalkalilösungen liefern Wasserstoffperoxyd. Amorphes Siliciumdioxid wird unter Funken sprühen und Abspaltung von Sauerstoff in  $SiF_4$  verwandelt. Die anderen Halogene werden aus ihren Salzen stürmisch in Freiheit gesetzt, u. s. f. [B (19–31)].

#### 6. Verbindungen.

##### a) Übersicht.

Es sind einfache Fluoride von den Elementen aller Gruppen des Periodischen Systems dargestellt worden. Formeln, Schmelz- und Siedepunkte der wichtigsten sind in den Tabellen 1 u. 2 vereinigt. Außerordentlich zahlreich sind auch die sich von z. T. recht beständigen Säuren ableitenden komplexen Fluoride<sup>4)</sup>, deren typische Formeln recht mannigfaltig sind, wie:  $Me^I[HF_2]$ ,  $Me^I[Me^IHF_2]$ ,  $Me_2^I[Me^{II}F_4]$ ,  $Me^I[Me^{III}F_4]$ ,  $Me_2^I[Me^{III}F_6]$ ,  $Me_3^I[Me^{III}F_6]$ ,  $Me^I[Me^{IV}F_6]$ ,  $Me_2^I[Me^{IV}F_6]$ ,  $Me^I[Me^V F_6]$ ,  $Me^I[Me^V OF_4]$ ,  $Me_2^I[Me^V O_2 F_3]$ ,  $Me^I[Me^V O_3 F]$ ,  $Me_2^I[Me^V O_2 F_4]$ ,  $Me_3^I[Me^V O_3 F_3]$ ,  $Me_3^I[Me^V O_2 F_5]$ . An Stelle des Kations  $Me^I$  können  $\frac{1}{2} Me^{II}$  oder  $\frac{1}{3} Me^{III}$  treten. Kristallographische Untersuchungen der Strukturen mittels Röntgenstrahlen sind i. allg. nicht

<sup>4)</sup> Zusammengestellt in *Gmelin*: Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nummer 5; Leipzig-Berlin 1926. — Weitere Untersuchungen in [B (32–37, 49–61, 130)].

Tabelle 2. Ternäre, quaternäre und quinternäre Fluoride.

Gruppe IV			Gruppe V			Gruppe VI		
Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad
CHF <sub>3</sub> .....	20° (40 at.)	—	NHF <sub>3</sub> .....	~ -65	—	SOF <sub>2</sub> (114)	—31	—110
COF <sub>2</sub> .....	—83	—114	NH <sub>2</sub> F .....	—77 (subl.)	—	SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (114)	—52	—120
CFCF <sub>3</sub> .....	24,9	—111	NOF (109)	—56	—134	SeOF <sub>2</sub> (90)	124	4,6
CHFCl <sub>2</sub> .....	14,5	—	NO <sub>2</sub> F (109)	—72,4	—166	MoOF <sub>3</sub> .....	—	—
CHF <sub>2</sub> Cl .....	—39,8	—	NO <sub>3</sub> F .....	—46	—175	MoOF <sub>4</sub> .....	180	97
Cl <sub>3</sub> C—CCl <sub>2</sub> F	137,9	101,3	P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	—	—	MoO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> ..	subl. > 271	—
Cl <sub>2</sub> FC—CCl <sub>2</sub> F	92,8	24,6	P(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SF	—	—	WOF <sub>4</sub> .....	190	110
Cl <sub>2</sub> FC—CClF <sub>2</sub>	47,7	—36,4	POF <sub>3</sub> .....	—40	—68	WO <sub>2</sub> F <sub>4</sub> .....	—	—
ClF <sub>2</sub> C—CClF <sub>2</sub>	3,8	—	PSF <sub>3</sub> .....	< 0	—	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	—	—
Cl <sub>2</sub> FC—CF <sub>3</sub>	~ -2	—	AsOF <sub>3</sub> .....	—	—	Gruppe VII		
ClF <sub>2</sub> C—CF <sub>3</sub>	—38	—	SbOF <sub>3</sub> .....	—	—			
Cl <sub>3</sub> C—CF <sub>3</sub> ..	45,8	15	BiOF .....	—	—			
Cl <sub>3</sub> C—CClF <sub>2</sub>	91,5	40,6	BiOF <sub>2</sub> .....	—	—			
Cl <sub>2</sub> C=CClF	72,1	—	NbOF <sub>3</sub> .....	—	—			
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> .....	46,6	—112	VOF <sub>3</sub> .....	480	~ 300	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad
C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ..	139,7	32,5	Gruppe IV			JO <sub>2</sub> F .....	—	—
C(NO)F <sub>3</sub> .....	—84	—	Formel	Kp. Grad	Fp. Grad	JOF <sub>3</sub> .....	zersetzl.	—
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> F <sub>8</sub> .....	—40	—	SiF <sub>2</sub> Br (113)	—41,7	—70,5	ReOF <sub>4</sub> .....	62,7	39,7
CNF (74) .....	—72	—	SiF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (113)	13,7	—66,9	ReO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> .....	156	—
CF <sub>3</sub> ·NF <sub>2</sub> .....	—	—	SiFBr <sub>2</sub> (113)	83,8	—82,5			
SiHF <sub>3</sub> .....	—80	—131	GeF <sub>3</sub> Cl (71) ..	—20,3	—66,2			
SiHF <sub>2</sub> Cl (70)	~ -50	> -144	GeF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (71)	—2,8	—51,8			
SiHFCl <sub>2</sub> (70)	—18,4	—149,5	GeFCl <sub>3</sub> (71) ..	37,5	—49,8			
SiF <sub>2</sub> Cl (70) ..	—70	—138						
SiF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (70) ..	—31,7	—144						
SiFCl <sub>3</sub> (70) ..	12,2	—						
Die Literaturhinweise gehören ausnahmslos zu dem Abschnitt B (Einzelabhandlungen).								

