

oberflächlichen Ketocarboxylgruppenbildung wird an reiner Graphitanode in schwefelsaurer Lösung im Maximum etwa ebensoviel CO wie CO₂ gebildet. Metallische Verunreinigungen aber können, wenn sie nur in geringer Konzentration vorhanden sind, überschüssiges CO liefern. Bei kommutiertem Gleichstrom wird an einer Graphitelektrode nicht, wie an einer Platinelektrode, H₂O₂ gebildet, das jedoch entsteht, falls O₂ in verd. Schwefelsäure an einer Graphitkathode eingeleitet wird. Heiße H₂O₂-Lösung oxydiert an und für sich Graphit und Zuckerkohle zu reinem CO₂. Auch bei der Schmelzelektrolyse von NaOH oder Na₂CO₃ wird an der Graphitanode primär ausschließlich CO₂ gebildet.

Schlußbemerkung des Referenten:

Die Aussprache im Anschluß an die Vorträge brachte kaum Neues. Die Interessenten hatten aber während und nach der Tagung Gelegenheit hierzu. Es sei deshalb dem Referenten gestattet, das Ergebnis des III. Teils der Tagung von seinem Standpunkt aus zusammenzufassen.

Mit den vom Referenten vorgetragenen Vorstellungen vom amorphen Kohlenstoff und Mechanismus der Reaktionen an Kohlenstoffoberflächen sind alle mitgeteilten Beobachtungen im Einklang oder in Einklang zu bringen. Die Existenz verschiedener Oberflächenoxyde findet in den verschiedenen Möglichkeiten der Bindung von Sauerstoff am Graphitgitter eine zureichende Erklärung. In dem elektrolytisch gebildeten „Primäroxid“ Thieles sind Sauerstoffmoleküle peroxydisch an je zwei erste Valenzen gebunden; mit ihm identisch ist wohl das zweite der von Lambert und von Strickland-Constable erwähnten Oxyde. Das andere Oxyd enthält nicht peroxydisch gebundene O₂-Moleküle, sondern O-Atome und diese z. T. an erste Valenzen, z. T. aber auch an Randatome gebunden; es entspricht dem ersten Oxyd Schilows. Als kurzlebende Zwischenstufe dürfte die Peroxybindung aber auch noch bei 400° auftreten und die von Strickland-Constable beschriebenen katalytischen Effekte veranlassen. Auch in den Salzen U. Hofmanns und dem blauen Graphit Thieles werden die ersten Valenzen die Bindung der Säureanionen am und im Graphitgitter vermitteln. Die Säureanionen sind hier aber — vielleicht wegen ihrer geringen Zahl und eines entsprechend hohen Gitterdrucks — so beweglich, daß sie schon beim Zubringen von Wasser (ähnlich wie die Sauerstoff- und Fluorionen unter vermindertem Druck bei höherer Temperatur) zu den Außenbezirken des Gitters wandern und hier dann der Hydrolyse anheimfallen, in deren Folge die empfindlichsten Randatome als CO₂ abgespalten werden.

Bei höheren Temperaturen wird die Lebensdauer der Sauerstoffbindungen an den Eck- und Randatomen des Kohlenstoffs immer kürzer — nach Maßgabe ihrer thermischen Beständigkeit. Schließlich erscheinen auch sie praktisch nur noch als theoretisch geforderte Zwischenprodukte der CO₂- und CO-Bildung. Trotzdem lassen sich auch dann noch Beständigkeitsunterschiede, vor allem bedingt durch die Lage der O-Atome an der Oberfläche, nachweisen. So ergibt sich z. B. aus L. Meyers und Sihvonens Versuchen eindeutig die Identität der oberhalb etwa 1450° durch CO₂ und H₂O gebildeten Oxyde, und die Verschiedenheit dieser von den unterhalb dieser Temperatur durch Sauerstoff erzeugten. Es erscheint dem Referenten sicher, daß die thermisch beständigsten O-Bindungen zwischen den um 2,4 Å voneinander entfernten Randatomen als =C—O—C= Bindungen liegen, während die Oxyde der tieferen Temperaturen vor allem durch Ketogruppen am Rand gekennzeichnet sind.

Sihvonens Beitrag zu der Tagung zeigte besonders eindringlich, wie viel über die verschiedenen Bindungsformen an Graphitoberflächen sowie über die Möglichkeiten der Bildung von Keto-, Diketo- und Ketengruppen bereits gedacht und geschrieben worden ist. Zurzeit ist darum weniger die Möglichkeit der Bildung solcher Gruppen, als die Frage nach ihrer relativen Lage, nach dem Mechanismus ihrer Entstehung und nach ihrer relativen Beständigkeit zu erörtern. In dieser Richtung hat Sihvonens selbst viele wertvolle Arbeit geleistet, die zwar in dem Vortrag, aber nicht in dem voranstehenden, von ihm selbst verfaßten Referat zur Geltung gekommen ist. Trotzdem werden die Ergebnisse dieser Arbeiten bei der Prüfung aller Vorstellungen vom Reaktionsgeschehen an Kohlenstoffoberflächen — so auch derjenigen des Referenten — berücksichtigt werden müssen.

