

Warum wird Formaldehyd-sulfoxylsäure unter Aufnahme von 4 At. Jod in Schwefelsäure und Formaldehyd gespalten, während Formaldehyd-bisulfit von Jod nicht verändert wird?

Warum lassen sich die Kondensationsprodukte aus Formaldehyd-bisulfit und Aminen durch Cyankalium in Sulfit und Nitrile spalten, während die analoge Reaktion mit den entsprechenden Sulfoxyverbindungen nicht¹¹⁾ oder höchstens spurenweise¹²⁾ eintritt?

Warum sind Formaldehyd-sulfoxylsäure und Benzaldehyd-sulfoxylsäure zweibasisch?

Angesichts dieser Eigenart der Aldehyd-sulfoxyssäuren und ihrer Verschiedenheit von den entsprechenden Schwefligsäure-Verbindungen, welche sich nicht auf den Unterschied im Sauerstoffgehalt und das Reduktionsvermögen beschränkt, fragt es sich, ob es Sinn hat, Betrachtungen über die Konstitution des Formaldehyd-bisulfits auf das Sulfoxygebiet zu übertragen, wie das bisher geschehen ist. Der Unterschied zwischen beiden Klassen von Verbindungen ist dafür zu groß und findet in den bisher aufgestellten Formeln keinen hinreichenden Ausdruck. Vielleicht wird man mit der Koordinationslehre weiter kommen, wie in der vorigen Mitteilung dargelegt wurde. Die Frage, ob der Kohlenstoff am Schwefel oder am Sauerstoff sitzt, wird dann gegenstandslos. Auch stereochemische Momente (Hinsberg) könnten eine Rolle spielen. Dagegen scheint das ausschließliche Operieren mit den Formeln der älteren Strukturchemie nicht ans Ziel zu führen.

267. Rudolf Ruer und Kurt Bode: Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers. (Entgegnung an Hrn. O. Hönigschmid.)

(Eingegangen am 24. Juni 1926.)

Die unserer Ansicht nach unzutreffende Kritik unserer Arbeit, „Über das Kupferoxyd und das Atomgewicht des Kupfers“¹⁾, welche sich in dem Fünften Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission²⁾ findet, rührt, wie in dem sechsten Bericht dieser Kommission³⁾ mitgeteilt wird, von O. Hönigschmid her. Die Ausstellungen von Hönigschmid²⁾ gegen unsere Arbeit bezogen sich darauf, daß nicht erwiesen worden sei, „daß tatsächlich wohldefiniertes CuO zur Wägung kam“. Wir glauben nachgewiesen zu haben, daß dieser Einwand unberechtigt ist⁴⁾. Da Hönigschmid³⁾ trotz unserer Entgegnung seiner persönlichen Meinung dahin Ausdruck gibt, daß ihm der Beweis für die Oxydul-Freiheit und Gas-Freiheit unseres Kupferoxyds nicht erbracht zu sein scheint, und seine Einwendungen nunmehr zu begründen versucht, so sind wir genötigt, nochmals auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

¹²⁾ Binz und Th. Marx, B. 43, 2350 [1910].

¹⁾ R. Ruer und K. Bode, Z. a. Ch. 137, 101 [1924].

²⁾ B. 58, Heft 1, I—XXVII, und zwar S. VI [1925].

³⁾ B. 59, Heft 1, I—XXX, und zwar S. XI [1926].

⁴⁾ R. Ruer und K. Bode, B. 58, 852 [1925].