Die Literaturhinweise gehören ausnahmslos zu dem Abschnitt B (Einzelabhandlungen).

erfolgt, so daß die aus analytischen Daten abgeleiteten Verbindungen hinsichtlich der Koordination der chemischen Komponenten nicht gesichert sind. — Von größter technischer Bedeutung sind die komplexen Fluoride des Siliciums und Aluminiums. Die Al-Gewinnung erfolgt in größtem Maßstab durch Elektrolyse seines in einer Kryolithschmelze gelösten Oxyds. Nach einem ähnlichen Verfahren wird aus einem geschmolzenen Gemisch von Natrium- und Bariumtrifluoroberyllat das in Leichtmetall-Legierungen schon eine praktische Rolle spielende, seltenere Beryllium erhalten. — Es sind ferner viele Additionsverbindungen der einfachen Fluoride mit Wasser, Ammoniak, Stickstofftetroxyd, Nitrosylfluorid usw. bekannt, wie  $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{PF}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{AsF}_5 \cdot \text{NOF}$ ,  $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Ein besonderes Interesse beanspruchen die Fluorophosphate, -sulfate, -chromate, -molybdate, -wolframate, -jodate und ähnliche, die durch Ersatz von OH durch F entstehen [B (43, 38—48, 61)]. — Zahlreich sind schließlich die Doppelsalze der Fluoride mit Chloriden, Bromiden, Sulfaten u. a. — Die organischen Fluorverbindungen sind in einer kürzlich erschienenen Monographie von W. Bockemüller [A (8)] behandelt worden, so daß auf deren Besprechung verzichtet werden kann.

#### b) Darstellungen.

Die Verfahren zur Darstellung der Fluoride sind durch deren Flüchtigkeiten bestimmt, nach denen Ruff [A (5)] 3 Gruppen unterscheidet, deren Siedepunkte  $< 60^\circ$  (1),  $\leq 300^\circ$  und höher (3) liegen.

1. Die Fluoride der ersten Gruppe sind  $\alpha$ ) durch direkte Fluorierung der Elemente erhältlich,  $\beta$ ) mittels doppelter Umsetzung der entsprechenden schwerer flüchtigen Chloride mit solchen Fluoriden, die höher siedend als die darzustellenden. Bor- und Siliciumfluorid werden hingegen aus den Oxyden mit Fluorwasserstoff bereitet. Hierher gehören z. B.  $\text{PF}_5$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{VF}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SeF}_6$ ,  $\text{TeF}_6$ ,  $\text{MoF}_6$ ,  $\text{UF}_6$ ,  $\text{OsF}_8$ .

2. Durch Behandeln der analogen Chloride mit Fluorwasserstoff lassen sich z. B.  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{NbF}_5$ ,  $\text{TaF}_5$  darstellen, während  $\text{AsF}_5$  in gleicher Weise aus dem Oxyd zu erhalten ist.

3. Nur wenige Metallfluoride, wie  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ , lassen sich durch Fällung aus wässriger Lösung oder durch Eindampfen, z. B. von Alkalifluoriden, bis zur Trockene anhydriert gewinnen. Die meisten müssen wegen ihrer mehr oder weniger starken Hydrolysierbarkeit unter Ausschluß von Wasser dargestellt werden, so  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CrF}_3$ ,  $\text{HgF}_2$ . — Die aus wässriger Lösung gefällten Fluoride sind i. allg. äußerst feinkörnig, vermutlich mikrokristallin. Aus ihnen unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit vollzogenen Schmelzen, durch Umkristallisieren aus geschmolzenen Alkalichloriden oder Erhitzen in Fluorwasserstoff gehen sie in kristallinische Formen über. — Ein elegantes Verfahren ist auch die thermische Zersetzung komplexer Ammoniumfluoride im Stickstoffstrom oder, falls Ammonolysen zu befürchten sind, im Fluorstrom. Schließlich kann man die freien Metalle oder deren Oxyde und Chloride im Fluorwasserstoffstrom glühen.

Doppelfluoride erhält man unschwer durch Schmelzen der Chloride z. B. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_2$  oder  $\text{KHF}_2$ ; auch durch Reaktionen der Verbindungen erster Ordnung im festen Zustand, am besten nach vorheriger gemeinsamer Fällung oder durch Lösen äquivalenter Mengen der Oxyde in Flußsäure, Eindampfen zur Trockene und anschließendes Glühen.

Neueste Untersuchungen. Elektrische Verfahren: Stickstofffluoride, wie  $\text{NF}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{F}$ ,  $\text{NHF}_2$ , entstehen bei der Elektrolyse von fluorwasserstoffhaltigen Ammoniumhydrofluoridschmelzen (Ruff u. Mitarb. [B (62 bis 63a, 102)]). — Unter der Einwirkung elektrischer Ent-

ladungen auf ein tief gekühltes Gemisch von Sauerstoff und Fluor gelang sogar die überraschende quantitative Vereinigung dieser Elemente zu dem  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  entsprechenden  $\text{O}_2\text{F}_2$  (Ruff u. Menzel [B (66)]).

Ein Abkömmling des  $\text{OF}_2$ , das beim schnellen Durchleiten von Fluor durch Natronlauge auftritt (Lebeau und Damiens), wurde in Form des Nitrooxyfluorids  $\text{NO}_3\text{F}$  durch Fluorierung der Salpetersäure erhalten (Cady [B (64—65a)]). — Beim Behandeln von Silbercyanid mit Fluor entsteht ein Gemisch von Fluoriden, unter diesen mindestens 5 Isomere des Dicyan-6-fluorids. Durch fortgesetzte Fluorierung bilden sich ferner  $\text{CNF}_4$  und  $\text{CF}_3 \cdot \text{NF}_2$  [B (67)]. In Gegenwart von Silberoxyd konnte schließlich Trifluor-nitroso-methan  $\text{CF}_3\text{NO}$  nachgewiesen werden [B (68)]. Auch diese jüngsten, interessanten Erkenntnisse sind aus der Breslauer Schule Otto Ruffs<sup>5)</sup> [B (65)] hervorgegangen, der bedeutendsten Pflegestätte der Fluorchemie nach Henri Moissan.

