

Grundlagen und Probleme der elektrolytischen Metallabscheidung in ihrer Bedeutung für die Oberflächenveredlung von Metallen mit Hilfe von galvanotechnischen Verfahren*)

Von Prof. Dr. FRIEDRICH MÜLLER, Institut für Elektrochemie u. physikalische Chemie der T. H. Dresden

Vor rund 100 Jahren nahm Werner v. Siemens das erste galvanotechnische Patent über Versilberung und Vergoldung. Obwohl seit dieser Zeit die Metallabscheidung an der Kathode zu den elektrochemischen Vorgängen gehört, die aus Gründen ihrer theoretischen und praktischen Bedeutung auf das eingehendste untersucht worden sind, sind wir auch heute noch weit davon entfernt, über den so einfach anmutenden Mechanismus der elektrolytischen Metallabscheidung genaue und endgültige Aussagen machen zu können. Im folgenden soll versucht werden, ein Bild davon zu entwerfen, wie sich uns heute das Problem der elektrolytischen Metallabscheidung in seinen Grundzügen und den Methoden zu ihrer Erforschung, aber auch in seinen Schwierigkeiten und offenen Fragestellungen darbietet.

Die praktische Bedeutung theoretischer und technischer Forschungen über Fragen der kathodischen Metallabscheidung braucht man heute nicht mehr besonders zu betonen. Von den beiden großen unmittelbaren Anwendungsbereichen Elektrometallurgie und Galvanotechnik soll im Rahmen dieser Abhandlung zunächst das zweite näher erörtert werden. Die dafür betriebene Grundlagenforschung kommt jedoch in ihrer Anwendung ebenso sehr der Elektrometallurgie zugute und umgekehrt, weil es sich ja in beiden Fällen um denselben Grundvorgang handelt. Von den für die Arbeitsmethoden wichtigen Unterschieden zwischen den elektrometallurgischen und galvanotechnischen Verfahren ist vor allem hier zu erwähnen, daß die Elektrometallurgie die Abscheidung von starken, leicht von der Unterlage ablösbar Metallüberzügen erstrebt, während es sich in der Galvanotechnik i. allg. um die Herstellung von sehr dünnen Überzügen möglichst großer Haftfestigkeit handelt. Aus diesen beiden Aufgabenstellungen heraus ergibt sich für beide Verfahren eine gewisse Verschiedenheit in der Bedeutung einzelner Faktoren, wie z. B. der Stromstärke bzw. Stromdichte, Zusammensetzung des Elektrolyten, Art und Vorbehandlung der Kathodenoberfläche. Da ein großer Teil der galvanotechnisch erzeugten Überzüge Verwendung für den Oberflächenschutz findet, wird hier das Bestreben nach möglichst porenarmer Abscheidung zu einer vordringlichen Forderung.

Die Aufklärung des Mechanismus der kathodischen Metallabscheidung ist mit der Frage verknüpft, welche Einzelabschnitte das ursprünglich im Elektrolyten vorhandene hydratisierte Metallion auf seinem Weg bis zum „Atom“ (bzw. zum nicht mehr völlig frei beweglichen Ion in Metall) im Kristallgitter der Kathode zurücklegt. Man hat sich darüber bekanntlich zwei Vorstellungen gemacht. Nach der einen Ausschauung werden ganz allgemein die Kationen in der Kathode unmittelbar anliegenden Flüssigkeitsschicht, dem „Kathodenfilm“, durch Zufuhr von Elektronen in „freie Atome“ übergeführt, und man betrachtet den Übergang der entladenen Ionen in das Kristallgitter als eine Art Kristallisationsprozeß. Dieser würde sich dann aus zwei aufeinanderfolgenden Vorgängen zusammensetzen, nämlich der Bildung der ersten Keime und dem Weiterwachstum dieser Keime zu größeren Kristallen, eine insbes. von Kohlschütter vertretene und ausgebauten Vorstellung. Die andere — in Deutschland vor allem mit den Arbeiten der Volmerschen Schule verbundene — Deutung der kathodischen Metallabscheidung geht von dem Gedanken aus, daß sich die Kationen als solche in die Helmholtzsche Doppelschicht einlagern und nun kapazitativ die aufgewandte Elektrizitätsmenge binden. Zunächst werden die hydratisierten Ionen in einer Art Adsorptionsschicht angegittert, und nun folgen, nach Anstieg der Polarisation bis

