

Natriumsulfid vermag schon in der Kälte zu wirken, während eine kochende 0,65%ige Kaliumcyanidlösung in 30 min eine Kontraktion von 12,5% auslöste. Mit einer gesättigten Silber-sulfatlösung beobachtete man in der Siedehitze in 5 h eine Verkürzung um 28% und mit einer kochenden 5%igen Natrium-bisulfatlösung in 30 min eine solche von 30%. Durch diese merkwürdigen Erkenntnisse erhält die Ansicht eine erhebliche Stütze, daß die Voraussetzung für eine Faserschrumpfung die Aufspaltung der hindernden SS-Bindungen ist. Zugleich wird damit das Problem des inneren Zusammenhanges zwischen Cystin-gehalt und wichtigen mechanischen Fasereigenschaften deutlich.

Daher ist die unmittelbare chemische Untersuchung obiger Reaktionstypen besonders wichtig. Eine Reihe von Modellversuchen an einfachen Disulfiden ist auch hierzu bekannt, obwohl das Studium an der Wollfaser selbst den größten Fortschritt bringt. So haben kürzlich *Elthworth* und *Phillips*⁴⁰⁾ die stark p_H -abhängige Einwirkung von Natrium-bisulfat auf Fasern untersucht (Gleichung 16) und durch Erfassung des Thioischwefels das Ausmaß der SS-Spaltung quantitativ ermittelt. Bei $p_H = 5$ war die Reaktionsgeschwindigkeit am größten.

Mit den bisherigen Darlegungen ist aber das Bild der Umsetzungen an den SS-Bindungen der Wollfasern noch keineswegs erschöpft. Wir wissen z. B., daß Oxydationsmittel, wie etwa H_2O_2 ⁴¹⁾, bei den Bleichvorgängen und Chlor bei dem

technisch so wichtigen Chloren von Wollgewebe an den SS-Brücken angreifen und erinnern uns daran, daß eine schonende Zerstörung des ganzen Fasergefüges durch Reduktion dieser Gruppe mit Thioglykolsäure in alkalischer Lösung möglich ist⁴²⁾, ohne daß die Eiweißsubstanz dabei chemisch verändert wird. Wie eng die Widerstandsfähigkeit der Wolle mit dem Disulfidschwefel verbunden ist, geht schon daraus sehr eindrucksvoll hervor, daß das Wollekeratin im Darm der Kleidermottenlarve erst dann fermentativ angegriffen werden kann, wenn die SS-Bindungen durch das alkalische und reduzierende Milieu des Darmsaftes aufgebrochen und hydriert sind⁴³⁾.

Die SS-Bindung der Wollfaser bedingt also eine Reaktionsfähigkeit von erstaunlicher Vielseitigkeit und überschattet wichtige Verarbeitungsverfahren der Textilindustrie. Technische Prozesse sind dieser Eigenart des edlen Rohstoffes anzupassen, und stets ist auf die Erhaltung dieser wesentlichen strukturellen Komponente zu achten. Voraussetzung ist, daß eine weitgefächerte Wollforschung sich um die Herausarbeitung der allgemeinen Gesetzmäßigkeiten bemüht und die noch offenen Fragen löst, die sich aus der einseitigen Betrachtungsweise besonderer Art ergeben. Solange es aber eine Disulfid-schädigung der Wollfaser gibt, wird die Reaktionsfähigkeit der SS-Bindung nicht Diener, sondern Meister der Industrie sein.

Eingeg. 14. März 1941 [A. 15.]

³⁹⁾ Biochem. J. **32**, 837 [1938].

⁴¹⁾ M. Harris u. Mitarb., J. Res. nat. Bur. Standards **16**, 304 [1936]; **18**, 623 [1937]; **20**, 555, 539 [1938].

⁴²⁾ D. R. Goddard, L. Michaelis, J. biol. Chemistry **106**, 605 [1934]; **112**, 361 [1935]; A. Schöberl, P. Rambacher, Liebigs Ann. Chem. **538**, 84 [1939].

⁴³⁾ K. Linderström-Lang, F. Dusing, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **237**, 131 [1935].

Statistisches aus der Sulfid- und Phosphid-Chemie*)

Von Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. Dr. techn. e. h. WILHELM BILTZ

Hannover, Institut für Anorganische Chemie der T. H.