Das allzu reaktionsfähige elementare Fluor ist in manchen Fällen durch die Fluoride des Silbers, Zinks, Arsens und Antimons zu ersetzen, die in doppelter Umsetzung mit den entsprechenden Halogeniden die Darstellung einer Reihe sonst schwer zugänglicher Fluoride gestatten, wie  $\text{POF}_3$ ,  $\text{PF}_5$  mittels  $\text{ZnF}_2$ ;  $\text{PF}_5$  unter Verwendung von  $\text{AsF}_3$ ;  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{NOF}$  durch  $\text{AgF}$ ;  $\text{CCl}_3\text{F}$ ,  $\text{WF}_6$  mit Hilfe von  $\text{SbF}_5$ , um nur diese wenigen zu nennen. — Viele Sonderverfahren, deren Erörterung unterbleibe, ermöglichen in ähnlicher Weise die Reindarstellung zahlreicher Fluoride in guten Ausbeuten.

#### c) Eigenschaften.

Es ist auffällig, daß gerade verhältnismäßig niedrig siedende Metalle, wie Natrium, Kalium usw., Fluoride von geringstem Dampfdruck bilden und umgekehrt. Durch eine gebrochene Linie vom Beryllium über Aluminium, Titan, Zinn bis Wismut lassen sich die binären Fluoride im Periodischen System in schwer- und leichtflüchtige trennen; letztere finden sich ausnahmslos in dem rechten Feld. — Die Fluoride der niedrigeren Wertigkeitsstufen ein und desselben Elementes haben i. allg. die höheren Siedepunkte. Vermutlich wird die Flüchtigkeit durch eine möglichst vollkommene elektrische Abschirmung im Molekül gesteigert, die durch Ladungs- und Raumverhältnisse bedingt ist. — Die salzförmigen Fluoride sind i. allg. in Wasser schwer löslich; Ausnahmen bilden  $\text{AgF}$ ,  $\text{HgF}$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{TlF}$ ,  $\text{SnF}_4$ ,  $\text{SbF}_3$ . Die Hydrolysierbarkeit, die in manchen Fällen, z. B. bei den Fluoriden des Calciums, Aluminiums und Zirkons, erst bei höheren Temperaturen eintritt, ist meistens stark ausgeprägt. Auffällig ist die Reaktionsträgheit von  $\text{NF}_3$ ,  $\text{ClF}_4$  und  $\text{SF}_6$ . Hingegen bedürfen einige Fluorverbindungen der Halogene ( $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{JF}_7$ ), sogar kleinerer Aktivierungsenergien als Fluor selbst. In geringem Maße sind fluorähnliche Eigenschaften auch bei den höchsten Fluorierungsstufen von Vanadin, Uran, Molybdän und Wolfram z. B. vorhanden.

#### 7. Analytisches Verhalten.

Unser Rückblick auf die Chemie des Fluors wäre unvollständig, ließen wir seine Nachweise und Bestimmungsmöglichkeiten außer acht, die noch kurz besprochen seien. Am bekanntesten sind die spezifische Ätzprobe und die in der qualitativen Analyse noch beliebtere Hydrolyse des Siliciumtetrafluorids, deren Empfindlichkeit durch Verwendung von Ammoniummolybdatlösung indirekt erheblich zu steigern ist. Sehr charakteristisch ist auch die Blasenbildung in einem Reagensglas mit konz. Schwefelsäure (Öltropfenprobe). Weniger empfehlenswert sind

<sup>5)</sup> Es sei an die Festschrift zum 60. Geburtstag in der Z. anorg. allg. Chem. 208 [1931] erinnert.

die Fällungen als Lithium-, Calcium-, Lanthan- oder Thoriumfluorid, da sie nicht typisch sind. Die Niederschläge sind sämtlich weiß und amorph. Auch die Entfärbungen, mitunter nur Schwächungen der roten bzw. orangen Tönungen von Hexarhodanoferrat oder Titanperoxyd, können nur als positiv angesehen werden, wenn keine anderen starken Komplexbildner zugegen sind. — Für den mikroanalytischen Nachweis [B (152—154)] haben sich besonders die Silicofluoride des Natriums und Bariums bewährt. Erwähnt seien schließlich noch die empfindliche Gelbfärbung von Pernambukpapier und der spektroskopische Nachweis [B (155)].

Von den gewichtsanalytischen Bestimmungen [B (131—135)] ist die Calciumfluoridmethode neben der Bleichlorofluoridfällung am wichtigsten. Aber auch die Bestimmungen in Form der komplexen Fluoride des Kaliums oder Bariums wurden erfolgreich angewandt. — Außer der Titration der freien Flußsäure sind maßanalytische Verfahren [B (136—138)] ausgearbeitet worden, die sich meistens auf die primäre Entwicklung von Siliciumtetrafluorid stützen, das bei der Hydrolyse  $\frac{2}{3}$  Kieselfluorwasserstoffsäure liefert. Das etwas umständliche, verschiedentlich modifizierte Verfahren gibt brauchbare Werte. — Einer anderen Methode liegt die Bildung von Eisenkryolith zugrunde, dessen sekundäre Dissoziation unter bestimmten Bedingungen so weit zurückzudrängen ist, daß sie keine Rotfärbung durch Reaktion der Ferriionen mit Rhodanid gestattet [B (139)]. — Eine gasvolumetrische Analyse gründet sich auf die direkte Messung von Siliciumtetrafluorid [B (140)]. — Auch colorimetrische Bestimmungen [B (141, 142)] sind z. B. wegen der Abschwächung der Titanperoxydfärbung möglich, ebenfalls infolge derjenigen von Hexarhodanoferrat. — Es sind ferner potentiometrische [B (143)], konduktometrische [B (144)] und nephelometrische [B (145)] Verfahren ausgearbeitet worden. — Weitere Bestimmungen des gebundenen Fluors in [B (147—150)], des elementaren in [B (146)]. — Mikrobestimmung in [B (151)].