zu einem entsprechenden Wert, die weiteren Vorgänge der Dehydratation und Einordnung in das Gitter gleichzeitig, wobei der Geschwindigkeitsbestimmende Teilvergäng mit den Hemmungen dieser Einordnung verknüpft erscheint.

Daß unsere Vorstellungen über den Mechanismus der einzelnen Schritte sowohl bei der Metallabscheidung als auch über den Anfangs- und Endzustand noch so lückenhaft sind, liegt einmal an der Tatsache, daß unsere Kenntnisse über den Bau der Doppelschicht an der Grenzfläche Elektrode/Lösung noch reichlich ungenügend sind, und ferner an der außerordentlichen Komplexität der zu berücksichtigenden Erscheinungen. Wir wissen einmal zu wenig über die physikalische Natur der metallischen Seite der Doppelschicht und können daher über die Art und Weise, in welcher die Elektronen aus dem Innern der Kathode an die Grenzfläche zur Bindung der Ionen des Elektrolyten gelangen, keine genügend genauen Aussagen machen. Auf der anderen Seite tappen wir noch zu sehr im Dunkeln über die Struktur der dünnen unmittelbar an die Kathode grenzenden Flüssigkeitsschicht, aus der heraus sich nun der Übertritt der Ionen in das Kristallgitter der Elektrode vollziehen muß. Fast zu viele Einflüsse sind es, die sich hier bei der Untersuchung durch ihre gegenseitige Abhängigkeit so überlagern, daß eine saubere Überprüfung der Wirkung nur eines Faktors in vielen Fällen sehr erschwert wird.

In zahllosen Arbeiten der letzten Jahre ist hier ein tieferes Eindringen angebahnt worden. Die Fragen nach dem Hydrationsgrad, der Struktur der adsorbierten Ionenschicht, der Parallelrichtung von Dipolen, der Einfluß der Wertigkeit und der Natur der Anionen und viele andere Faktoren stehen hier zur Erörterung. In letzter Zeit finden sich auch Ansätze, durch Anwendung quanten- bzw. wellenmechanischer Überlegungen tiefer in die energetischen Veränderungen bei der kathodischen Abscheidung einzudringen, wobei auch die Frage nach der Mindestenergie der hierangeführten Metallelektronen, die mit der Hydrationsenergie und dem Ionisierungspotential bzw. der Austrittsarbeit verknüpft ist, eine wichtige Rolle spielt. Die Beeinflussung des Durchmessers der Doppelschicht bzw. des Kathodenfilms infolge von Änderungen der Viscosität, Dichte, Diffusion, Konvektion, Überführung, Temperaturänderungen, die Abhängigkeit von laminaren oder turbulenten Strömungsscheinungen, das Verhältnis der Konzentration der abzuscheidenden Metallionen im Kathodenfilm zu denjenigen anderer Kationen, z. B. denen der sog. Leitsalze, zu den Lösungsmitteldipolen, Kolloiden usw. — alles das sind z. T. noch offene Fragestellungen, die hier nur angedeutet werden können. Gerade die Bearbeitung dieser Fragen aber ist von größtem praktischen Interesse, weil sich trotz der zweifellos großen Erfolge der heutigen Galvanotechnik durch ein vertieftes Eindringen in den inneren Mechanismus der Abscheidung Hinweise für die Verbesserung bestehender Verfahren und Möglichkeiten für neue Methoden ergeben.

Man kann auf Grund dieser Darlegungen die Grundlagenforschung für die moderne Galvanotechnik in zwei große miteinander verknüpfte Aufgabengebiete gliedern: einmal die Aufklärung der sich an der metallischen Seite der Doppelschicht abspielenden Vorgänge, und zum anderen die Gewinnung näherer Unterlagen über die Struktur des „Kathodenfilms“.

