

den Herrn Vortragenden richten. Sie haben die Lösungen von SO_3 in Wasser und Alkoholen spektroskopisch untersucht; sind vielleicht auch die acetonischen Lösungen gemessen worden? (Dr. Dietzel, München: Diese sind vorläufig noch nicht untersucht worden!) Die Lösungen werden ja kolossal stark übersättigt. Ich habe vor vielen Jahren sogar an ein Patent zum Transport von SO_3 gedacht. Es lassen sich bekanntlich hohe Konzentrationen von SO_3 in Aceton herstellen, und solche Lösungen sind gelb gefärbt.

Eine zweite Frage geht dahin, ob für diese Erscheinungen nicht auch andere physikalische Beweismethoden angewandt wurden, um die Dissoziation oder die Nichtexistenz von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ nachzuweisen.

Herr Dietzel: Diese Versuche werden noch fortgesetzt. Wir haben uns vorläufig auf die Messung der spektralen Absorption beschränkt.

Herr Walden: Im Jahre 1887 habe ich diese Dinge gemessen. Ich fand damals eine andere Leitfähigkeit beim Pyrosulfit als für das Bisulfit. Die Frage ist immer noch in der Schwebe, und mich würde es nach einigen Jahrzehnten interessieren, was daraus geworden ist.

Herr Dietzel: Herr Foerster hat, soviel ich weiß, auch die Leitfähigkeit des Pyrosulfits gemessen.

Herr Walden: Es wäre immerhin möglich, die Reaktion $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{KHSO}_3$ neben den spektroskopischen Beweisen auch durch die Untersuchung der Leitfähigkeit usw. zu stützen oder zu klären.

Herr Foerster: Man kann auch in ganz konzentrierten Lösungen kaum etwas anderes als Spuren des

S_2O_5 -Ion erwarten. In verdünnten Lösungen werden sich keine Änderungen zwischen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ und 2KHSO_3 nachweisen lassen. Wir haben die Lösungen viele Wochen lang stehen lassen, ohne irgendwelche Änderungen nachweisen zu können.

Herr Reddelien, Leipzig: Ich möchte fragen, ob das Zeitphänomen, das Schäfer zuerst beobachtet hat, durch etwa vorhandene Kupfersalze begünstigt sein könnte. Man könnte dann die Wirkung der Kupfersalze durch komplexbildende Stoffe wie Zucker unterdrücken.

Herr Dietzel: Die von uns untersuchten verschiedenen Pyrosulfitpräparate waren genau analysiert und frei von Kupfer. Wir haben nur feststellen können, daß das „Zeitphänomen“ begünstigt wird durch Licht und erhöhte Temperatur und daß die Änderung der Lichtabsorption in verdünnten Lösungen wesentlich schneller verläuft als in konzentrierteren. Welchen Einfluß Kupfersalze und komplexbildende Stoffe, wie etwa Zucker auf das „Zeitphänomen“ haben, entzieht sich meiner Kenntnis; dies müßte erst untersucht werden.

Herr Sieverts, Frankfurt a. Main: Meines Wissens bezieht sich die Untersuchung von Titoff¹⁾ über die durch Kupfer beschleunigte Oxydation der schwefeligen sauren Salze auf neutrale Sulfite.

Herr Foerster, Dresden: Bei dem ganzen Zeitphänomen muß man jeden Sauerstoff ausschließen; wenn man Sauerstoff zutreten läßt, hat man Dinge, die mit HSO_3 nichts zu tun haben.

¹⁾ Ph.Ch. 45. 641 (1903).

Herr H. G. Grimm-Würzburg:

ÜBER BAU UND GRÖSSE DER NICHTMETALLHYDRIDE.

(8. Mitteilung über Ioneneigenschaften und chemische Tatsachen.)

I. Einleitung. Nach einer bekannten Regel von Paneth bilden nur diejenigen Elemente flüchtige Wasserstoffverbindungen, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen. Außer dieser Regel gibt es über die Verbindungen des Wasserstoffs mit den Nichtmetallen eine Reihe weiterer Regeln und Einzeltatsachen, die noch unverknüpft nebeneinander stehen. So weiß man seit langem, daß die Ammoniumsalze in vieler Hinsicht den K- und Rb-Salzen nahe stehen, man weiß, daß NH_4^+ und Rb^+ sich isomorph vertreten¹⁾, und daß dies auch OH^- und F^- tun; Groth²⁾ hat darauf hingewiesen, daß in organischen Verbindungen der „morphotropische Einfluß“ einer Methylgruppe dem eines Chloratoms annähernd gleichkommt³⁾. Es hat ferner Rankine⁴⁾ gezeigt, daß die Moleküldurchmesser, die sich aus der inneren Reibung der Gase herleiten lassen, z. B. in der Reihe Ar, HCl, H_2S , H_3P , SiH_4 von Ar bis SiH_4 steigen. Andererseits haben Fajans und Joos⁵⁾ gezeigt, daß die ver-

schiedenen Hydride des gleichen Metalloidatoms, z. B. OH^- , OH_2 , OH_3^+ , Molekularrefractionen haben, die mit der Zahl der Wasserstoffatome sinken. Es haben W. Hückel¹⁾ sowie G. N. Lewis²⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß $\text{N}\equiv\text{N}$ und $\text{CH}\equiv\text{CH}$ oder $\text{O}=\text{O}$ und $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, ferner $\text{F}-\text{F}$, $\text{OH}-\text{OH}$, NH_2-NH_2 , CH_3-CH_3 die gleiche Elektronenzahl und vermutlich auch die gleiche Bindungsart aufweisen. Schließlich haben C. A. Knorr³⁾ und andere Forscher die Annahme gemacht, daß die H^+ -Kerne von Hydriden ins Innere der Elektronenhüllen eindringen und daß ihre Wirkung nach außen weitgehend durch die Elektronenhülle abgeschirmt wird. Es soll nun gezeigt werden, daß man das Tatsachenmaterial über Nichtmetallhydride einheitlich in eine Art Verschiebungssatz zusammenfassen kann, der zu neuen Zusammenhängen und Schlüssen führt.