Hönigschmid meint zunächst, daß die von uns „zur Beweisführung herangezogenen theoretischen Überlegungen das Vorhandensein idealer, zur Ausbildung der chemischen Gleichgewichts-Zustände notwendiger Versuchsbedingungen voraussetzen, die ihm bei einem gesinterten und in einem Achatmörser gepulverten Metalloxyd nicht gegeben scheinen“. Die von uns herangezogenen „theoretischen Überlegungen“ sind aber nur das Gesetz der konstanten Proportionen, das Grundgesetz der Chemie, ohne dessen Anerkennung eine Atomgewichts-Bestimmung keinen Sinn hat. Daß sich bei unseren Versuchen die chemischen Gleichgewichts-Zustände tatsächlich eingestellt haben, ist dadurch erwiesen, daß die betreffenden Zustände von beiden Seiten erreicht wurden. Hönigschmid hätte sich übrigens, wenn ihm dieser Beweis nicht einleuchtete, durch einen einfachen qualitativen Versuch selbst davon überzeugen können, daß ein gesintertes und in einem Achatmörser gepulvertes CuO , wenn man ihm Sauerstoff entzieht, diesen auch bei niederen Temperaturen mit hinreichender Geschwindigkeit wieder aufnimmt. Glüht man CuO einige Stunden bei etwa 1000° , pulvert das gesinterte Produkt im Achatmörser und erhitzt es im Stickstoff-Strom einige Stunden auf etwa 900° , so wird es in violettrottes Kupferoxydul übergeführt⁵⁾. Ein so hergestelltes Kupferoxydul nimmt beim Erhitzen an der Luft auf etwa 200° nach einigen Stunden eine schwarze Farbe an, geht also schon bei dieser Temperatur in CuO über.

Sodann bezweifelt Hönigschmid die Sicherheit unseres Nachweises der Gas-Freiheit des analysierten CuO . Wir entgasten das CuO durch Glühen in Luft bei etwa 1000° und führten ihm dann den bei dieser Operation gleichzeitig abgegebenen Sauerstoff durch Glühen in Sauerstoff bei etwa 700° wieder zu. Diese Behandlung, welche wir als Glühung bezeichneten, führten wir neunmal aus. Das nach jeder einzelnen Glühung gefundene Gewicht und der durch die Glühung bewirkte Gewichtsverlust finden sich in Tabelle 3 unserer ersten Entgegnung⁶⁾. Der durch jede einzelne Glühung bewirkte prozentische Gewichtsverlust ist an der gleichen Stelle durch Figur 3 graphisch wiedergegeben. Eine durch die angegebenen Punkte gelegte Kurve zeigt eine scharfe Richtungsänderung; sie besteht aus zwei sich schneidenden Kurvenästen, wie es nebenstehende Figur 1 zeigt. Die beiden Kurvenäste müssen zwei verschiedenen Vorgängen entsprechen, und daher muß, da der durch A B dargestellte Gewichtsverlust durch das Austreiben von Fremdgasen verursacht wird, der geringe, von der sechsten Glühung ab konstant 0.0008% pro Glühung betragende Gewichtsverlust, welcher durch das Stück B C dargestellt wird, eine andere Ursache haben. Wir haben die Vermutung ausgesprochen, daß dieser geringe Verlust auf geringe Verflüchtigung des Kupferoxyds zurückzuführen sei, weil wir in dem Quarzrohr, in dem die Glühungen ausgeführt wurden, einen geringen, dunkel gefärbten Beschlag

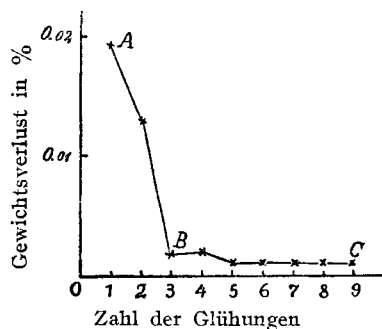


Fig. 1.

⁵⁾ R. Ruer und M. Nakamoto, R. 42, 675 [1923].

⁶⁾ R. Ruer und K. Bode, B. 58, 852 [1925].

beobachteten, und weil eine Verflüchtigung des Kupferoxyds bei der in Frage kommenden Temperatur schon von anderer Seite⁷⁾ beobachtet worden ist. Hönigschmid hält diese Verflüchtigung für zweifelhaft und bezieht sich auf einen angeblich „ganz analogen Fall“ in seinem Laboratorium, der ihn auch „an die Verflüchtigung eines Metalls bei der Versuchs-Temperatur glauben ließ, bis er durch Blindversuche mit dem reinen Metall die Unhaltbarkeit dieser Vermutung erweisen konnte“. Bevor Hönigschmid den Schleier seines Geheimnisses etwas lüftet und zum mindesten angibt, um welches Metall und welche Versuchsbedingungen es sich handelt, können wir uns nicht dazu äußern, inwieweit eine Analogie mit der von uns angenommenen Flüchtigkeit des Kupferoxyds vorliegt.