In das erste Aufgabengebiet fallen einerseits alle Untersuchungen über die Oberflächenbeschaffenheit des zu galvanisierenden Grundmetalls und seine Veränderungen durch die mannigfachen Methoden der Vorbehandlung im Hinblick auf seine Aufgabe, die ersten Schichten des kathodischen Niederschlags aufzunehmen und zu verankern. Die für die spätere Verwendung des galvanisierten Metall so wichtige Haft-

*) Vgl. hierzu auch H. Fischer, „Moderne elektrochemische Verfahren zum Schutz metallischer Oberflächen“, diese Ztschr. 49, 493 [1936].

festigkeit in ihrem Zusammenhang mit Adsorptions- und Adhäsionskräften ist bekanntlich von der Struktur dieser Oberflächenschichten sehr stark abhängig, worüber sich spezielle Aufschlüsse durch Abscheidungen auf Einkristallen ergeben haben. Andererseits wird man parallel dazu den erzeugten Niederschlag, auch in verschiedenen Stadien der Abscheidung, in Abhängigkeit von den verschiedenen Versuchsbedingungen möglichst einwandfrei zu untersuchen haben. Mikroskopische Prüfungen der Struktur mit und ohne Anätzung und Wärmebehandlung sind in den letzten Jahren durch röntgenographische und vor allem Elektronenbeugungsmethoden ergänzt und sehr verfeinert worden, nebenher müssen unbedingt sorgfältige metallurgische Prüfungen gehen, wie sie in neuerer Zeit besonders an Nickelniederschlägen durch genaue Härtebestimmungen ausgeführt worden sind. Besondere Bedeutung wird dabei vielleicht die Benutzung der neueren Mikrohärteprüfer erlangen, welche es gestatten, auf Niederschlägen Bezirke von wenigen μ Durchmesser, also z. B. kleine Einschlüsse, auf ihre Härte hin zu untersuchen. Die objektive Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit ist auch zur Beurteilung der Korrosionseigenschaften sehr wichtig.

Methodisch schwieriger zu bearbeiten ist das zweite Aufgabengebiet, welches sich mit der Aufklärung der Zusammensetzung des Kathodenfilms und den sich in ihm abspielen Vorgängen befaßt. Die dabei zu untersuchenden Faktoren sind schon kurz geschildert worden. Vielleicht ist noch ein Hinweis auf zwei wichtige Punkte hier angebracht:

Bekanntlich ist es vor allem für die elektrometallurgischen Verfahren, aber auch für viele Zweige der Galvanotechnik äußerst erwünscht, die Stromdichte über das bisherige Maß hinaus aus mehreren Gründen, z. B. zur Abkürzung der Elektrolysedauer, stark zu erhöhen. Schon bei relativ niedrigen Stromstärken wird nun aber eine weitere Erhöhung der Stromdichte dadurch begrenzt, daß es nicht ohne weiteres gelingt, die für die angewandte Stromstärke erforderliche Konzentration an Metallionen im Kathodenfilm — dem unmittelbaren Reservoir für die Abscheidung — aufrechtzuerhalten, vor allem nicht bei größerer Dicke dieser Flüssigkeitsschicht. Sein Durchmesser ist u. a. abhängig von der Dichte, der Viscosität und der Bewegung des Elektrolyten bzw. der Elektrode. Bekannt ist der günstige Einfluß einer Temperatursteigerung zur Herabsetzung der Viscosität und damit zur Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit der den Kathodenfilm durchsetzenden Metallionen; wenig untersucht dagegen und doch von großer Bedeutung ist der Einfluß anwesender Fremdsalze und anderer Zusätze auf die Viscosität der Filmflüssigkeit. Außerordentlich wichtig ist der günstige Einfluß der Bewegung des Elektrolyten bzw. des gegenseitigen Geschwindigkeitsunterschiedes von Elektrolyt und Elektrode. Hier besitzt man ein sehr wirksames Mittel, um den Durchmesser der Flüssigkeitsschicht an der Kathode herabzusetzen und damit bei wesentlich höheren Stromdichten zu arbeiten, wenn es gelingt, andere damit gekoppelte Schwierigkeiten, wie z. B. Aufwirbelung von Trübungen und zu große Spannungsabfälle in den Stromzuführungen und unzulässige Erwärmung, zu vermeiden. Zweifellos am wirksamsten ist das Arbeiten mit rotierenden Kathoden, das zwar für viele normale galvanotechnische Verfahren ausscheidet, für Spezialfälle aber, wie z. B. die Herstellung von Blechen und Galvanisierung von Drähten, eine große Bedeutung hat. Z. B. kann man heute elektrolytisch Kupferfolien auf rotierenden Hartbleizylindern mit Stromdichten von über 2000 A/m² herstellen, und bei der Verzinkung von schnell durch ein Bad bewegten Eisendrähten ist man sogar bis zu den ungewöhnlichen Stromdichtewerten von 14000 A/m² gelangt. Laboratoriumsmäßige Versuche im elektrochemischen Institut der Columbia University in New York mit extrem schnell rotierenden Kathoden haben interessante Aufschlüsse über die Möglichkeiten zur Abscheidung von Dichten und guthaltenden Niederschlägen auch aus sehr verdünnten Lösungen bei relativ hohen Stromdichten ergeben.