2. Ein Satz über Nichtmetallhydride. Die Stellung eines Elementes im periodischen System ist bekanntlich durch seine Kernladung festgelegt und wir wissen aus dem einen der radioaktiven Verschiebungssätze von Fajans und Soddy⁴⁾, daß

¹⁾ Siehe namentlich Tutton, z. B. Proc. Roy. Soc. 79, 370 (1907).

²⁾ P. Groth, Elemente der phys. u. chem. Kristallographie, S. 283. München 1921.

³⁾ Siehe auch H. G. Grimm, Ph.Ch. 98 (1921).

⁴⁾ A. O. Rankine, Nature 108, 590 (1921); Trans. Farad. Soc. 17, 719 (1922); A. O. Rankine und Smith, Phil. Mag. (6) 42, 601 (1921).

⁵⁾ K. Fajans und G. Joos, Z.Ph. 23, 1 (1924).

¹⁾ W. Hückel, Z.El.Ch. 27, 305 (1921).

²⁾ G. N. Lewis, Valence and the structure of Atoms and Molecules. Newyork 1923.

³⁾ C. A. Knorr, Z.a.Ch. 129, 109 (1923).

⁴⁾ Siehe etwa K. Fajans, Radioaktivität usw., 4. Aufl., Braunschweig 1922.

die der Abgabe eines β -Teilchens aus dem Atomkern folgende Erhöhung der Kernladung um 1 ein Element entstehen läßt, dessen Stellung im periodischen System um eine Gruppe nach rechts verschoben ist. Man könnte sich eine Erhöhung der Kernladung um 1 auch dadurch hervorgerufen denken, daß man in den Atomkern ein H^+ -Ion oder Proton hineinschießt. Wir kennen einen solchen Vorgang nicht, es geschieht aber etwas Ähnliches, wenn wir an ein negatives Atomion einen H^+ -Kern anlagern. So entsteht z. B. aus O^- beim Anlagern eines H^+ -Kerns das Hydroxylion OH^- . Wenn der H^+ -Kern dieses Ions sich völlig mit dem Atomkern des O^- -Ions vereinigen würde, wäre F^- -Ion entstanden¹⁾; da aber der H^+ -Kern in endlicher Entfernung vom Kern des O^- an oder in der Hülle stecken bleibt, entsteht nicht ein Isotop des F^- , sondern nur ein F^- -ähnliches Gebilde, das OH^- -Ion. Daß eine entsprechende Überlegung auch für die anderen Hydride gilt, zeigt Fig. 1. In dieser sind nebeneinander die Nachbarn des Ne aufgetragen und darunter die Moleküle oder Radikale, die 1 bis 4 Wasserstoffatome angelagert haben. So entstehen aus dem dreifach negativen Stickstoff die Gebilde NH , NH_2 , NH_3 , NH_4^+ mit den Valenzzahlen -2 , -1 , 0 , $+1$. Der Inhalt der Figur läßt sich nun in den folgenden Satz²⁾ zusammenfassen: „Die bis zu 4 Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von $a=1, 2, 3, 4$ Wasserstoffatomen derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind.“ Der Satz behauptet also, daß die in Fig. 1 untereinander stehenden Atome und Pseudoatome sich in bestimmter Weise bei den Elementatomen der entsprechenden Gruppe des periodischen Systems einordnen lassen, daß z. B. die Radikale OH , NH_2 , CH_3 in die Halogengruppe gehören, daß HF , H_2O , H_3N , H_4C verwandte Züge mit den Edelgasen³⁾ zeigen usw.

Bevor der Beweis für die Richtigkeit des Satzes angetreten wird, muß der Begriff der „Ähnlichkeit“ definiert werden. Es ist z. B. üblich, die Alkalimetalle K, Rb, Cs als besonders ähnlich zu bezeichnen und wir bringen das heute damit in Zusammenhang, daß diese 3 Atome in der Wertigkeit bzw. Ladung und in der Zahl der Außenelektronen gleich sind, in der Größe aber ähnlich. Derartige Gebilde üben auf ihre Umgebung, z. B. in Kristallen, eine ähnliche Feldwirkung aus. Wenn nun außerdem feststeht, daß in zahlreichen

Kristallen das NH_4^+ -Ion nach Tutton¹⁾ dem Rb^+ -Ion sehr nahe steht, so benutzen wir diese Tatsache, um NH_4^+ und Rb^+ als ähnlich zu erklären. Wir definieren somit diejenigen Atome und Pseudoatome als ähnlich, die auf andere, in die Nähe gebrachte Atome eine ähnliche Feldwirkung ausüben. Das Tatsachenmaterial wird ergeben, daß es sich bei den Hydriden nicht nur um eine Ähn-

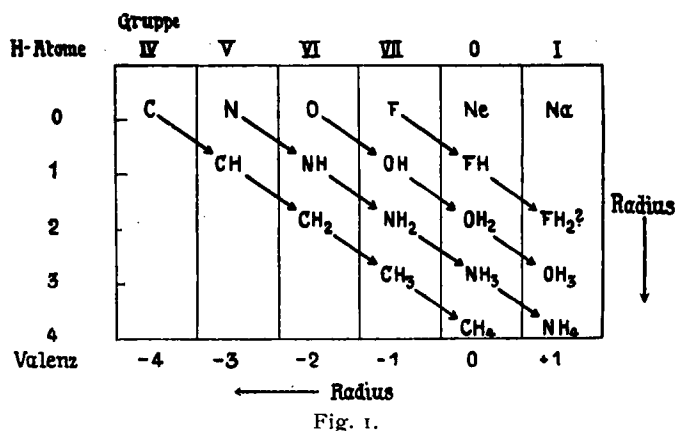


Fig. 1.

lichkeit der „Feldwirkung“, sondern bei gleicher Außenelektronenzahl auch um eine Ähnlichkeit der absoluten Größe handeln muß, so daß die Ähnlichkeit von NH_4^+ - und Rb^+ -Ion auf nahezu gleicher absoluter Größe dieser beiden Ionen beruhen muß und darauf, daß die H^+ -Kerne des NH_4^+ nach außen praktisch keine Wirkung ausüben.