### 8. Eigenarten der Fluorchemie.

Sind wir auch daran gewöhnt, daß die Spitzenelemente der vertikalen Reihen des Periodischen Systems durch besondere Eigenschaften gegenüber den Homologen ausgezeichnet sind, so ist dies im verstärkten Maße beim Fluor der Fall. Dieses ist das elektronegativste Element, wie wir wissen, das in der Spannungsreihe der Halogene den ersten Platz einnimmt. Fluor tritt in allen bekannten Verbindungen nur einwertig, und zwar stets negativ auf, während Chlor, Brom und Jod auch in verschiedenen positiven Ladungsstufen zu reagieren vermögen. Das abweichende physikalische und chemische Verhalten des Fluors beruht auf der besonderen festen Bindung seiner Elektronen durch den positiven Kern, die selbst in dem stark elektronegativen Sauerstoff nicht erreicht wird. Bei der Ionisierung des Fluors wird gar ein Energiebetrag von 132 kcal/Mol frei. Die kürzlich von Lebeau sowie Ruff dargestellten Sauerstofffluoride sind wahrscheinlich homöo-

polar gebaut; eine heteropolare Bindung mit elektropositivem Fluor ist ausgeschlossen. — Fluor hat unter den Halogenen die kleinsten Atom- und Molekulardimensionen, sowie die niedrigsten Schmelz- und Siedepunkte, auch die kritische Temperatur liegt am tiefsten. — Wegen der ausgeprägten Hydratation, die wir schon kennenlernten, bleibt die elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit des Fluorions ebenfalls erheblich zurück. Das beim Brom auftretende Maximum ist auf einen Wettbewerb zwischen dem Ionenradius und der Hydrophilie zurückzuführen.

Mehr noch als bei dem Element selbst fallen uns an seinen Verbindungen Eigentümlichkeiten auf. Ganz überraschend sind z. B. Vergleiche der Siedepunkte und Dielektrizitätskonstanten [B (79)] der Wasserstoffhalogenide:

Halogenwasserstoff ...	HF	HCl	HBr	HJ
Siedepunkt .....	+19,4	—83,1	—66	—35,7
Dielektr. Konstante				
i. d. Nähe d. Siedetemp.	83	8,5	6	3,5

Diese abnormen Konstanten des Fluorwasserstoffs dürften mit seiner hervorragenden Polymerisierbarkeit zusammenhängen. Selbst bei der Siedetemperatur wurde noch das hohe mittlere Molekulargewicht  $H_4F_4$  festgestellt. Tatsächlich liegen verschiedene Polymere nebeneinander vor:  $H_6F_6$ ,  $H_5F_5$ ,  $H_4F_4$ ,  $H_3F_3$ ,  $H_2F_2$ , HF, die ein kompliziertes Gleichgewicht bilden. Die Dissoziation in  $H_2F_2$  und HF ist bei 32° bzw. 85° weit vorgeschritten. Die Neigung zur Bildung saurer Salze ist nach Kenntnis der mehrbasischen Säure verständlich. — Während die übrigen Halogenwasserstoffe in wässriger Lösung weitgehend dissoziieren, ist dies bei der Flußsäure keineswegs der Fall. — Schließlich sei noch auf die Löslichkeitsanomalien der Fluoride, z. B. des Lithiums, Silbers, Mangans und Calciums hingewiesen. — Weitere physikalisch-chemische Studien über Fluorwasserstoff in [B (18, 73, 75, 79, 87, 118—128)].

Zusammenfassend müssen wir feststellen, daß wir in vielen Fällen beim Übergang vom Chlor zum Fluor nur die sehr starke Zunahme von Eigenschaftsänderungen vorfinden, die, zwar schwächer ausgeprägt, aber doch im gleichen Sinne auch schon in der Reihe seiner Homologen zu erkennen sind, während andererseits auch scharf ausgeprägte individuelle Merkmale das Element charakterisieren (Tabelle 3).

Tabelle 3. Eigenschaften der Halogene.

Element	Isotope	Dichte <sup>1)</sup>	Mol.-Volumen cm <sup>3</sup> <sup>1)</sup>	Ionenradien Å <sup>2)</sup>	Fp. Grad	Kp. Grad
Fluor .....	F <sup>19</sup> , F <sup>18</sup> <sup>3)</sup>	1,11	34	1,33	—223	—187
Chlor .....	Cl <sup>35</sup> , Cl <sup>37</sup>	1,57	45	1,81	—101,5	+ 34,7
Brom .....	Br <sup>79</sup> , Br <sup>81</sup>	2,95	54	1,96	— 7,3	+ 58,8
Jod .....	J <sup>127</sup>	3,71	68	2,20	+113,5	+184,5
Element	Kritische Temperatur Grad	Elektronen- affinität kcal/Mol	Normal- potential Volt	Ladungs- zustände	Anionische Beweglich- keit <sup>2)</sup>	Farbe <sup>4)</sup>
Fluor .....	—101	132	1,9	1—	46,6	hellgrünlich- gelb
Chlor .....	+141	119	1,4	1—; 3+; 4+; 5+; 7+	65,5	grüngelb
Brom .....	+302	84	1,1	1—; 3+; 5+	67,6	braunrot
Jod .....	+512	77	0,6	1—; 3+; 5+; 7+	66,5	violett
Bemerkungen: <sup>1)</sup> Der siedenden Flüssigkeiten. <sup>2)</sup> Scheinbare Ionenradien in Kristallen. <sup>3)</sup> In unendlich verdünnten wässrigen Lösungen. <sup>4)</sup> Im gas(dampf)förmigen Zustand. <sup>5)</sup> Vgl. Fußnote 3, S. 661.						

## Literatur über das Fluor.

Das Schrifttum über das Fluor ist im vergangenen Jahrzehnt außerordentlich angeschwollen; es beträgt das Vielfache der genannten Veröffentlichungen. Der Verfasser konnte daher im Rahmen dieses Aufsatzes unmöglich alle Untersuchungen berücksichtigen. Eine Ablehnung der fortgelassenen Arbeiten liegt ihm fern. Die vollständige Darstellung des Gebietes bleibe den Handbüchern der anorganischen Chemie vorbehalten.

Die Ziele dieser Abhandlung waren vielmehr: 1. den Stand der Fluorforschung in großen Zügen zu zeichnen, 2. das Zurechtfinden in der kaum noch überschaubaren Literatur zu erleichtern und 3. zu weiteren Studien des reaktionsfähigsten Elements anzuregen.