Göttingen, Universität

In Arbeiten, deren Beginn zum Teil schon fast 40 Jahre zurückliegt und die seit etwa 12 Jahren auf einer breiteren Basis gefördert werden konnten, haben wir die Verbindungsfähigkeit von Metallen mit Schwefel und Phosphor untersucht. Wir verfahren präparativ, tensionsanalytisch, thermoanalytisch, röntgenographisch und calorimetrisch. Hinsichtlich des Begriffes „Verbindung“, wie er hier angewendet werden soll, wollen wir uns in dreifacher Hinsicht einigen:

1. Die Homogenitätsbereiche unserer Stoffe sind höchst verschieden. Im Interesse der Einheitlichkeit definieren wir: Eine chemische Verbindung besteht aus geordneten Atomen verschiedener Art, deren Mengenverhältnis in bestimmten Grenzen liegt. Damit ist in einer Hinsicht ein durch die Beträge der Homogenitätsbereiche bedingter Gegensatz ausgeschaltet; aber wir verkennen nicht, daß die Problematik der Frage nur verschoben, nicht beseitigt ist; denn die „bestimmten Grenzen“ sind unter Umständen z. B. temperaturvariabel.

2. Nur solche Stoffe wollen wir als Verbindungen berücksichtigen, die unter bestimmten Bedingungen des Druckes und der Temperatur im Gleichgewicht mit den Partnern erfaßbar waren. Wir nennen sie „stabile“ Verbindungen. Wir registrieren also z. B. nicht Fe_2S_3 , weil es irreversibel in die Nachbarsulfide zerfällt; nicht MoS_3 , weil es instabil nur im Energiegefälle einer stofflichen Abwandlungsfolge komplexer Ausgangsmaterialien auftritt. In dieser Begrenzung liegt eine notwendige Willkür. Wenn aber aus einem Exempel etwas thermodynamisch Brauchbares erhofft wird, darf man in das Exempel nicht Material hineinstecken, vor dem, wie *van 't Hoff* sagte, die Thermodynamik steht, wie vor einer komplizierten und bis zur Unbrauchbarkeit verrosteten Dampfmaschine, womit indessen *van 't Hoff* gewiß kein Werturteil über die instabilen Stoffe abgeben wollte, deren Werden und Vergehen ja die Chemie des Lebensvorganges bedeuten.

3. Eine weitere notwendige Einschränkung liegt in der Begrenztheit der Versuchsbedingungen. Es kann sein, daß sich z. B. unter dem Druck der Erdtiefe oder im außerirdischen Raum andere Verbindungen zeigen, als wir sie darstellen konnten.

Die primitivste Frage der Verwandtschaftslehre ist die qualitative nach der Verbindungsfähigkeit überhaupt. Diese Frage war zu Beginn unserer Arbeiten in der Phosphidchemie keineswegs überall beantwortet. Über diese erste Primitivfrage hinaus ergibt nun das wie eben definierte Versuchsmaterial die Antwort auf die nächst primitive Frage: einen Wert oder, wenn man will, einen Begriff, nämlich die Anzahl stabiler Verbindungen, die ein Element mit einem Vergleichselement eingeht. Eine solche Statistik war in der Chemie bisher nicht üblich und allgemein wohl auch kaum möglich; das Ergebnis ist darum neuartig. Wohl war man sich bewußt, daß es viele Kohlenwasserstoffe, wenig Silane und nur ein Natriumhydrid gibt, daß Kobalt viele Komplexe mit Ammoniak eingeht, Alkalimetallhalogenide aber nur wenig zahlreiche bilden. Als ich *Tammann* vor nun schon geraumer Zeit von den zahlreichen Sulfiden und Phosphiden des Nickels erzählte, sagte er: „Das ist beim Nickel immer so.“

Wir sind aber jetzt in der Lage, bei den meisten Metallen abzuzählen und anzugeben, welches die Verbindungszahl der Sulfide und Phosphide ist. Von einem neuartigen Zahlenwert, falls er sinnvoll ist, muß man verlangen, daß er ein System erkennen läßt, und daß er einen Charakterwert für das betreffende Element darstellt.