Als Kennzeichen ähnlicher Feldwirkung, bzw. bei gleich geladenen und gleich gebauten Ionen ähnlicher Größe, können nur solche physikalische Daten benutzt werden, bei denen sich der Einfluß von asymmetrischer Ladungsverteilung, also der Einfluß von Dipolmomenten, nicht bemerkbar macht. Derartige physikalische Größen sind die Molrefraktion, die van der Waalsche Volumkorrektur b der Zustandsgleichung, der aus der Zähigkeit der Gase berechnete Durchmesser σ , der Gitterabstand in Kristallen (Mischkristallbildung) die Ionisierungsspannung. Der Gang dieser Größen vermag eindeutig über den Gang der wahren Durchmesser der Atome und Pseudoatome zu unterrichten. Zu diesen Größen kommen bei dipolfreien Gebilden, z. B. bei den Edelgasen und den Hydriden mit vier H-Atomen auch noch: die Verdampfungswärmen bzw. die Siedepunkte und die van der Waalsche Druckkorrektur a . Die Entscheidung darüber, ob die Asymmetrie des Baues der Pseudoatome merklich ist, ist leicht zu treffen, wenn man mit L. Ebert²⁾ von der Molekularpolarisation³⁾

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$$

die Molekularrefraktion abzieht und

¹⁾ Siehe auch Born und Heisenberg, ZPh. 23, 388 (1924).

²⁾ H. G. Grimm, Chemiker-Kalender 1925, S. 63.

³⁾ Vgl. die bei der Korrektur erschienene Arbeit F. Paneth und E. Rabinowitsch, Ber. 58, 1138 (1925).

¹⁾ Siehe namentlich Tutton, z. B. Proc. Roy. Soc. 79, 370 (1907).

²⁾ L. Ebert, Ph.Ch. 113, 1 (1924); 114, 430 (1925).

³⁾ ϵ = Diel.-Konst. M/d = Mol. Vol.

dadurch einen Ausdruck gewinnt, der im wesentlichen von der Orientierungspolarisation abhängt.

3. Das Beweismaterial für den Satz über Nichtmetallhydride. In den folgenden Tabellen soll nun zunächst gezeigt werden, daß die von Dipoleinflüssen freien Größen eindeutig den Gang zeigen, der mit wachsender Atom- bzw. Pseudoatomgröße zu erwarten ist. (Siehe die Pfeile der Fig. 1.)

1. Gruppe. Tabelle 1 zeigt, daß der Ionenabstand r_{MCl} des NH_4Cl dem des $RbCl$ am nächsten kommt. Aus der Dichte des Monohydrats der Salzsäure¹⁾, $H_3O \cdot HCl$, läßt sich ferner entnehmen, daß diese als NH_4Cl -ähnliche Verbindung beschriebene Substanz vermutlich als Salz OH_3Cl , Oxoniumchlorid, aufzufassen ist, denn der Ionenabstand liegt bei Zugrundelegung des $NaCl$ - wie des $CsCl$ -Gitters etwa bei KCl und $RbCl$. Den Beweis dafür, daß OH_3^+ - und NH_4^+ -Ion im Kristallgitter nahezu die gleiche Rolle spielen, hat kürzlich Volmer²⁾ durch den Nachweis der Identität der Kristallgitter von NH_4ClO_4 und OH_3ClO_4 erbracht. Das von ihm angegebene Molekularvolumen $M.V.MClO_4$, 63 ist für beide Substanzen praktisch gleich und steht am nächsten bei dem des $RbClO_4$, 64,3. Auch in bezug auf die von Fajans und Joos³⁾ berechnete Ionenrefraktion stehen OH_3^+ und NH_4^+ beim Rb^+ .

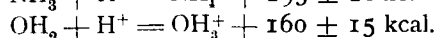
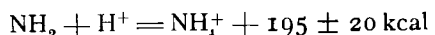
Tabelle 1.

1. Gruppe.

	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	OH_3^+	NH_4^+
r_{MCl}	2,816	3,14	3,27	3,57	¹⁾ 3,40 ²⁾ 3,12	¹⁾ 3,34 ²⁾ 3,22
$M.V.MClO_4$		55,0	64,3		63,0	63,0
$M.Refr.$	0,50	2,23	3,68	6,24	3,0	4,1

¹⁾ CsCl-Gitter. ²⁾ NaCl-Gitter.

Energetisches. Mit Hilfe eines Kreisprozesses und der Annahme, daß die Bornsche Gitterenergie von H_3OCl annähernd gleich der von KCl und die Gitterenergie von NH_4Cl annähernd gleich der von $RbCl$ ist, läßt sich berechnen, daß das NH_3 -Molekül und das H_3O -Molekül eine starke Affinität zum H^+ -Kern, Protonenaffinität⁴⁾⁵⁾, besitzen. Die Rechnung ergibt:



Nullte Gruppe. In Tabelle 2 sind die Edelgase und die als edelgasähnlich bezeichneten Hydride aufgeführt. Man sieht, daß die Molekularrefraktion $M.R.$, die Konstante b der van der Waalsschen Gleichung, der Moleküldurchmesser σ

vom Ne zum CH_4 wächst, daß entsprechend die Ionisierungsspannung J (Tab. 3) fällt und man sieht weiter, daß CH_4 und Kr in den meisten Daten einander besonders nahe kommen, auch im Siedepunkt. Die übrigen zum Schluß aufgetragenen Siedepunkte $K.P.$ zeigen ein ganz anomales Verhalten, weil ja die Hydride HF , H_2O , H_3N Dipolmomente haben. Schon Rankine¹⁾ fiel es auf, daß CH_4 und Kr in bezug auf Durchmesser und Siedepunkte sehr ähnlich sind und daß man das in Parallele zu setzen habe mit der kristallographischen Ähnlichkeit von NH_4^+ und Rb^+ : CH_4 und NH_4^+ erscheinen in Fig. 1 als Nachbarn und ebenso stehen Kr und Rb^+ im periodischen System nebeneinander.

