

und untereinander mehr oder weniger abweichenden Formen der Schwärzungskurven, die man bei Bestrahlung der Platte mit  $\alpha$ -<sup>26)</sup> und Röntgenstrahlen<sup>27)</sup> erhält, (Fig. 2). Die Energiemengen sind hier direkt, nicht logarithmisch [Fig. 1] aufgetragen, da so die Unterschiede deutlicher hervortreten), sind im wesentlichen durch die dem Lichtquant gegenüber viel größeren Energien des  $\alpha$ -Strahls oder Röntgenquants bedingt. Ein  $\alpha$ -Strahl oder Röntgenquant

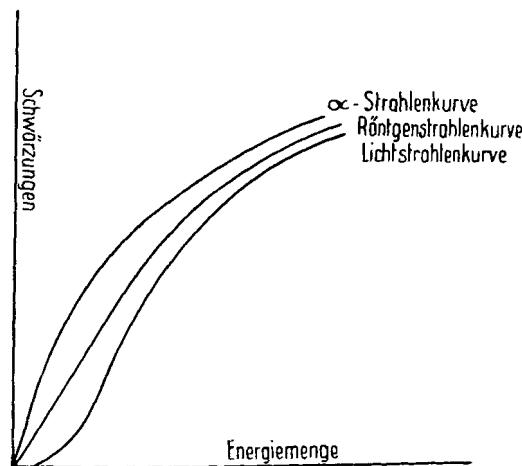


Fig. 2. Schwärzungskurven verschiedener Strahlenarten.

macht auch infolgedessen, wie bereits oben erwähnt, nicht nur 1 Silberatom an dem jeweils getroffenen Korn frei, sondern Tausende. Es wird somit in jedem Fall an dem getroffenen Korn ein Entwicklungsfähiger Keim geschaffen, so daß die Differenziertheit in der Entwickelbarkeit der Körner hier fortfällt. Der mehr oder weniger starke Fortfall der unteren Durchbiegung der Schwärzungskurve bei Bestrahlung mit  $\alpha$ - und Röntgenstrahlung findet so seine Erklärung. Es spielt hier also weniger der Reifungsgrad der Körner eine Rolle, als vielmehr die Bromsilberkonzentration in der Schicht. Für  $\alpha$ -Strahlen wurde auch tatsächlich, wie sich nach dem Gesagten vermuten läßt, die entwickelte Schwärzung in erster Annäherung proportional der Bromsilberkonzentration in der Schicht gefunden<sup>28)</sup>.

Man erkennt, daß die Theorie des photographischen Prozesses in dem letzten Jahrzehnt erhebliche Fortschritte gemacht hat, so daß man sich rein qualitativ einigermaßen klare Vorstellungen über die Haupterscheinungen im Negativ-Verfahren machen kann. Die dargestellten Anschauungen sind alle experimentell begründet, wenn auch vielleicht in manchen Punkten die Versuchsergebnisse noch andere Ausdeutungen zulassen. Die einzelne Erwähnung der Experimentalarbeiten wäre über den Rahmen dieses Berichtes hinausgegangen, so daß davon abgesehen werden mußte.

[A. 72.]

## Die chemischen Kräfte im Lichte der neuesten physikalischen Forschung.

Von Privatdozent Dr. H. Ulich, Rostock.

(Eingeg. 3. März 1926.)

Die Frage nach der physikalischen Natur der chemischen Kräfte und dem Mechanismus der gegenseitigen Bindung der Atome im Molekül ist in der neuesten Zeit im Anschluß an zwei Ereignisse mächtig gefördert worden:

<sup>26)</sup> H. Salbach, Z. f. Phys. 11, 107 [1922]; W. Meidinger, l. c.

<sup>27)</sup> Friedrich u. Koch, Ann. d. Phys. 45, 399 [1914]; Glocker u. Traub, Phys. Zs. 22, 345 [1921]; Bouwers, Z. f. Phys. 14, 374—382 [1923]; Schlechter, Diss. Stuttgart, [1922]; W. Busse, Z. f. Phys. 34, 11 [1925].

<sup>28)</sup> W. Meidinger, l. c., S. 106.

v. Laue's Entdeckung der spektralen Zerlegung der Röntgenstrahlen 1912 und die Aufstellung des Bohrschen Atommodells 1913. Seitdem ist die Erforschung chemischer Grundprobleme zum Hauptarbeitsgebiet der Physik geworden, und es ist für den Chemiker lohnend, sich von Zeit zu Zeit darüber Rechenschaft zu geben, wie weit die Eingliederung der Fundamente seiner Wissenschaft in das physikalische Weltbild fortgeschritten ist. Im folgenden soll der gegenwärtige Stand dieser Dinge kurz umrissen werden.