Auf Abb. 1 sehen wir für die Metalle der langen Perioden die Anzahl der Sulfide aufgetragen, die sie bilden. Es ergibt sich der Satz der Häufigkeitsperiodizität: Die Anzahl der Verbindungen in dem hier betrachteten Bereich ist eine periodische Funktion der Gruppennummer derart, daß jede lange Periode nochmals periodisch unterteilt wird. In der Kaliumperiode liegen Höchstwerte bei K, Ti, Ni, Ga, d. h. in Gruppe I, IV, VIII und IIb. Das ist eine Gesetzmäßigkeit, kein Zufall; wir haben sie nicht gesucht, und der Wunsch war keineswegs der Vater des Ergebnisses, sondern es kam einigermaßen überraschend. Gewiß sind bei weiterer Erfahrung noch kleinere Änderungen in der Abbildung zu erwarten; aber ein Zufall scheint ausgeschlossen. Denn, was die Kaliumperiode zeigt, gibt auch die Rubidium- und Caesiumperiode. Die Häufigkeitsperiodizitäten sind symmetrisch; nur ist in Gruppe VIII das Maximum um eine Ordnungszahl nach links verschoben. Ferner geben die Phosphide in

*) Vorgezogen anläßlich der Tagung der Arbeitsgruppe für Anorganische Chemie des VDCh in Prag am 16. Mai 1941.

Abb. 2 ähnliche Häufigkeitskurven; allerdings fällt hier einstweilen die Einbeziehung der ersten Gruppen noch

Es ordnen sich nun Einzelbeobachtungen ein, z. B. das Wissen Tammans um die hohe Verbindungsanzahl beim Nickel; die Tatsache, daß es bisher noch nicht möglich war, stabile Goldsulfide oder stabile Bleiphosphide zu fassen.

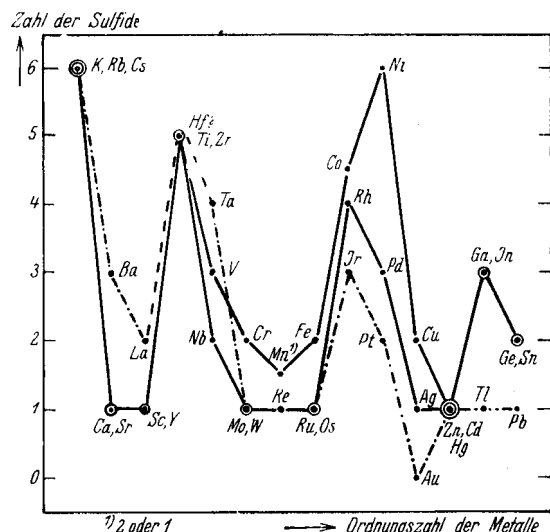


Abb. 1. Häufigkeitsperiodizität der Sulfide.

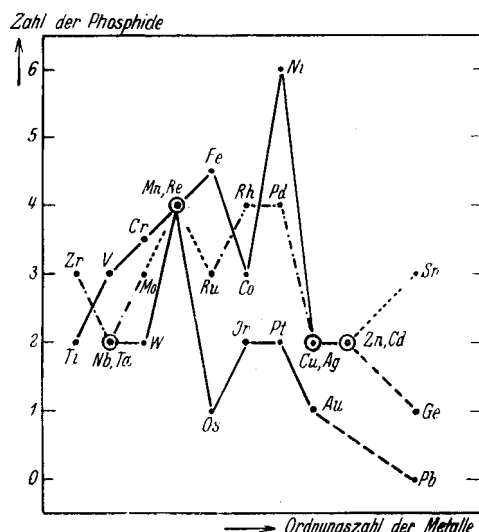


Abb. 2. Häufigkeitsperiodizität der Phosphide.

weg, weil wir darüber nichts Genaues wissen. Wir erkennen aber den Parallelismus. Das Maximum in Gruppe VIII

unterschritten (halbmetallische Subverbindungen). Beispiele für Subverbindungen geben die Zusammenstellungen in Tabelle 1, 2 und 3. Vergleicht man die Häufigkeitskurven für die drei Perioden auf dem Sulfidbild (Abb. 1), so sieht man, wie die Kurve der Rubidiumperiode der Kurve der Kaliumperiode bis Zr folgt und dann tiefer liegt. Die Kurve der Caesiumperiode liegt bis W über der Kurve der Kaliumperiode, folgt ihr dann bis Os und liegt dann tiefer. Wir haben in diesem Befunde einen Ausdruck einer von mir schon früher oft genannten Valenzregel für homologe Elemente: „Von homologen Elementen der Hauptgruppen und homologen Übergangselementen sind die leichteren oft durch die Beständigkeit niederer Verbindungen, die schwereren durch die Beständigkeit höherer Verbindungen ausgezeichnet.“ Dort, wo die Polyverbindungen häufigkeitsbestimmend sind, werden also die Verbindungen der Caesiumperiode besonders zahlreich und stabil sein (Cs, Ba, La, Ta); dort, wo die Subverbindungen häufigkeitsbestimmend sind, werden die Verbindungen der Caesiumperiode wenig zahlreich sein. Damit ist der Anschluß der Lage der Häufigkeitskurven an die Valenzregel für homologe Elemente gegeben. Beispiele für die Valenzregel in Gruppe VIII gibt Tabelle 4.