Tabelle 2.

Nullte Gruppe.

	Ne	Ar	Kr	FH	OH_2	NH_3	CH_4
$M.R.$	1,00	4,20	6,37	(1,9)	3,76	5,61	6,55
$10^9 \cdot b$	763	1437	1776		1362	1655	1910
$10^9 \cdot \sigma$	2,30	2,87	3,10		2,50	2,85	3,14
$K.P.$	~ 30	87	122	293	373	240	112

Aus Tabelle 3 sieht man, daß die Ionisierungsspannungen der Edelgase und der gesättigten Hydride in der zu erwartenden Weise mit steigender Größe des Pseudoatoms, also von links nach rechts und von oben nach unten abnehmen. Die Zahlenwerte der Tabelle stammen aus verschiedenen Quellen und sind zum Teil verschieden, zum Teil gar nicht gedeutet³⁾. Die Ionisierungsspannungen der Edelgase hat Hertz³⁾ gemessen, sie beziehen sich unzweifelhaft auf die Arbeit zur Ablösung eines Elektrons vom Atom. Die Zahlen für HCl , HBr und HJ verdanken wir Messungen von Knipping⁴⁾, Mohler⁵⁾ (nur HCl) und Mackay⁶⁾. Diese Zahlen werden für gewöhnlich gedeutet als Ablösearbeit für H^+ -Ionen. Im Zusammenhang mit den anderen Zahlen der Tabelle ist aber auch die Deutung möglich, daß es sich um die Ablösearbeit für ein Elektron handelt. In dieser Weise wird auch der Wert 10,4 für H_2S von Mackay⁶⁾ gedeutet, so daß es naheliegt, allen Zahlen der Tabelle 3 die gleiche Deutung als Elektronenablösungsenergie zuzuschreiben. Von besonderem Interesse ist, daß der Wert für Methan fast unverändert bei einer großen Reihe gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe wiedergefunden

¹⁾ A. O. Rankine, Nature **108**, 590 (1921); Phys. Ber. **3**, 516 (1922). Ref.

²⁾ K. T. Compton und F. L. Mohler, Critical Potentials. Bull. of the National Research Council, Washington 1924.

³⁾ G. Hertz und R. K. Kloppers, Z.Ph. **31**, 469 (1925).

⁴⁾ P. Knipping, Z.Ph. **7**, 328 (1921); korrig. J. Franck, Z.Ph. **11**, 155 (1922).

⁵⁾ P. D. Foote und F. L. Mohler, Am. Soc. **42**, 1832, (1920).

⁶⁾ C. A. Mackay, Phil. Mag. **46**, 828 (1923); Phys. Rev. **23**, 553 (1924).

¹⁾ Abegg's Hdb. d. anorg. Chem. IV, S. 137. Leipzig 1913.

²⁾ M. Volmer, Lieb. Ann. **440**, 200 (1924).

³⁾ K. Fajans und G. Joos, Z.Ph. **23**, 1 (1924).

⁴⁾ H. G. Grimm, Z. Ang. **33**, 268 (1925). Referat.

⁵⁾ J. F. Hund, Z.Ph. **32**, 1 (1925).

wird¹⁾, was darauf deutet, daß die Elektronen in allen diesen Verbindungen ähnlich gebunden sind.

Tabelle 3.
Ionisierungsspannung in Volt.

Ne 21,5	HF (15)	H ₂ O 13,2	H ₃ N 11,1	H ₄ C 9,5
Ar 15,4	HCl 13,7	H ₂ S 10,4		
Kr 13,3	HBr 13,3			
X 11,5	HJ 12,7			

7. Gruppe. Tabelle 4 unterrichtet über die Refraktionsverhältnisse. Man sieht, daß die Bindungsrefraktionen nach Fajans und Knorr²⁾, die sich von den üblichen Atomrefraktionen nur durch eine für jede Spalte gleiche Konstante unterscheiden, vom F zum CH₃ steigen und daß CH₃ nahe beim Cl steht. Zu der Reihe stimmt gut, daß die Nachbarn in Fig. 1 F⁻ und OH⁻ sich isomorph vertreten, z. B. im Topas, daß CH₃ und Cl nach Groth morphotropische Ähnlichkeit zeigen, daß LiNH₃ mit dem Molekularvolumen 19,5³⁾ nahe beim LiCl mit dem Molekularvolumen 20,0 steht.

In der 6. Gruppe haben wir ebenfalls Anstieg der Bindungsrefraktion von O zu CH₂ (Tabelle 4).

Tabelle 4.
Bindungsrefraktionen nach Fajans und Knorr.

N 4,93	O 3,42	F 1,69
CH 7,73	NH —	OH 3,23
	CH ₂ 7,56	NH ₂ 5,13
		CH ₃ 6,32
		Cl 6,57

Tabelle 5 zeigt einige Siedepunktsähnlichkeiten, die der Erwartung entsprechen. So haben z. B. Diäthyläther und Diäthylmethan (Pentan), ferner Diphenyläther und Diphenylmethan fast gleiche Siedepunkte.

Tabelle 5.
Siedepunkte abs.