Die Frage nach der Ursache dieses geringen konstanten Gewichtsverlustes scheint uns übrigens von untergeordneter Bedeutung zu sein. Wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß er beispielsweise durch fortschreitendes Zusammensintern des Kupferoxyds bei 1000° verursacht wird, wodurch dann die bei 700° erfolgende Wiederaufnahme des abgegebenen Sauerstoffs erschwert würde. Für die Analyse selbst würde das nichts ausmachen, da wir das gesinterte Kupferoxyd nach Beendigung der Glühungen im Achatmörser wieder fein zerrieben und bis zur Gewichtskonstanz bei 700° im Sauerstoff-Strom glühten. Von Wichtigkeit ist nur, daß dieser konstante Gewichtsverlust nicht wie der nach jeder Glühung geringer werdende, durch den Kurvenast A B in Figur 1 dargestellte auf Abgabe von Fremdgasen beruht. Das wird durch die Diskontinuität der Kurve A B C bei B bewiesen, ganz abgesehen davon, daß ein solcher Gewichtsverlust proportional der in jedem Augenblick vorhandenen Menge der Fremdgase sein und daher nach jeder Glühung abnehmen müßte, während er in Wirklichkeit konstant wird.

Hönigschmid meint, „daß die Gas-Freiheit des Kupferoxyds sicherer durch Auflösen desselben in luftfreier Säure zu erweisen gewesen wäre“, eine Ansicht, der wir auf Grund unserer Erfahrungen widersprechen müssen. Eine Methode, die im Kupferoxyd eingeschlossenen Gase durch Auflösen desselben in verdünnter, luft-freier Schwefelsäure zu bestimmen, ist von Richards⁸⁾ angegeben worden. Wir haben zunächst den von Richards selbst angegebenen, durch Figur 2 seiner Arbeit dargestellten Apparat benutzt.

Mit diesem suchten wir nach der von Richards gegebenen Vorschrift in 3 g eines durch Glühen des Nitrats erhaltenen Kupferoxyds, welches einer „Glühung“ unterworfen worden, d. h. 2 Stdn. im Luft-Strom bei 1000° und dann längere Zeit im Sauerstoff-Strom bei 700° geglüht worden war, die eingeschlossenen Gase zu bestimmen. Die Auflösung dieses hochgeglühten Kupferoxyds erforderte, trotzdem wir im Wasserbade auf etwa 80° erwärmten, ungefähr 40 Stdn. Es entwickelte sich keine Spur eines Gases. Aus diesem Ergebnis auf die vollständige Gas-Freiheit eines Kupferoxyds, welches nur einer einmaligen Glühung unterworfen war, zu schließen, erscheint uns unzulässig, da nach den Ergebnissen der Glühversuche das Freiwerden von etwa $\frac{1}{3}$ ccm Gas aus den 3 g Kupferoxyd zu erwarten gewesen wäre. In der Tat ergab der folgende Versuch, daß nach dem Richardsschen Verfahren keine vollständig genauen Ergebnisse erhalten werden können. Zunächst füllten wir den Apparat mit ausgekochtem Wasser und erhitzen das Wasser bei gleichzeitiger Evakuierung eine Zeitlang zum Sieden. Brachten wir nun das Wasser unter Atmosphären-Druck einen Augenblick zum Sieden, so beobachteten wir das Auftreten einer kleinen Luftblase. So oft das Aufkochen unter Atmo-

7) E. Mack, G. H. Osterhof und H. M. Kraner, Am. Soc. 45, 617 [1923].