## A. Bücher und Aufsätze.

- (1) Moissan: Recherches sur l'isolement du fluor; Paris, 1887. — (2) Moissan: Le fluor et ses composés; Paris 1899. Deutsche Übersetzung von Zettel; Berlin 1900. — (3) Gubier: Zur Erinnerung an Henri Moissan; Erlangen 1908. — (4) Kötze, Abegg: Handbuch der Anorganischen Chemie IV, 2, 5; Leipzig 1913. — (5) Ruff: Die Chemie des Fluors, Berlin 1920. — (6) F. Swarts, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1533 [1924]. — (7) Gmelin: Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, System-Nr. 5; Leipzig, Berlin 1926. — (8) Bockemüller: Organische Fluorverbindungen; Stuttgart 1936. — (9) M. A. Damiens, Bull. Soc. chim. France [5] 3, 1 [1936]. — (10) O. Ruff, Ber. dtsch. chem. Ges. 69 A, 181 [1936]. — (11) O. Ruff, E. Ascher, J. Fischer u. F. Luft, diese Ztschr. 41, 737 [1928]. — (12) O. Ruff, A. Braid, W. Kwasnik u. M. Giese, diese Ztschr. 47, 480 [1934]. — (13) O. Ruff, W. Kwasnik, A. Braid, W. Menzel, W. Jaenckner u. O. Bretschneider, diese Ztschr. 46, 739 [1933]. — (14) O. Ruff, H. Müller, F. Laass u. E. Ascher, diese Ztschr. 42, 807 [1929].