	O	NH	CH ₂
(CH ₃) ₂	250	281	229
(C ₂ H ₅) ₂	308	329	309
(C ₆ H ₅) ₂	530	575	533

Tabelle 6.
Siedepunkte abs.

	N	CH
(CH ₃) ₃	270	263
(C ₂ H ₅) ₃	362	369
(C ₆ H ₅) ₃	430	431—433

¹⁾ P. E. Boucher, Phys. Rev. 19, 189 (1922).

²⁾ C. A. Knorr, Dissertation. München 1925.

³⁾ O. Ruff und Goerges, B. 44, 502 (1911).

Tabelle 7.
Molrefraktionen der Moleküle.

N ₂ 4,42	O ₂ 4,06	F ₂ 2,91
(CH) ₂ 8,47	(CH ₂) ₂ 10,80	(OH) ₂ 5,80
		(NH ₂) ₂ 8,87
		(CH ₃) ₂ 11,24
		Cl ₂ 11,57

5. Gruppe. Die Bindungsrefraktion des N 4,93 steigt auf 7,73 bei der CH-Gruppe (Tabelle 4). Tabelle 6 zeigt einige Siedepunktsähnlichkeiten von Trialkylaminen und Trialkylmethanverbindungen, die nach Fig. 2 nicht überraschen, da die Zentralgruppe N bzw. CH von größeren Gruppen gleichartig umgeben ist.

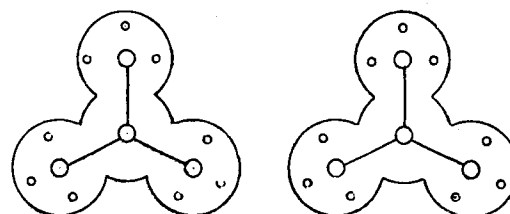


Fig. 2.

○ H-Kerne
(CH₃)₃CH¹⁾
Kp. = 263 abs.

○ C-Kerne
(CH₃)₃N
Kp. = 270 abs.

Moleküle aus zwei Pseudoatomen. Die Ähnlichkeit von Atomen und Pseudoatomen in der 5., 6. und 7. Gruppe zeigt sich auch darin, daß sie sich, worauf schon Hückel²⁾ und Lewis²⁾ hinwiesen, mit ihresgleichen zu 2-atomigen Molekülen zusammenschließen, wie das Tabelle 7 zeigt. Die Molekularrefraktionen dieser Moleküle zeigen durchaus den erwarteten Gang: Anstieg mit der Molekülgröße. Wiederum liegt die Molekularrefraktion von Äthan gleich Dimethyl, 11,24, nahe bei der von Cl₂, 11,57. Der Anstieg vom F₂- zum N₂-Molekül ist nicht selbstverständlich, da dem Anwachsen der Atomgrößen die Zunahme der Bindungsfestigkeit entgegenläuft. — Die Ähnlichkeit der Feldwirkung der in Tabelle 7 untereinanderstehenden Moleküle wird besonders deutlich, wenn man bei den Hydriden je 2 H-Atome durch Phenylreste ersetzt; sie bilden dann untereinander Mischkristallreihen^{3) 4)},

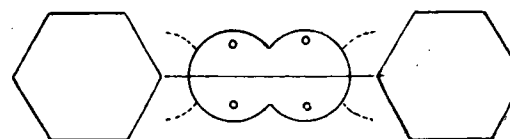


Fig. 3.

— C ≡ C — — N = N — — HN — CH —
— HC — CH — — H₂C — CH₂ —

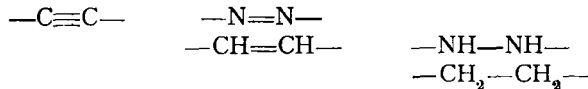
¹⁾ Der H-Kern der CH-Gruppe ist senkrecht über dem zentralen C-Atom zu denken.

²⁾ loc. cit.

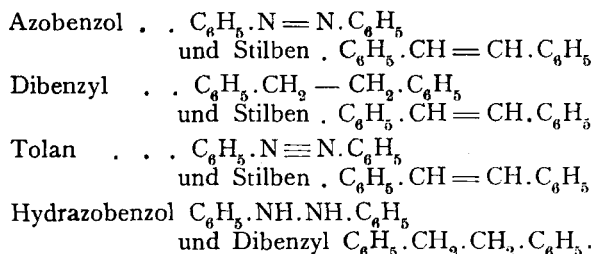
³⁾ R. Kremann in Landolt-Börnstein, Tabellen. S. 694ff. Berlin 1923.

⁴⁾ P. Groth, l. c. S. 312.

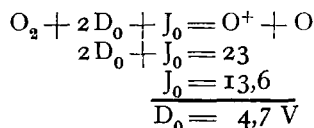
die zum größeren Teil lückenlos sind, eine Tatsache, die durch Fig. 3 veranschaulicht wird. In dieser Figur ist mit den bekannten C—C-Abständen und mit dem unten geschätzten Radius der CH₃-Gruppe das Dibenzyl schematisch gezeichnet. Ersetzt man nun die —CH₂—CH₂-Gruppe durch eine der folgenden Gruppen:



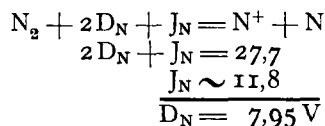
dann ändert sich in den Bau- und Größenverhältnissen der mittleren Gruppen so wenig, daß Mischkristallbildung ermöglicht ist. Lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden unter anderem:



Energetische Verhältnisse. In Tabelle 8 sind die Spaltungsarbeiten der Moleküle der Tabelle 7 in Atome aufgetragen; man sieht die von K. Fajans¹⁾ berechneten Arbeiten für die Spaltung der C—C, C=C und der C≡C-Bindung, einen auf verschiedene Weise geschätzten Wert für F₂ und Zahlen für O₂ und N₂, die einer Begründung bedürfen, zumal A. Eucken²⁾ kürzlich für O₂ die Zahl 425, für N₂ die Zahl 440 kcal pro Mol angegeben hat. Es hat nämlich H. D. Smyth³⁾ gefunden, daß O₂ beim Zusammenstoß mit Elektronen bei 23 V. Sauerstoffionen O⁺ gibt; N₂ liefert entsprechend N⁺-Ionen bei 27,7 V. Deutet man nun die Zahlen von Smyth als Zerfall von O₂ in O⁺ + O und von N₂ in N⁺ + N, dann ergibt sich folgendes⁴⁾:



entsprechend 108 kcal.



entsprechend 183 kcal.