8) Th. W. Richards, Z. a. Ch. 1, 187 [1892].

sphären-Druck wiederholt wurde, zeigte sich eine neue kleine Luftblase. Die durch eine Anzahl solcher Operationen gesammelte, schätzungsweise $\frac{1}{4}$ ccm betragende Luftblase hatte sich bei Zimmer-Temperatur nach einigen Stunden etwa auf die Hälfte verkleinert und konnte durch gelindes Schütteln fast völlig zum Verschwinden gebracht werden. Befand sich in dem Apparat statt Wasser verd. Schwefelsäure, so war das Resultat das gleiche.

Die einfachste Erklärung für das sich immer wiederholende Auftreten einer Luftblase beim Aufkochen der Flüssigkeit ist vielleicht die, daß die Flüssigkeit an der Stelle, an der sie mit Luft in Berührung kommt, Spuren davon absorbiert, welche dann durch Diffusion und Konvektion in das Innere des Apparates gelangen, wo sie durch das Aufkochen wieder ausgetrieben werden. Man sieht hieraus, daß dem Verfahren zwei Fehlerquellen anhaften, die sich mehr oder weniger kompensieren und die beide die Löslichkeit des Gases in der Flüssigkeit zur Ursache haben. Für unseren Zweck, sehr geringe Gasmengen in hochgeglühtem Kupferoxyd genau zu bestimmen, ist das Verfahren daher nicht geeignet. Der Fehler, der durch die Absorption des freigemachten Gases durch die Flüssigkeit bewirkt werden kann, ist übrigens von Richards⁹⁾ schon in Betracht gezogen. Auch der von Scott¹⁰⁾ angegebene, dem gleichen Zweck dienende Apparat erwies sich für unseren Zweck als nicht geeignet.

Hatten wir ihn mit ausgekochtem Wasser gefüllt, das Wasser im geschlossenen luft-leeren Apparat längere Zeit zum Sieden erhitzt und die entstandene Luftblase entfernt, so zeigte sich, wenn wir nunmehr durch das untere Ansatzrohr ausgekochte und im Sieden befindliche verd. Schwefelsäure eintreten ließen und nochmals zum Sieden erhitzten, die Entstehung einer kleinen Luftblase, welche am anderen Tage vollständig wieder absorbiert war. Wir glauben dies darauf zurückführen zu können, daß eine Flüssigkeit, wie die verd. Schwefelsäure, auch bei längerem Kochen an der Luft die absorbierte Luft nicht vollständig abgibt, sondern daß dies erst erfolgt, wenn sie in dem geschlossenen luft-leeren Gefäß zum Sieden gebracht wird. Auch mag der Umstand, daß Stickstoff und Sauerstoff in schwefelsäure-haltigem Wasser etwas weniger löslich sind, als in reinem Wasser¹¹⁾, mit dazu beitragen, daß aus dem im Apparat befindlichen Wasser noch geringe Mengen von Luft freigemacht werden.

Wir erhielten also mit dem Scottschen Apparat schon bei einem Leer-versuch, d. h. bei Abwesenheit von Kupferoxyd, geringe Mengen von Gas. Wir haben die erfolglosen Versuche, die Gas-Freiheit des von uns benutzten Kupferoxyds durch direkte Bestimmung der eventuell eingeschlossenen Gasmenge nachzuweisen, nach kurzer Zeit abgebrochen, da nach unserer Ansicht die Gas-Freiheit unseres Kupferoxyds schon durch die Glühversuche vollständig sichergestellt war. Auch haben wir wegen ihrer Erfolglosigkeit davon Abstand genommen, sie in den beiden ersten Mitteilungen zu erwähnen. Wir tun das auch jetzt nur, um der Bemerkung von Hönigschmid entgegenzutreten.

Wir glauben in obigem dargetan zu haben, daß auch die neuen Ausstellungen von Hönigschmid jeder Grundlage entbehren, und daß die von ihm gemachten Vorschläge keine Verbesserungen sind. Wir sind auch jetzt noch davon überzeugt, den Beweis dafür, daß man nach dem von uns angegebenen Verfahren ein oxydul- und gas-freies Kupferoxyd erhält, mit

⁹⁾ Th. W. Richards, Am. 20, 701 [1898].