## B. Einzelabhandlungen 1926—1936.

- (1) W. Klemm u. P. Henkel, Z. anorg. allg. Chem. 220, 180 [1934]. — (2) H. Jokus, Naturwiss. 22, 561 [1934]. — (3) L. M. Dennis, J. M. Veeder u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 53, 3263 [1931]. — (4) K. Fredenhagen u. O. Th. Krefft, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 35, 670 [1929]. — (5) P. Lebeau, Bull. Soc. Encour. Ind. nat. 126, 15 [1927]. — (6) K. G. Denbigh u. R. Whyllaw-Gray, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. 53, Trans. 139 [1934]. — (7) W. T. Miller u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 58, 1585 [1936]. — (8) O. Ruff, E. Ascher, J. Fischer u. F. Luft, diese Ztschr. 41, 737 [1928]. — (9) W. Cawood u. H. S. Patterson, J. chem. Soc. London 1932, 2180. — (10) W. Cawood, Nature 135, 232 [1935]. — (11) E. Moles, An. Soc. españ. Física Quim. 29, 605 [1931]; Nature 128, 966 [1931]. — (12) H. S. Patterson, R. Whyllaw-Gray u. W. Cawood, Nature 128, 375 [1931]; 129, 245, 794 [1932]. — (13) W. H. Claussen, J. Amer. chem. Soc. 56, 614 [1934]. — (14) W. M. Latimer, ebenda 48, 2868 [1926]. — (15) W. H. Claussen, ebenda 56, 614 [1934]. — (16) M. S. Desai, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 136, 76 [1932]; Nature 128, 34 [1931]. — (17) O. R. Frisch, Nature 135, 220 [1935]. — (18) K. Jellinek u. A. Rudat, Ztschr. anorg. allg. Chem. 175, 281 [1928]. — (19) W. Bladergroen, Chem. Weekbl. 27, 2 [1930]. — (20) G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 57, 246 [1935]. — (21) H. Eyring u. L. S. Kassel, ebenda 55, 2796 [1933]. — (22) Fr. Fichter u. W. Bladergroen, Helv. chim. Acta 10, 549, 553, 559, 566 [1927]. — (23) Fr. Fichter u. K. Humpert, ebenda 9, 467, 521, 602 [1926]. — (24) Fr. Fichter u. H. Wolfmann, ebenda 9, 1093 [1926]. — (25) K. Fredenhagen u. O. Th. Krefft, Z. physik. Chem. Abt. A 141, 221 [1929]. — (26) F. Ishikawa u. T. Murooka, Bull. Inst. phys. chem. Res. [Abstr.] Tokyo 10, 14 [1931]. — (27) N. O. Jones, J. phys. Chem. 33, 801 [1929]. — (28) P. Lebeau u. A. Damiens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 191, 939 [1930]. — (29) O. Ruff u. E. Hanke, Z. anorg. allg. Chem. 197, 395 [1931]. — (30) O. Ruff u. W. Menzel, ebenda 213, 206 [1933]. — (31) O. Ruff u. R. Keim, ebenda 201, 245 [1931]. — (32) H. Funk u. F. Binder, ebenda 155, 327; 159, 121 [1926]. — (33) H. Ginsberg u. G. Holder, ebenda 190, 407 [1930]; 196, 188 [1931]. — (34) O. Hannebohn u. W. Klemm, ebenda 229, 337 [1936]. — (35) E. Einecke: Das Gallium, Leipzig 1937, S. 76. — (36) E. Hayek, Mh. Chem. 68, 29 [1936]. — (37) P. Kubelka u. V. Priestovje, Z. anorg. allg. Chem. 197, 391 [1931]. — (38) W. Lange, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 799 [1928]. — (39) W. Lange, ebenda 62, 793, 1084 [1929]. — (40) W. Lange, Z. anorg. allg. Chem. 208, 387 [1932]. — (41) W. Lange, ebenda 214, 44 [1933]. — (42) W. Lange, ebenda 215, 321 [1933]. — (43) W. Lange u. H. Seifert, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 962 [1927]. — (44) W. Lange u. E. Müller, ebenda 63, 1058 [1930]. — (45) W. Lange u. G. Stein, ebenda 64, 2772 [1931]. — (46) W. Lange u. K. Askitopoulos, Z. anorg. allg. Chem. 223, 369 [1935]. — (47) J. M. G. Marquina, An. Soc. españ. Física Quim. 81, 516, 840 [1933]. — (48) J. Meyer u. G. Schramm, Z. anorg. allg. Chem. 206, 24 [1932]. — (49) J. Meyer u. W. Traube, ebenda 227, 337 [1936]. — (50) A. H. Nielsen, ebenda 224, 84 [1935]; 226, 222 [1936]; 227, 423 [1936]. — (51) R. Ch. Rdy u. K. K. Chatterji, J. chem. Soc. London 1932, 384. — (52) N. N. Ray, Z. anorg. allg. Chem. 201, 289 [1931]; 205, 257 [1932]; 206, 209 [1932]; 227, 32, 103 [1936]. — (53) A. G. Rees u. L. J. Hudleston, J. chem. Soc. London 1931, 1648; 1936, 1334. — (54) H. Remy u. H. Busch, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 961 [1933]. — (55) A. Travers u. Malaprade, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 187, 765 [1928]. — (56) E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Z. anorg. allg. Chem. 159, 197 [1927]. — (57) E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 115 [1927]. — (58) G. Balz u. W. Zinser, Z. anorg. allg. Chem. 221, 225 [1935]. — (59) F. J. Sowa, J. W. Kroeger u. J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. 57, 454 [1935]. — (60) G. Spacu u. L. Dima, Z. anorg. allg. Chem. 223, 185 [1935]. — (61) E. Wilke-Dörfurt, G. Balz u. A. Weinhardt, ebenda 185, 417 [1930]. — (62) O. Ruff u. L. Staub, ebenda 198, 32 [1931]; 212, 399 [1933]. — (63) O. Ruff u. H. Wallauer, ebenda 196, 421 [1931]. — (63a) O. Ruff u. W. Menzel, ebenda 217, 93 [1934]. — (64) G. H. Cady, J. Amer. chem. Soc. 56, 2635 [1934]. — (65) O. Ruff u. W. Kwasnik, diese Ztschr. 48, 238 [1935]. — (65a) D. M. Yost u. A. Beerbower, J. Amer. chem. Soc. 57, 782 [1935]. — (66) O. Ruff u. W. Menzel, Z. anorg. allg. Chem. 211, 204 [1933]; 217, 85 [1934]. — (67) O. Ruff u. M. Giese, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 598, 604 [1936]. — (68) O. Ruff u. M. Giese, ebenda 69, 684 [1936]. — (69) H. S. Booth u. J. M. Carter, J. phys. Chem. 36, 1359 [1932]. — (70) H. S. Booth u. C. P. Swinehart, J. Amer. chem. Soc. 54, 4750 [1932]; H. S. Booth u. W. D. Stillwell, ebenda 56, 1531 [1934]. — (71) H. S. Booth u. W. C. Morris, ebenda 58, 90 [1936]. — (72) B. Brauner, Nature 120, 842 [1927]. — (73) W. H. Claussen u. J. H. Hildebrand, J. Amer. chem. Soc. 56, 1820 [1934]. — (74) V. E. Cosslett, Z. anorg. allg. Chem. 201, 75 [1931]. — (75) J. Dahmlos u. G. Jung, Z. physik. Chem. Abt. B. 21, 317 [1933]. — (76) E. Deussen, Mh. Chem. 52, 107 [1929]. — (77) J. Fischer u. W. Jaenckner, diese Ztschr. 42, 810 [1929]. — (78) W. Fischer u. W. Weidemann, Z. anorg. allg. Chem. 213, 106 [1933]. — (79) K. Fredenhagen u. J. Dahmlos, ebenda 178, 272 [1929]. — (80) P. Frisch u. H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. Abt. B. 34, 322 [1936]. — (81) G. Hettner, R. Pohlmann u. H.-J. Schumacher, Z. Physik 96, 203 [1935]. — (82) G. v. Hevesy u. O. H. Wagner, Z. anorg. allg. Chem. 191, 194 [1930]. — (83) W. Klemm u. P. Henkel, ebenda 207, 73 [1932]. — (84) A. Kurtenacker, W. Finger u. F. Hey, ebenda 211, 83, 281 [1933]. — (85) P. Lebeau u. A. Damiens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 182, 1340 [1926]. — (86) P. Lebeau u. A. Damiens, ebenda 188, 1253 [1929]. — (87) L. Le Boucher, W. Fischer u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 207, 61 [1932]. — (88) H. J. Lucas u. F. J. Ewing, J. Amer. chem. Soc. 49, 1270 [1927]. — (89) E. Pohlmann u. W. Harlos, Z. anorg. allg. Chem. 207, 242 [1932]. — (90) E. B. R. Pridaux u. Ch. B. Cox, J. chem. Soc. London 1928, 739. — (91) E. B. R. Pridaux u. Ch. B. Cox, ebenda 1928, 1603. — (92) O. Ruff, Z. anorg. allg. Chem. 197, 273 [1931]. — (93) O. Ruff u. E. Ascher, ebenda 183, 193 [1929]. — (94) O. Ruff u. E. Ascher, ebenda 196, 413 [1931]. — (95) O. Ruff, E. Ascher, J. Fischer u. Fr. Laab, ebenda 176, 258 [1928]. — (96) O. Ruff u. A. Braid, ebenda 214, 81 [1933]. — (97) O. Ruff u. A. Braid, ebenda 214, 91 [1933]. — (98) O. Ruff, A. Braid, O. Bretschneider, W. Menzel u. H. Plaut, ebenda 206, 59 [1932]. — (99) O. Ruff u. O. Bretschneider sowie F. Ebert, ebenda 210, 173 [1933]; 217, 1, 19 [1934]. — (100) O. Ruff u. K. Clusius, ebenda 190, 267 [1930]. — (101) O. Ruff u. J. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 33, 560 [1927] u. Z. anorg. allg. Chem. 179, 161 [1929]. — (102) O. Ruff u. E. Hanke, Z. anorg. allg. Chem. 197, 395 [1931]. — (103) O. Ruff u. W. Kwasnik sowie E. Ascher, ebenda 209, 113 [1932]; 219, 65 [1934]. — (104) O. Ruff u. R. Keim, ebenda 192, 249 [1930]. — (105) O. Ruff u. R. Keim, ebenda 198, 176 [1930]. — (106) O. Ruff u. H. Krug, ebenda 190, 270 [1930]. — (107) O. Ruff u. F. Laab, ebenda 183, 214 [1929]. — (108) O. Ruff u. W. Menzel, ebenda a) 190, 257 [1930]; b) 198, 39 [1931]; c) 198, 375 [1931]. — (109) O. Ruff, W. Menzel u. W. Neumann, ebenda 208, 293 [1932]. — (110) H.-J. Schumacher, Congr. int. Quim. pura apl. 9, II, 485 [1934]. — (111) W. C. Schumb u. E. L. Gamble, J. Amer. chem. Soc. 52, 4302 [1930]. — (112) W. C. Schumb u. E. L. Gamble, ebenda 53, 3191 [1931]; 54, 583, 3943 [1932]. — (113) W. C. Schumb u. H. C. Anderson, ebenda 58, 995 [1936]. — (114) M. Trautz u. K. Ehrmann, J. prakt. Chem. [N. F.] 142, 79 [1935]. — (115) H. v. Wartenberg, Z. anorg. allg. Chem. 200, 235 [1931]. — (116) H. v. Wartenberg u. R. Schütte, ebenda 211, 222 [1933]. — (117) D. M. Yost u. W. H. Clausen, J. Amer. chem. Soc. 55, 885 [1933]. — (118) M. Auméras, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 184, 1650 [1927]. — (119) W. Biltz, L. Le Boucher u. W. Fischer, An. Soc. españ. Física Quim. 80, 720 [1932]. — (120) K. Fredenhagen u. G. Cadenbach, Z. anorg. allg. Chem. 178, 289 [1929]. — (121) K. Fredenhagen u. M. Wellmann, Z. physik. Chem. Abt. A. 162, 454 [1932]. — (122) K. Fredenhagen, U. Butzke, W. Klatt u. H. Kunz, Z. anorg. allg. Chem. 218, 161 [1934]. — (123) K. Fredenhagen, M. Wellmann, W. Klatt u. O. Metzger, ebenda 210, 210 [1933]. — (124) N. de Kolosowsky, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 422 [1927]. — (125) J. H. Simons, Chem. Reviews 8, 213 [1931]. — (126) J. H. Simons, J. Amer. chem. Soc. 53, 83 [1931]. — (127) J. H. Simons u. J. W. Bouknight, ebenda 54, 129 [1932]; 55, 1458 [1933]. — (128) H. v. Wartenberg u. H. Schütze, Z. anorg. allg. Chem. 206, 65 [1932]. — (129) H. v. Wartenberg u. O. Fitzner, ebenda 151, 313, 326 [1926]. — (130) W. Pugh, J. chem. Soc. London 1937, 1046. — (131) N. Allen u. N. H. Furman, J. Amer. chem.