¹⁾ K. Fajans, B. 53, 643 (1920); 55, 2826 (1922); Z.Ph. 1, 101 (1920).

²⁾ A. Eucken, Lieb. Ann. 440, 111 (1924).

³⁾ H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. 105A, 116 (1923); 104A, 121 (1923).

⁴⁾ Es bedeuten: D₀, D_N die Dissoziationsarbeiten von O₂ und N₂ pro Grammatom, J₀ und J_N die Arbeiten zur Ablösung eines Elektrons von O und N, die dem zitierten Bericht von Compton und Mohler entnommen wurden. Siehe dort S. 81 und Fig. 14.

Tabelle 8.

Dissoziationsarbeiten in kcal/Mol.

N ₂ 366	O ₂ 216	F ₂ 80—120
(CH) ₂ 160	(CH ₂) ₂ 115	(OH) ₂
		(NH ₂) ₂
		(CH ₃) ₂ 70

Ich stelle die gewonnenen Zahlen zur Diskussion und weise nur auf den plausibel erscheinenden Gang der Tabelle 8 hin. Wenn die Zahlen richtig sind, so ermöglichen sie auch, die entsprechenden Spaltungsarbeiten der Bindungen von C, N, O, F und H zu berechnen, wie dies zuerst von A. v. Weinberg¹⁾ und K. Fajans²⁾ versucht wurde. Sie sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Unten sind wieder die Fajansschen Zahlen³⁾, darüber die neu berechneten⁴⁾ aufgeführt. Der Gang der Zahlenwerte ist so, wie man ihn erwarten sollte: Abnahme mit zunehmender Größe der Pseudoatome von oben nach unten, Zunahme von rechts nach links mit zunehmender Bindungszahl. Die C—CH₃-Bindung steht wieder nahe an der C—Cl-Bindung. Eine experimentelle Bestätigung des Ganges dieser Zahlen ist darin zu sehen, daß Tabelle 10 für die Abstände der Atomkerne, die sich aus den röntgenographischen Untersuchungen organischer Substanzen, namentlich von Mark⁴⁾, ergeben, Werte zeigt, die mit wachsender Spaltungsarbeit sinken.

Tabelle 9.

Dissoziationsarbeiten von C- und H-Bindungen in kcal/Mol.

C≡N 263	C=O 215	CF 116—136	HF 140—160
C≡C 160	C=C 115	C(OH) 103	HO 123
		C(NH ₂) 88	HN 105
		C(CH ₃) 70	HC 82
		CCl 71	HCl 89

Tabelle 10.

Atomkernabstände aus Kristallstrukturanalysen in 10⁻⁸ cm.

CN 1,15	CO ^{b)}	CF
		COH
		CNH ₂ 1,48
		CCH ₃ 1,54

4. Die Größe der Pseudoatome. Es soll nun noch versucht werden, über die relative Größe der Pseudoatome eine Angabe zu machen. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß die benutzten Daten, Molrefraktion, die b-Werte, die Durchmesser aus der Zähigkeit der Gase, auch die Bindungsrefraktionen organischer Substanzen

¹⁾ A. v. Weinberg, B. 52, 1501 (1919).

²⁾ K. Fajans, loc. cit.

³⁾ C-Halogenbindungen siehe H. G. Grimm, Ph.Ch. 102, 131 (1922).

⁴⁾ H. Mark und H. W. Gonell, Ph.Ch. 107, 181 (1923).

^{b)} Aus dem Trägheitsmoment der (CO) Molekel folgt nach A. Eucken [Ph.Ch. 100, 163 (1922)] 1,14 Å.

in linearer Abhängigkeit vom Ionenradius¹⁾ stehen, wenn man eindimensionale Funktionen dieser Größen nimmt. In Fig. 4 sind z. B. die Atomradien der Edelgase als Ordinaten aufgetragen, wie sie sich als arithmetisches Mittel aus den Ionenradien der Alkali- und Halogenionen ergeben, die Fajans und Herzfeld²⁾ mit der Born-Landéschen Kristallgittertheorie³⁾ berechnet haben. Als Abszissen sind in entsprechenden Maßstäben aufgetragen die 3. Wurzeln der b-Werte, die 3. Wurzeln der Molrefraktionen, die Durchmesser σ aus der Zähigkeit der Gase und die Wurzeln aus dem van der Waalsschen a. Alle Werte liegen gut auf geraden Linien. Macht man nun die Annahme, daß bei den Pseudoatomen die genannten Eigenschaften (Mol-Refr., b, σ) von der wahren Größe in der gleichen Weise abhängen wie bei den Edelgasen, so kann man die entsprechenden Zahlenwerte in die Kurven der Edelgase eintragen, d. h. man fragt z. B., welche wahre Größe ein echtes Edelgasatom hätte, das die gleiche Molekularrefraktion hat wie z. B. H₂O. Wenn die gemachte Annahme richtig ist, dann muß sich aus der Molekularrefraktion M.R., aus σ , aus b und bei den symmetrischen Molekülen CH₄ und SiH₄ auch aus a der gleiche Wert für die wahre Größe ergeben. Man erkennt in Fig. 4, daß dies tatsächlich für M-R., b und a der Fall ist, daß jedoch die mit σ berechneten Radien von H₂O, H₃N aus unbekanntem Gründen stärker abweichen. Diese letzteren werden nicht berücksichtigt. Man erhält aus Fig. 4 die in Tabelle II zusammengestellten Mittelwerte mit deren Hilfe in Fig. 5 die Einordnung der „Pseudoatome“ in die entsprechenden Gruppen des periodischen Systems versucht wurde.