Diese Frage ist auch mit dem zweiten Problem verknüpft, nämlich mit der Veränderung des pH-Wertes im Kathodenfilm gegenüber dem in einiger Entfernung davon gemessenen pH-Wert des Elektrolyten. Bei allen Metallen, bei denen besonders bei höheren Stromdichten eine gleichzeitige Entladung der anwesenden Wasserstoffionen eintritt, wie z. B. beim Nickel, Zink, Chrom, Eisen usw., muß ja in unmittelbarer

Kathodennähe der pH-Wert ansteigen. Dieser Anstieg kann sich — was i. allg. übersehen wird — sehr leicht selbst dann schädlich auswirken, wenn die Hauptmenge des Bades relativ stark sauer ist. Dann kann auch das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Metallhydroxyds überschritten werden, womit der erste Schritt auf dem Wege zum Einbau von oxydischen oder basischen Verbindungen in dem Kathodenniederschlag getan ist. Es scheint, als ob dieser bisher zu wenig beachtete Vorgang für eine Reihe von Eigenschaften des Kathodenniederschlags mitverantwortlich zu machen ist, die man bisher anderen Ursachen zuschrieb. So ist nach vorläufigen Untersuchungen an Eisen, Nickel und auch Chrom die Härte der bei bestimmten Bedingungen erhaltenen Überzüge mindestens zu einem Teil nicht allein auf den mit aufgenommenen Wasserstoff, sondern auf basische oder oxydische Einschlüsse zurückzuführen, die übrigens häufig noch die unangenehme Eigenschaft haben, als Ansatzpunkte für Wasserstoffbläschen und Keimzellen für Pittings zu wirken. Systematische Forschungen in dieser Richtung werden sicherlich weitere wichtige Aufschlüsse bringen.

Die Einflüsse der Stromdichte bzw. die Beziehungen zwischen Stromdichte und Potential müssen mit Hilfe verfeinerter Potentialmessungen untersucht werden und werden uns erlauben, tiefer in den Mechanismus der Vorgänge im Kathodenfilm einzudringen. Die bei gleicher Ionenkonzentration mit der Stromdichte zunehmende Intensität des elektrischen Kraftfeldes an der Kathode im Verhältnis zur Stärke des Kraftfeldes der Oberflächenatome beeinflußt die Lage der zur Einordnung in das Gitter bereiten dehydratisierten Metallionen, und über das Verhältnis der Intensitäten dieser Kraftfelder kann man vor allem aus Stromdichte-Potentialkurven Anhaltspunkte bekommen, die auch für eine Reihe anderer praktisch wichtiger Faktoren, so vor allem für die Tiefenstreuung, von Bedeutung sind. Messungen der Polarisation an belasteten Kathoden sind daher besonders wichtig, wobei nicht nur die absolute Polarisation, sondern auch ihre Änderung mit der Stromdichte berücksichtigt werden muß; das Produkt beider scheint von Einfluß auf den Keimbildungsvorgang zu sein. Freilich sind die methodischen Schwierigkeiten einer einwandfreien Polarisationsmessung nicht gering, und es ist durchaus möglich, daß sich schon durch Verbesserung dieser Meßmethodik neue Aufschlüsse erwarten lassen.