Soc. 54, 4625 [1932]. — (132) J. Fischer, Z. analyt. Chem. 104, 344 [1936]. — (133) J. Fischer u. H. Peisker, ebenda 95, 225 [1933]. — (134) F. L. Hahn, ebenda 69, 385 [1926]. — (135) G. G. Kandilarow, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 1667 [1928]. — (136) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 315 [1933]. — (137) A. Kurtenacker u. W. Jurenka, Z. analyt. Chem. 82, 210 [1930]. — (138) H. H. Willard u. O. B. Winter, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 7 [1933]. — (139) M. D. Foster, J. Amer. chem. Soc. 54, 4464 [1932]. — (140) D. S. Reynolds u. K. D. Jakob, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 3, 366 [1931]. — (141) W. D. Armstrong, Proc. Soc. exp. Biol. Med. 29, 414 [1932]. — (142) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 315 [1933]. — (143) N. Allen u. N. H. Furman, J. Amer. chem. Soc. 55, 90 [1933]. — (144) J. Harms u. G. Jander, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 315 [1936]. — (145) R. E. Stevens, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 3, 366 [1931]. — (146) W. T. Miller u. L. A. Bigelow, J. Amer. chem. Soc.

58, 1585 [1936]. — (147) P. Mounaud, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 192, 1733 [1931]; 194, 1507 [1932]. — (148) J. M. Kolthoff u. M. E. Stansby, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6, 118 [1934]. — (149) W. D. Treadwell u. A. Köhl, Helv. chim. Acta 9, 740 [1926]. — (150) O. B. Winter u. L. Butler, J. Ass. off. agric. Chemists 16, 105 [1933]. — (151) W. D. Armstrong, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 8, 384 [1936]. — (152) F. Feigl u. E. Rajmann, Mikrochemie 12 [N. F.] 6, 133 [1932]. — (153) S. K. Hagen, ebenda 15 [N. F.] 9, 313 [1934]. — (154) F. Pavelka, ebenda 6, 149 [1928]. — (155) J. Papish, L. E. Hoag u. W. E. Snee, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 2, 263 [1930].

Ich möchte diesen Aufsatz nicht abschließen, ohne Herrn Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff, Breslau, für seine liebenswürdige Beratung zu danken. [A. 11.]

## Absolutcolorimetrische Bestimmungen in der chemischen Toxikologie

### I. Kieselsäurebestimmungen in Organen\*)

Von Dozent Dr.-Ing. habil. H. KAISER und Dipl.-Ing. E. WETZEL

Mitteilung aus dem Laboratorium der Städt. Katharinenhospital-Apotheke, Stuttgart

Eingeg. 30. Juli 1937

Nach den bisherigen Methoden dauert die Kieselsäurebestimmung in einem Organ nicht nur sehr lange, sondern erfordert auch sehr viel Organmaterial. Infolge häufig auszuführender Bestimmungen dieser Art wurde eine rasch durchzuführende und möglichst genaue Halbmikro- bzw. Mikromethode ausgearbeitet. In Frage kam nur eine absolutcolorimetrische Bestimmung, denn die Verwendung eines gewöhnlichen Colorimeters ist bei der in Betracht kommenden Reaktion mit Molybdänsäure nicht angebracht, weil bei der Entfärbung der gleichzeitig bei der Reaktion gebildeten komplexen Phosphormolybdänsäure eine Gelbfärbung zurückbleibt, die mit der Blaufärbung des Silicomolybdänsäurekomplexes eine Mischfarbe bildet, so daß mit einfachen Colorimetern keine Farbgleichheit erzielt werden kann. Bei der Absolutcolorimetrie mittels Stufenphotometer kann dieser Gelbanteil durch Wahl eines geeigneten Filters zur Unwirksamkeit gebracht werden, so daß der Blauanteil der Reaktion für sich gemessen werden kann. Bei Kieselsäurebestimmungen in Wässern findet die Absolutcolorimetrie schon gelegentlich Verwendung, und in entsprechender Weise war die Methode auch für Organmaterial auszuarbeiten. Die wissenschaftlichen Grundlagen für die Absolutcolorimetrie müssen hier als bekannt vorausgesetzt werden.