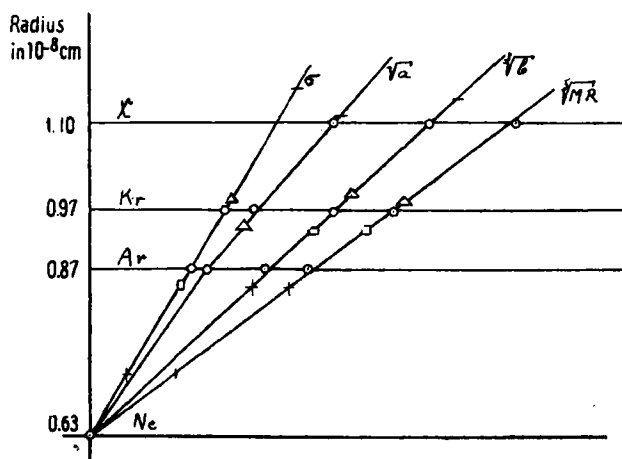


Fig. 4.
○ Edelgase, | HF, + H₂O, □ H₃N, Δ H₄C, - H₄Si

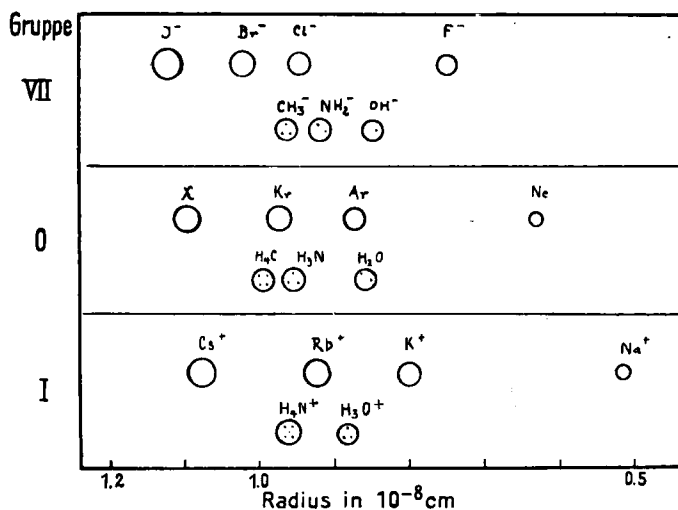


Fig. 5.

Tabelle II.

Geschätzte Radien von Pseudoatomen in 10⁻⁸ cm.

OH	0,84	OH ₂	0,85	OH ₃ ⁺	0,86
NH ₂	0,91	NH ₃	0,94	NH ₄ ⁺	0,955
CH ₃	0,95	CH ₄	0,98		

5. Die Größe organischer Moleküle. Die Zahlen der Tabelle II ermöglichen es, im Zusammenhang mit dem über Spaltungsarbeit und Kernabstände Gesagten, Molekülbilder einfacher organischer Verbindungen zu entwerfen, die ein wenig über die Tetraedermodelle hinausgehen. In Fig. 6 sieht man z. B. das Auseinanderrücken

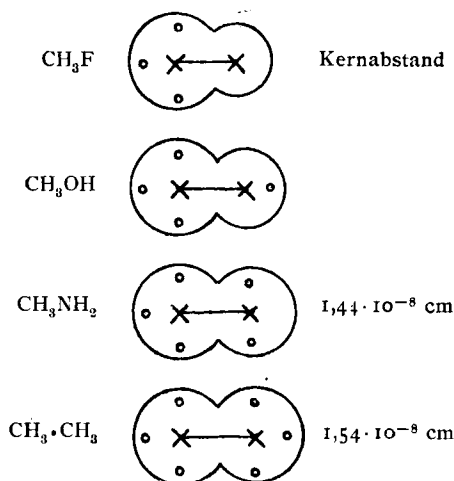


Fig. 6.

¹⁾ Über Linearbeziehungen vergleiche man: K. Fajans und H. Grimm, Z.Ph. 2, 299 (1920); W. Biltz, Z.El.Ch. 28, 65 (1922); Z.a.Ch. 117, 84 (1921); F. A. Henglein, Z.a.Ch. 120, 77 (1921); Z.El.Ch. 30, 5 (1924);

²⁾ K. Fajans und K. F. Herzfeld, Z.Ph. 2, 309 (1920) H. G. Grimm, Ph.Ch. 99, 372, 390 (1921).

³⁾ M. Born und A. Landé, S.Berl. 1918, S. 1048.

der Kerne vom CH_3F zum CH_3-CH_3 und das gleichzeitige Anwachsen der Molekülgrößen in der Reihe F , OH , NH_3 , CH_3 . Die H^+ -Kerne sind in die Elektronenhülle einbezogen, weil die besprochene Feldwirkung nur verständlich scheint, wenn man sich die Wirkung der H-Kerne mit Knorr und anderen weitgehend nach außen abgeschirmt denkt.

Zusammenfassung.

1. Das Tatsachenmaterial über die physikalischen Eigenschaften der Nichtmetallhydride wird durch eine Art Verschiebungssatz, wie folgt, zusammengefaßt:

„Die bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Atome verändern ihre Eigenschaften durch Aufnahme von $a = 1, 2, 3, 4$ Wasserstoffatomen derartig, daß die entstehenden Komplexe sich wie Pseudoatome verhalten, die den Atomen der im periodischen System um a Gruppen rechts von ihnen stehenden Elemente ähnlich sind“. Die

Ähnlichkeit der Pseudoatome mit den Elementen bezieht sich auf Bau und Größe.