¹⁰⁾ Al. Scott, Soc. 71, 550 [1897].

¹¹⁾ Chr. Bohr, Ph. Ch. 71, 47 [1910].

aller Schärfe erbracht zu haben. Besonders möchten wir darauf hinweisen, daß es außer dem Kupferoxyd, wenn überhaupt, sicher nur sehr wenige als Ausgangsmaterial für Atomgewichts-Bestimmungen benutzte Stoffe gibt, deren Einheitlichkeit durch ihre konstante Zusammensetzung innerhalb eines Temperatur-Bereiches von 350° hat nachgewiesen werden können, und zum Beweise dafür auf einige Atomgewichts-Bestimmungen eingehen, die in letzter Zeit von Hönigschmid und seinen Mitarbeitern ausgeführt sind. Die Methodik dieser Atomgewichts-Bestimmungen ist in fast allen Fällen die gleiche, indem die Halogen-Verbindungen der betreffenden Stoffe dargestellt, in einem Quarzapparat in einer Stickstoff- oder Halogen-Atmosphäre, unter Umständen auch im Vakuum sublimiert, wenn möglich geschmolzen und dann analysiert werden. Die Analyse erfolgt durch Halogen-Bestimmung nach den von Th. W. Richards angegebenen Methoden, die allgemein als sehr exakt angesehen werden und die Hönigschmid an Ort und Stelle kennengelernt hat. Wir haben daher keinen Grund, die Genauigkeit der nach diesen Methoden ausgeführten Halogen-Bestimmungen in Zweifel zu ziehen. Aber auf die Genauigkeit der Analyse kommt es allein nicht an, denn ebenso wichtig ist es, daß die zu analysierende Substanz ein einheitlicher (nach Hönigschmid „wohldefinierter“) Stoff ist, d. h. keine Fremdstoffe enthält und dem Gesetze der konstanten Proportionen gehorcht. Der Nachweis, daß diese zweite Forderung erfüllt ist, ist wie erwähnt, häufig schwer zu erbringen. Fehlt der exakte Nachweis hierfür, so ist die Atomgewichts-Bestimmung auch bei exaktester Durchführung der Analyse mit einer Unsicherheit behaftet. Diese Unsicherheit kann verringert werden durch die Analyse einer Anzahl weiterer Verbindungen, soweit die erhaltenen Ergebnisse miteinander übereinstimmen. Die sich aus dieser Sachlage ohne weiteres ergebenden Forderungen hat Hönigschmid bei einer ganzen Reihe seiner Atomgewichts-Bestimmungen, wir greifen die des Eisens¹²⁾ und die des Berylliums¹³⁾ heraus, außer acht gelassen.

Beim Eisen analysierte er allein das Ferrichlorid, welches er durch Erhitzen von Eisenpulver im Chlor-Strom darstellte und durch eine nochmalige Sublimation im Chlor-Strom reinigte. Zu wiederholten Malen prüfte er das Sublimat mit rotem Blutlaugen-Salz auf Ferrochlorid und konnte sich so von der Abwesenheit desselben überzeugen. Es besteht aber die Möglichkeit, daß bei der Sublimation im Chlor-Strom etwas Chlor gelöst wird, oder daß sich Spuren eines höheren Chlorids, etwa des dem Eisen-Kies FeS_2 entsprechenden FeCl_4 , bilden, welches wir in reinem Zustande nicht kennen, und daß dieses höhere Chlorid, wenn es sich in festem Zustande im FeCl_3 löst, eine höhere Beständigkeit erhält. Wir sagen nicht, daß dem so ist, aber das Gegenteil hat Hönigschmid nicht nachgewiesen und damit im Widerspruch zu seiner Behauptung den Nachweis, daß sein Eisenchlorid wohldefiniert gewesen sei, und daß „sonst der ganzen Untersuchung kein Fehler anhaften kann, der das Resultat einseitig beeinflussen würde“, nicht erbracht.