Tabelle 1.
Sulfide aus der Kaliumperiode.

n	m ¹⁾	1	5	3	2	1-2	2-3	5	6	2	1 ²⁾
>2			TiS ₃	VS ₄							
2			TiS ₂			(MoS ₂)	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂		
1,5		Sc ₂ S ₃	Ti ₂ S ₃	V ₂ S ₃	Cr ₂ S ₃		FeS 1,15 1,00	Co ₂ S ₃	(FeNi) ₃ S ₄		
1			TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS Co ₂ S ₃ Co ₃ S ₄	NiS (NiFe) ₃ S ₄ Ni ₂ S ₃ ~Ni ₄ S ₅ Ni ₃ S ₄	CuS	ZnS
	2									Cu ₂ S	
>2			Subsulfid								

¹⁾ n bedeutet Zahl der S-Atome, m Zahl der Metallatome in der Formel A_mB_n.

²⁾ Anzahl der Sulfide.

Tabelle 2.
Sulfide aus der Caesiumperiode.

n	m	2	4	1	1	1	3	2
>2			Ta ₂ S ₄	(WS ₃)	(Re ₂ S ₃)			
2		La ₂ S ₃	Ta ₂ S ₃	WS ₂	ReS ₂	OsS ₂	Ir ₂ S ₃ IrS ₂	PtS ₂
1,5		La ₂ S ₃	Zwei Subsulfide				Ir ₂ S ₃	
1	2							PtS

Tabelle 3.
Phosphide aus der Rubidium- und Caesiumperiode.

3	4	4	2
	RbP ₃		AgP ₃
RbP ₂	RbP ₂	PdP ₂	AgP ₂
RbP	Rh ₂ P ₃ Rh ₂ P		
Ru ₂ P		Pd ₂ P ₂ Pd ₃ P	
		Pd ₂ P	

Tabelle 4.
Zur Valenzregel homologer Elemente.

FeP ₂	FeP	Fe ₂ P	Fe ₃ P
RuP ₂	RuP	Ru ₂ P	
OsP ₂			

		CoS ₂		CoS	Co ₂ S ₃	(Co ₃ S ₄)
		Rh ₂ S ₃		Rh ₂ S ₃		Rh ₂ S ₃
Ir ₂ S ₃		IrS ₂	Ir ₂ S ₃			

ist unterteilt beim Co-Minimum und (mit Linksverschiebung) beim Ru- und Os-Minimum.

Man wird nach der Energetik der nach Häufigkeiten geordneten Verbindungen fragen. Darüber möchte ich jetzt nicht sprechen. Der Schlüssel zum Verständnis dürfte bei dem funktionellen Zusammenhang zwischen Aufweitungs- und Anlagerungsarbeit liegen, wie sich das bei den Polyverbindungen bereits bewährt hat.

Mein Thema war systematische Verwandtschaftslehre. Das hier vorgelegte Teilergebnis ist eine Stöchiometrie, d. h. eine Voraufgabe und ein Beginn der systematischen Verwandtschaftslehre. Gewiß liegen zahlreiche energetische und strukturelle Erfahrungen vor; indessen gibt es noch viele Lücken, in die oft nur ein Schlußstein zu setzen ist.

Vorläufig gibt aber schon die Statistik nach den Häufigkeitszahlen und ihrem Charakterwert ein neues Mittel zur Schilderung der Chemie von Verbindungsklassen. Eine nahe-liegende Aufgabe, Entsprechendes, wie bei den Sulfiden und Phosphiden, durch Auswertung von Bekanntem, z. B. bei Oxyden und intermetallischen Verbindungen, vorzunehmen, dürfte relativ einfach sein. Aber in anderen Fällen mangelt es noch allzusehr an systematischer Erfahrung, die beizubringen noch die Arbeit langer Zeit brauchen wird.

Eingeg. 18. Juni 1941. [A. 45.]