2. Es werden die Dissoziationsarbeiten von O_2 und N_2 aus Stoßionisationsmessungen zu berechnen versucht und mit Hilfe dieser Zahlen unbekanntes Dissoziationsarbeiten nichtpolarer Moleküle berechnet.

3. Es werden die wahren Durchmesser einfacher Nichtmetallhydride berechnet.

4. Mit Hilfe dieser Zahlen und mittels vorhandener Daten über Kernabstände und den Gang der Dissoziationsarbeiten werden Modelle einfacher organischer Moleküle angegeben, die den wahren Größenverhältnissen und den physikalischen Eigenschaften Rechnung zu tragen versuchen.

Herrn Dr. H. Wolff danke ich bestens für seine Hilfe bei der Zusammenstellung der Tabellen und Figuren.

Würzburg, Chemisches Laboratorium der Universität. Mai 1925.

DISKUSSION.

Herr Fajans, München: Ich möchte fragen, wie es mit der Sicherheit und Genauigkeit der aus Stoßionisationsmessungen berechneten Dissoziationswärme des Sauerstoffs steht und möchte in diesem Zusammenhang auf die Berechnungen der Dissoziationswärme hinweisen, wie sie von Herrn Eucken vorgenommen worden sind. Wie ist weiterhin die von Herrn Grimm zu 108 kcal angegebene Dissoziationswärme zu vereinbaren mit den von Born und seinen Mitarbeitern hergeleiteten Werten von $E - D$? Kommt man nicht auf sehr kleine oder gar negative Werte für die Elektronenaffinität E ?

Herr Eucken, Breslau. Was meine Berechnungen der Dissoziationswärme zweiatomiger Gase (Lieb. Ann. 440, 111; 1924) anlangt, so stützen sie sich auf die Schwingungsfrequenzen der Atome, die bei nichtpolaren Gasen im allgemeinen nur aus dem Temperaturanstieg der spezifischen Wärme erhalten werden können. Es handelt sich um eine Methode, die sicherlich keine exakten Ergebnisse erwarten läßt, weil sehr starke Vereinfachungen dabei notwendig sind; aber immerhin glaube ich die richtige Größenanordnung erhalten zu können. Nun liegen die Verhältnisse so, daß gerade die spezifische Wärme des Stickstoffs bei hohen Temperaturen ziemlich gut gemessen ist, so daß man dort gute Unterlagen hat. Beim Sauerstoff ist das sehr viel weniger der Fall, und zwar widersprechen sich hier die Angaben der Autoren. Von den verschiedenen Molekeln, deren Dissoziationswärme ich aus der Frequenz zu berechnen versuchte, sind daher die experimentellen Unterlagen beim O_2 erheblich unsicherer als bei N_2 und den übrigen Substanzen. Legt man der Berechnung nicht, wie ich es bisher tat, die aus Explosionsversuchen gewonnenen Daten Piers zugrunde, nach denen die Molwärme des O_2 der des N_2 nahezu gleich ist, sondern Messungsergebnisse von Holborn und Austin, nach denen die Molwärme des O_2 einen bedeutend höheren Temperaturkoeffizienten besitzt als N_2 , so erniedrigt sich der Wert der von mir gefundenen Dissoziationswärme des O_2 nicht unerheblich, was mit den Berechnungen des Herrn Grimm in Übereinstimmung stände. (Anm. bei der Korrektur: Aus einer

von Herrn Führtbaur und Holm [Phys.-Ztschr. 26, 345; 1925] über das ultraviolette Bandenspektrum des O_2 kürzlich veröffentlichten Untersuchung ergibt sich sogar ein noch kleinerer Wert der Frequenz der O-Atome und daher auch der Dissoziationswärme als aus den Holborn-Austinschen Messungen, der mit dem Ergebnis Grimms gut übereinstimmt.)

Herr Grimm, Würzburg: Zu der Frage des Herrn Fajans bezüglich des Sauerstoffs möchte ich folgendes bemerken. Die Genauigkeit der aus Stoßionisationsmessungen berechneten Dissoziationswärmen von N_2 und O_2 schätze ich auf 5–10%, wenn die Deutung richtig ist. Daß mit Daten für die Differenz von Elektronenaffinität E und Dissoziationswärme D sich für E ein kleiner oder negativer Wert berechnet, scheint mir aus folgender Überlegung mit Notwendigkeit hervorzugehen. Die Elektronenaffinität des O-Atoms dürfte wie beim Cl-Atom etwa 10³ kcal/Mol betragen. Lagert man nun an das entstandene O-Ion ein zweites Elektron an, dann braucht man eine Anlagerungsarbeit von vielleicht 2·10³ kcal für den Vorgang $\text{O}^- + \text{O}$ und gewinnt abermals ~ 10³ kcal Elektronenaffinität. Insgesamt ergibt sich so ein Wert für E um Null herum. Die gleiche Überlegung für N^{2-} und C^{4-} führt zu der Einsicht, daß man diese hypothetischen Ionen nur unter großem Energieaufwand aufbauen könnte. Dieser wird geliefert, wenn man z. B. dem N-Atom mit den drei Elektronen zugleich drei H-Kerne liefert.

Herr Paneth, Berlin: Ich möchte mir eine kurze Bemerkung zu der Bezeichnung „Nichtmetallhydride“ gestatten. Die interessanten Regelmäßigkeiten, über die der Herr Vortragende berichtet hat, gelten — wenigstens im Prinzip — für die Hydride aller Elemente, die ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehen. Dazu gehört aber auch der Zinnwasserstoff sowie der Bleiwasserstoff, also die Hydride von Metallen. Ich halte darum die Bezeichnung „Nichtmetallhydride“ für diese Gruppe nicht für recht passend und würde die Bezeichnung „flüchtige Hydride“ vorziehen.

Herr Grimm: Ich bin damit einverstanden.