Die von Riley beobachtete Verminderung des Reaktionsvermögens gegenüber Chromschwefelsäure mit abnehmender Graphitisierung dürfte weniger durch den Wasserstoffgehalt der von ihm erzeugten Kohlen, als durch die von dem Referenten angenommenen Querverbindungen des amorphen Kohlenstoffs veranlaßt sein; denn die Querverbindungen mit ihren vierwertigen Kohlenstoffatomen sind wegen des Fehlens „erster“ Valenzen widerstandsfähiger gegen Reagenzien und verhindern darum das Eindringen dieser in tiefer gelegene Schichten. Das Minimum des Reaktionsvermögens bei einer Verkohlungs-temperatur von etwa 700° dürfte veranlaßt sein einerseits durch den Verlust von Wasserstoff- usw. Verbindungen bis zu dieser Temperatur, andererseits durch die fortschreitende Graphitisierung oberhalb dieser Temperatur, welche den Verlust der für den amorphen Kohlenstoff charakteristischen Querverbindungen herbeiführt. So stützen auch die Beobachtungen Rileys die von dem Referenten entwickelten Vorstellungen.

NEUE BÜCHER

Lehrbuch der Chemie, zweiter Teil¹⁾: Organische Chemie.

Von Prof. Dr. W. Hückel. XVI und 602 Seiten, 38 Abbildungen. Akademische Verlagsanstalt, Leipzig 1937. Preis: br. RM. 16,—, geb. RM. 18,—.

Mit dem nunmehr abgeschlossenen Hückelschen Lehrbuch der Chemie besitzen wir nach längerer Pause wieder eine Darstellung der beiden Hauptgebiete der Chemie aus der Feder eines deutschen Autors. In einer Zeit weitgetriebener Spezialisierung kann diese Tatsache nicht freudig genug begrüßt werden. Das Werk ist als umfassende Einführung in die Chemie für Studierende der Chemie, als ausführliches Lehrbuch der Chemie für Studierende der Naturwissenschaften und der Medizin gedacht. Man erwartet von einem solchen Buche, daß es mit sicherem Blick für das Wesentliche bei weiser Beschränkung in den Einzelheiten geschrieben ist und daß es dem Leser den tieferen Sinn der behandelten Disziplin näher bringt.

Fragt man, wie weit diese Forderung von der zweiten, organischen Hälfte des Hückelschen Lehrbuchs, die hier zur Besprechung steht, erfüllt ist, so kann man das Buch nur als bestens gelungen bezeichnen. Die Gesamtdarstellung ist in sehr glücklicher Weise der Verlagerung des Schwerpunkts angepaßt, die sich während der letzten Jahrzehnte innerhalb der organischen Chemie vollzogen hat, so daß der Leser ein abgerundetes und m. E. in der Gruppierung und Betonung der Gegenstände richtiges Bild der modernen organischen Chemie erhält.

Es ist selbstverständlich, daß in einem solchen Buche ein Guttteil des traditionellen Ballastes der älteren Lehrbücher keinen Platz mehr finden konnte. Andererseits sind aber alle für die historische Entwicklung der organischen Chemie wirklich besonders wichtigen Tatsachen gebührend hervorgehoben und vielfach durch biographische Fußnoten ergänzt, aus denen auch der Referent zu seiner Freude noch mancherlei wertvolle Belehrung erfahren hat. Der einzige Mangel des Buches scheint der zu sein, daß keine Fußnote über Walter Hückel existiert, während die Mehrzahl seiner Altersgenossen mit besonderen derartigen Hinweisen bedacht ist.

K. Ziegler. [BB. 59.]

„Die chemische Industrie im Deutschen Reich 1937/38, IX. Auflage.“ Herausgegeben vom Nachrichtendienst des Spezial-Archivs der Deutschen Wirtschaft. 772 Seiten. Verlag Hoppenstedt & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 40,—.

Ein Nachschlagewerk über die Firmen der chemischen Industrie, ihre finanziellen Verhältnisse, Bankverbindungen und Tätigkeitsbereiche, die Namen der leitenden Persönlichkeiten usw. gab es bisher in dieser Vollständigkeit nicht. Die technischen Adreßbücher enthielten im wesentlichen nur einen Bezugsquellennachweis. Aus dem Aktienhandbuch konnte man sich nur über die Aktiengesellschaften unterrichten. Nunmehr liegt ein nach dem Sitz der Firmen geordnetes Wirtschafts-Adreßbuch der chemischen Industrie vor, das auch über kleinste Einzelfirmen Auskunft gibt. Das alphabetische Firmenverzeichnis erleichtert sehr die Benutzung.

¹⁾ Erster Teil vgl. diese Ztschr. 49, 744 [1936].