Man sieht aus der andeutungsweisen Erörterung der behandelten beiden Aufgabengebiete, wie mannigfaltig die zu bearbeitenden Forschungsaufgaben sind. Und wenn auch in der Galvanotechnik die praktischen Erfahrungen des Betriebs, die schon zu so bemerkenswerten Erfolgen geführt haben, nicht hoch genug eingeschätzt werden können, so ist andererseits gerade dieser Zweig der technischen Elektrochemie ein Schulbeispiel für eine außerordentlich tiefe Befruchtung der Praxis durch ein eingehendes Studium und zweckentsprechende Anwendung der wissenschaftlichen Grundlagen.

Eine vertiefte Grundlagenforschung wird in lebendiger Zusammenarbeit mit der Praxis in Zukunft erst recht in der Lage sein, für die Lösung der vielen technischen Probleme, sei es zur Verbesserung und Intensivierung bestehender Arbeitsmethoden, sei es zur Durchbildung neuer Verfahren, wichtige Bausteine zu liefern. Es sei zum Schluß kurz nur auf einige der technischen Probleme hingewiesen.

Eine schnelle Entwicklung hat die Durchbildung der Verfahren genommen, die sich mit der Abscheidung glänzender Metallüberzüge befassen, zu deren Herstellung ein besonderer Anreiz wegen ihrer größeren Korrosionsbeständigkeit, der Vermeidung von Verlusten beim Polieren, Materialersparnis wegen der geringeren Niederschlagsstärke usw. gegeben ist. Die kontrollierte Abscheidung von Legierungen mit günstigen mechanischen Eigenschaften befindet sich noch im Anfangszustand und bietet mannigfache Entwicklungsmöglichkeiten. Das gleiche gilt für die Abscheidung seltener Metalle, bei denen der höhere Preis einmal wegen der geringen benötigten Metallmengen, und zum anderen durch die Erzielung besonderer Eigenschaften keine hemmende Rolle spielt, wie etwa das Beispiel der Rhodinierung gezeigt hat. Noch ganz wenig erforscht ist das Problem der Metallabscheidung aus nichtwäßrigen Lösungen, die für einzelne unedle Metalle vielleicht einmal große Bedeutung erlangen kann. Die an sich technisch gelöste Aufgabe der Galvanisierung von

Leichtmetallen ist eng mit der Forderung verknüpft, den Niederschlag im Hinblick auf den Korrosionsschutz möglichst porenfrei abzuscheiden. Eine vordringliche Aufgabe ist der Ersatz des Zinns im Weißblech. Die so erfolgreiche Entwicklung der Verchromungsverfahren, insbes. der Hartverchromung, ist noch nicht abgeschlossen; weitere Versuche, das Chrom aus Cr^{III}- bzw. Cr^{II}-Lösungen abzuscheiden, sind trotz aller bisherigen Mißerfolge nicht aussichtslos. Die Galvanisierung neuer Austauschwerkstoffe erfordert ein eingehendes Studium; auf dem Gebiet der Veredelung von nichtmetallischen Werkstoffen durch Galvanisierung sind beachtliche Anfangserfolge erzielt worden.

In enger Beziehung zur Galvanotechnik stehen die Verfahren, bei denen es sich darum handelt, Metalle und nichtmetallische Stoffe durch galvanische Zwischenschichten zu verbinden, ebenso die direkte elektrophoretische Abscheidung von nichtmetallischen Verbindungen, wie z. B. Kunststoffen, auf Metallen.