Mit der gleichen Unbedenklichkeit verfährt Hönigschmid beim Beryllium, von dem er wiederum nur das Chlorid analysierte. Nachdem er die Darstellung, Sublimation im Chlor-Strom und Schmelzung des Beryllium-

¹²⁾ O. Hönigschmid, L. Birckenbach und R. Zeiß, B. 56, 1473 [1923].

¹³⁾ O. Hönigschmid und L. Birckenbach, B. 55, 4 [1922].

chlorids kurz beschrieben und die Art und Weise erwähnt hat, wie er das Berylliumchlorid in sein Wägegglas eingeschoben und darin eingeschlossen hat, ohne daß es mit der Außenluft in Berührung gekommen wäre, fährt er fort: „So gelang es, ein definiertes, geschmolzenes Berylliumchlorid zur genauen Wägung zu bringen.“ Nach einem Beweis für diese Behauptung sucht man auch hier vergebens. Ein solcher Beweis kann nicht durch die einfache Behauptung, daß die Methode der Analyse der wasser-freien Halogenide stets als zuverlässig erkannt sei, ersetzt werden. Es bedarf vielmehr noch des experimentellen Nachweises, daß die Zusammensetzung des betreffenden Halogenids innerhalb eines gewissen Bereichs von den Existenzbedingungen unabhängig ist. Bei dieser Sachlage glauben wir ohne große Überheblichkeit behaupten zu können, daß wir den Beweis für die „Wohldefiniiertheit“ unseres Kupferoxyds ein wenig strenger geführt haben, als es Hönigschmid in solchen Fällen bei seinen eigenen Atomgewichts-Bestimmungen zu tun pflegt.

Aachen, Institut für theoret. Hüttenkunde u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.

268. Erich Tiede und Max Thimann: Pyrogene Darstellung einiger Sulfide, insbesondere von Siliciumdisulfid und Borsulfid, mit Hilfe von Aluminiumsulfid.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1926.)

Bei den in der anschließenden Mitteilung beschriebenen erfolgreichen Versuchen zur Darstellung phosphorescenz-fähigen Siliciumdisulfids stellten wir in Übereinstimmung mit einer kürzlich von W. Biltz auf unsere Bitte hin durchgeführten Nachprüfung¹⁾ fest, daß die früheren Angaben über die Gewinnung von reinem Al_2S_3 durch Sublimation²⁾ nicht zutreffen. Aluminiumsulfid reagiert vielmehr mit dem kieselsäure-haltigen Gefäßmaterial in doppelter Umsetzung, besonders oberhalb 1100° , sobald es geschmolzen ist. Das bei diesen hohen Temperaturen sich bildende Sublimat erwies sich als reines krystallisiertes Siliciumdisulfid. Mit kieselsäure-freiem Gerät konnten wir demgemäß nur bei Zumischung von SiO_2 zum Roh-Aluminiumsulfid ein Sublimat erhalten.

Wir benutzten diese Reaktion mit Al_2S_3 in erster Linie zur Darstellung von Siliciumdisulfid, übertrugen sie aber auch auf die Oxyde von Zink, Bor und Blei, um die entsprechenden Sulfide zu gewinnen. Vorbedingung hierfür war, daß diese Sulfide bei den in Frage kommenden Temperaturen aus dem Reaktionsgemisch absublimeren. Die natürlich besonders schwierige Gefäßfrage war für die Gewinnung von Siliciumdisulfid ohne Belang, und die Sublimations-Temperaturen von Bor- und Bleisulfid liegen genügend weit von der des Siliciumsulfids ab, so daß auch bei Verwendung von kieselsäure-haltigem Gerät die Isolierung dieser Sulfide möglich war. Beim Zinksulfid dagegen waren die sublimeren Krystalle immer mit Siliciumsulfid-

¹⁾ W. Biltz, Z. a. Ch. **146**, 289 [1925].

²⁾ W. Biltz und F. Caspari, Z. a. Ch. **71**, 182 [1911].