Für die praktische Durchführung einer Kieselsäurebestimmung in Lungen wird eine Durchschnittsprobe von etwa 20 g Organmaterial ohne jeden Zusatz in einer Platinschale im elektrischen Muffelofen bei allmählich bis zu 500° gesteigerter Temperatur verascht. Diese Veraschung nimmt 1–2 Arbeitstage in Anspruch (bei gravimetrischer Kieselsäurebestimmung dauert sie bedeutend länger, da größere Organmengen verarbeitet werden müssen). Die Asche wird durch halbstündiges Erwärmen mit frisch bereiteter Sodaaufgusslösung (etwa 2 g Soda in 10 cm<sup>3</sup> Wasser) aufgeschlossen und nach Verdünnen mit Wasser unter Filtration in einen Meßkolben von 100 cm<sup>3</sup> übergeführt. Das Filtrat wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und mit Wasser auf 100 cm<sup>3</sup> ergänzt.

Von dieser Lösung werden je nach der zu erwartenden Menge Kieselsäure 5–30 cm<sup>3</sup> nach Urbach<sup>1)</sup> gefärbt. Hierzu werden der Lösung in einem 100-cm<sup>3</sup>-Meßkolben (falls weniger als 30 cm<sup>3</sup> Lösung angewandt werden, werden diese mit Wasser auf 30 cm<sup>3</sup> ergänzt) 5 cm<sup>3</sup> Molybdänsäurelösung und 5 cm<sup>3</sup>

Hydrochinonlösung zugegeben und das Ganze mindestens 5 min stehengelassen. Danach werden 32 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfitmischung beigelegt und mit Wasser zu 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt. Hierbei tritt infolge Reduktion des gelben Farbkomplexes eine Blaufärbung auf, die zum Teil auf die Kieselsäure und zum Teil auf die aus dem Organmaterial stammende Phosphorsäure zurückzuführen ist. Durch 3½ min langes Erwärmen in einem Wasserbad von 70° und darauffolgendes rasches Abkühlen wird der Phosphormolybdänsäurekomplex unter Bildung einer gelben Farbkomponente zerstört, während der blaue Kieselmolybdänsäurekomplex erhalten bleibt. Der Hauptanteil von Phosphorsäure wird schon beim obigen alkalischen Aufschluß auf dem Filter zurückgehalten. Der störende Einfluß der Phosphorsäure könnte auch durch Zugabe von 5 cm<sup>3</sup> Natriumoxalatlösung vor dem Zusatz der Hydrochinonlösung ausgeschaltet werden; die Kieselsäurelösung muß vorher mit der Molybdänsäurelösung einige Minuten stehen. Zur Colorimetrierung muß die blaue Lösung 10 min in der entsprechenden Küvette dem Licht der Stufolampe ausgesetzt werden, wobei sich die blaue Farbe noch etwas vertieft. Hierauf wird bei einer Schichtdicke von 5–30 mm, unter Verwendung des Filters S<sub>61</sub>, colorimetriert. Arbeitet man bei einer Schichtdicke von 10 mm unter Anwendung des Filters S<sub>61</sub>, so ist der Gehalt an SiO<sub>2</sub> in der eingesetzten Menge Lösung aus den Urbachschen Tabellen zu entnehmen und auf mg %-Gehalt im Organ umzurechnen. Man kann den Gehalt an Kieselsäure in den 100 cm<sup>3</sup> Gesamtmeßflüssigkeit auch aus der Formel  $c = E \cdot 0,894$  errechnen; hierbei entspricht E dem negativen Logarithmus der Durchlässigkeit bei einer Schichtdicke von 1 cm unter Vorschaltung des Filters S<sub>61</sub>. Wird bei anderer Schichtdicke gemessen, so ist natürlich der Wert von E durch die angewandte Schichtdicke (in Zentimeter ausgedrückt) zu dividieren.

#### Benötigte Reagenzien nach Urbach<sup>1)</sup>:

1. Molybdänsäurelösung: 5 g reines Ammoniummolybdat werden in 100 cm<sup>3</sup> phosphorfreier n-Schwefelsäure gelöst, wobei jede Erhitzung zu vermeiden ist. 5 cm<sup>3</sup> dieser Lösung versetzt man mit 5 cm<sup>3</sup> der Hydrochinonlösung (2.) und fügt nach 5 min 25 cm<sup>3</sup> Carbonatsulfitmischung (3.) hinzu. Die Lösung muß farblos bleiben. Ist dies nicht der Fall, so war das verwendete Ammoniummolybdat oder die Schwefelsäure verunreinigt, und die Lösung ist unbrauchbar.

2. Hydrochinonlösung: 4 g Hydrochinon löst man unter Zusatz von 0,2 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure in 200 cm<sup>3</sup> Wasser. Die Lösung muß gut verschlossen aufbewahrt werden. Dunkel gefärbte Lösungen sind unbrauchbar.

3. 15 g Natriumsulfit (wasserfrei) löst man in 100 cm<sup>3</sup> Wasser und fügt 400 cm<sup>3</sup> einer 20%igen Lösung wasserfreier Soda hinzu. Die Lösung wird filtriert. Die Carbonatsulfitmischung muß gut verschlossen aufbewahrt werden und ist höchstens 2 Wochen haltbar.

4. Oxalsäurelösung: 4%ig.

Um festzustellen, ob die nach der oben geschilderten Methode erhaltenen Ergebnisse richtig sind, wurde zur Kontrolle eine verd. Wasserglaslösung hergestellt mit einem gravimetrisch ermittelten Gehalt von 0,110 g SiO<sub>2</sub> in 5 cm<sup>3</sup>:

\*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Lebensmittelchemie, Gewerbehygiene, Gerichtliche Chemie und Chemie der landwirtschaftlichen technischen Nebengewerbe auf der 50. Hauptversammlung des VDCh in Frankfurt a. M. am 9. Juli 1937.

<sup>1)</sup> Carl Urbach, Mikrochemie 14, 189 [1933/34].