Das gleiche gilt für das ausgedehnte Gebiet der anodischen Oxydation von Leichtmetallen und ihren Legierungen, wo die bisherigen Schwierigkeiten beim Magnesium in letzter Zeit durch Ausbildung neuer Verfahren z. T. überwunden worden sind. Vielleicht liegen in der Ausbildung der anodischen Oxydationsverfahren auf andere Metalle

noch zukunftsreiche Möglichkeiten, wie bei dem wichtigen Problem der rostsicheren Oxydation von Eisen. Eine interessante Anwendung der elektrolytischen Oxydation stellt das anodische Polieren von Metalloberflächen dar.

Diese kleine und durchaus unvollständige Aufzählung aktueller Probleme, zu denen nun noch der ganze Komplex der Verbesserung der Rationalisierungsbestrebungen und der Methoden der Badkontrolle hinzukommt, gestattet schon einen Ausblick auf den Umfang der zu bearbeitenden Aufgaben. Die deutsche Wissenschaft hat auch mit Rücksicht auf die intensive Tätigkeit des Auslandes den Willen und die Verpflichtung, alle ihre Kräfte anzuspannen, um durch Anwendung bewährter Forschungsmethoden und Einführung neuer Verfahren — von denen nur auf die im Anfang ihrer Entwicklung stehende Beeinflussung der Metallabscheidung durch Hochfrequenz- und Ultraschallfelder hingewiesen sei — den bestehenden Vorsprung der deutschen galvanotechnischen Industrie zu halten und zu vergrößern. Für den Elektrochemiker ist diese Aufgabe um so reizvoller, als ja auch die Grundlagen der Metallzerstörung, also der Korrosion, zu einem erheblichen Teil elektrochemischer Natur sind und sich aus ihrem Studium viele richtungsweisende Anregungen für den Oberflächenschutz durch galvanotechnische Verfahren ergeben.

Eingeg. 15. Januar 1941. [A. 2.]

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie

10. Synthesen mit Diazomethan*)

Von Dr. BERND EISTERT
Ludwigshafen a. Rh.

Inhalt: A. Konstitution — B. Darstellung — C. Eigenschaften — D. Reaktionen mit acidem Wasserstoff — E. mit Carbonylverbindungen — F. Säurehalogeniden, Thiocarbonylverbindungen — G. mehrfachen Kohlenstoffbindungen — H. freien Radikalen — I. Einige bewährte Arbeitsvorschriften.

Das Diazomethan ist jedem Organiker bekannt als Methylierungsmittel für saure Verbindungen, wie Carbonsäuren, Phenole und Enole. Es verwandelt diese Verbindungen in ihre Methylderivate, d. h. in ihre Methylester bzw. -äther; vor anderen Methylierungsmitteln hat es den großen Vorteil, daß es in neutralem Medium angewendet wird und daß es keine nicht-flüchtigen Nebenprodukte liefert.

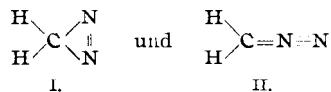
Neben dieser bekanntesten Reaktion des Diazomethans hat in neuerer Zeit eine Reihe weiterer, z. T. neuartiger Umsetzungen dieser so reaktionsfähigen und heute sehr bequem und billig zugänglichen Verbindung Bedeutung gewonnen, so daß es sich verlohnkt, sie zusammenhängend zu betrachten und auf ihre Anwendungsfähigkeit hinzuweisen. Es gibt unter diesen Reaktionen solche, die präparativ wichtig geworden sind, und andere, deren Bedeutung mehr auf analytischem Gebiete liegt, weil sie von bestimmten Konstitutionsmerkmalen abhängig sind, so daß ihr Eintreten auf das Vorliegen eben dieser konstitutiven Besonderheiten hinweist.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich hauptsächlich mit dem Diazomethan selbst, doch wird gelegentlich auch auf das Verhalten seiner Homologen und Substitutionsprodukte hingewiesen.

Bevor wir uns den verschiedenen Reaktionen im einzelnen zuwenden, müssen wir kurz auf die Konstitution des Diazomethans eingehen, die ja für sein Verhalten verantwortlich ist.

A. Konstitution.

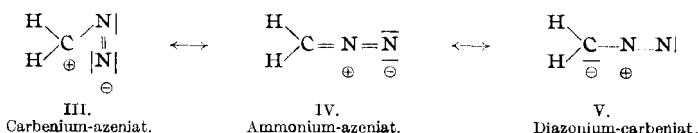
Für eine Verbindung der Elementarzusammensetzung CH_2N_2 kommen nach der klassischen Strukturlehre zwei Formeln in Betracht, die „Dreiring“-Formel I und die „offene“ Formel II. Für jede der beiden Formeln lassen sich gewichtige



Gründe anführen (Curtius bzw. Thiele); eine Entscheidung zwischen ihnen scheint nicht möglich. Vor einigen Jahren zeigte Boersch¹⁾ an Hand von Elektronenbeugungsaufnahmen, daß die beiden Stickstoffatome und das Kohlenstoffatom im Diazomethandampf auf einer Geraden liegen müssen. Damit

scheint Formel I endgültig „widerlegt“ zu sein. Die Elektronentheorie führt uns indes zu einer Lösung der Frage, die beiden Formeln gerecht wird²⁾.

In den klassischen Strukturformeln soll bekanntlich nur zum Ausdruck kommen, daß zwischen den durch Striche verbundenen Atomen irgendwelche engeren Beziehungen bestehen. Welcher Art diese „Valenzen“ sind, wird nicht gesagt. Die Elektronentheorie lehrt, daß man zwei Arten solcher „Valenzen“ scharf unterscheiden muß: Einerseits wirkliche Bindungen, bewirkt durch gemeinsame Elektronenpaare, und andererseits rein elektrostatische Ionenbeziehungen wie im Na^+Cl^- . Stickstoff kann nur vier wirkliche Bindungen betätigen; die sog. „fünfte Valenz“ des Stickstoffs ist stets eine Ionenbeziehung. Von diesem Standpunkt aus geht die klassische Formel II des Diazomethans in die Elektronenformeln IV oder V über, je nachdem, ob man von den fünf „Valenzen“ des mittleren N-Atoms eine zum C führende oder eine der zum anderen N führenden als Ionenbeziehung auffaßt. Aber auch die Formel I läßt sich so betrachten, daß nur die eine C-N-„Valenz“ eine



wirkliche Bindung, die andere dagegen eine Ionenbeziehung ist. Wir erhalten so (nach Ergänzung der einsamen Elektronenpaare) aus Formel I die Elektronenformeln III oder V, je nachdem, ob wir den Kohlenstoff zum Sitz einer positiven oder einer negativen Ionenladung werden lassen.

Diese zunächst formale Betrachtungsweise erhält ihren Sinn durch den Umstand, daß die drei Elektronenformeln III, IV und V sich nur durch die Anordnung der Elektronen unterscheiden, nicht dagegen durch die Atomanordnung (auch Formel III erfüllt die Forderung, daß die beiden N-Atome und das C-Atom auf einer Geraden liegen können!). Formeln, die sich nur durch die Verteilung der Elektronen voneinander unterscheiden, sind nach der heutigen Theorie Grenzformeln

¹⁾ Beitrag 9 dieser Reihe: Nelles, „Substitutionen an aliphatischen Verbindungen“, s. diese Ztschr. **54**, 77 [1941].
²⁾ Mh. Ohm. **65**, 331 [1935].

³⁾ Zu den elektronentheoretischen Fragen vgl. B. Eistert: „Tautomerie und Mesomerie“ (Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge, herausg. v. R. Pummerer, N. F., Heft 40, Stuttgart 1938). Diese Arbeit wird im folgenden als „Buch“ zitiert. Vgl. a. B. Eistert, diese Ztschr. **52**, 353 [1939]. Siehe ferner Eugen Müller: „Neuere Anschaulungen der Organischen Chemie“ (Berlin 1940); dort u. a. ausführlichere Behandlung der Diazomethan-Mesomerie und des Iso-diazomethans.