Die ausgeprägte Eigenart einer großen Gruppe von Verbindungen, besonders der Salze, Oxyde, Sulfide usw. führte schon vor rund 100 Jahren Berzelius zu der Anschauung, daß die Ursache der chemischen Affinität der Atome in der Anziehung eutgegengesetzter elektrischer Ladungen zu suchen sei. Diesen später als „heteropolar“ oder einfach „polar“ bezeichneten Verbindungen trat aber eine andere große Gruppe, zu der namentlich organische Stoffe gehören, gegenüber, für die sich diese Auffassung nicht zwanglos durchführen ließ; für sie kam der Name „homöopolar“ oder „nichtpolar“, „unitarisch“ auf.

Es ist in neuerer Zeit gelungen, die polare Natur der Salze experimentell sicherzustellen; zuerst war es Madelung im Jahre 1910, der aus der Existenz der ultravioletten Reststrahlen den Schluß zog, daß die Kristalle vom Steinsalztypus nicht aus Atomen oder Molekülen, sondern aus Ionen aufgebaut sein müßten. Es folgte 1918 der röntgenographische Nachweis von Debye und Scherrer am Lithiumfluorid, dem sich weiterhin der am Magnesiumoxyd gitter (Gerald und Pauli) zugesellt hat. Es steht nämlich die Intensitätsverteilung in den Röntgenbeugungsspektren in gesetzmäßigem Zusammenhang mit der Elektronenzahl der die Gitterpunkte besetzten halbenden Gitterbausteine. Da nun bei Lithiumfluorid und Magnesiumoxyd die Elektronenverteilung verhältnismäßig stark davon abhängt, ob Ionen oder Atome das Gitter aufbauen (bei Lithiumfluorid 2 + 10 Elektronen statt 3 + 9, bei Magnesiumoxyd 10 + 10 statt 12 + 8), so gestattet gerade hier das Röntgenspektrum diese Frage sicher zu entscheiden<sup>1)</sup>.

Im Anschluß an diese Entdeckungen betrachtet man gegenwärtig alle polaren Verbindungen als aus Ionen aufgebaut und identifiziert die chemischen Kräfte, die sie zusammenhalten, mit der zwischen den Ionen wirkenden Coulombischen Anziehung. Ein ineinanderstürzen der Ionen wird verhindert durch die bei großer Annäherung stark zunehmende abstoßende Kraft zwischen den beiderseitigen Elektronenhüllen und Kernen. Für diese rein elektrostatische Auffassung ergeben sich nun hauptsächlich drei zu lösende Probleme: Die Valenzzahl, der Raumliche Aufbau der Kristalle und Moleküle und die richtige Berechnung der Bindungsenergie.

Die grundlegende Arbeit Kossels<sup>2)</sup> löste die Frage nach der Wertigkeit der Elemente in polaren Verbindungen durch die Hypothese, daß gewisse Elektronenanordnungen, besonders die der Edelgase, eine hervorragende Stabilität besitzen, deren Nachbildung von den anderen Elementen durch Aufnahme oder Abgabe von Elektronen (der „Valenzelektronen“) angestrebt wird. So kommt es, daß z. B. Chlor durch Aufnahme eines Elektrons zu einem negativen Ion der Argonkonfiguration, oder

<sup>1)</sup> Als nicht aus Ionen aufgebaut erwiesen sich aber Verbindungen, die nicht im Steinsalz oder Cäsiumchloridgitter kristallisieren, wie BeO, AlN, SiC; vgl. Grünbaum, Sommerfeld, Z. f. Physik 36, 54 [1926].

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik 49, 229 [1916]. Fast gleichzeitig wurden von G. N. Lewis, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 762 [1916], ähnliche Gedanken ausgesprochen.

durch Abgabe von sieben Außen elektronen zu einem 7 fach positiv geladenen Vertreter der Neanonanordnung wird, als welcher es uns z. B. in der Überchlorsäure entgegentreten soll. Durch die neuesten Arbeiten Bohrs, die Aufstellung seines Elektronenschemas der Elemente, sind diese Vorstellungen wesentlich ausgebaut und verbessert worden, so daß jetzt die Valenzzahl der Elemente, auch der mehrwertig auftretenden, eine größtenteils sehr befriedigende Deutung erfahren hat, die den Vorzug besitzt, zugleich mit zahlreichen andern Tatsachen, namentlich spektrographischen, aufs beste vereinbar zu sein<sup>3)</sup>. Der heuristische Wert des Bohrschen Schemas zeigte sich auch dem Chemiker bei der Bestätigung der Voraussage über die Stellung des Elementes 72 im periodischen System, des Hafniums. Es darf hier davon abgesehen werden, ausführlicher auf die Arbeiten von Kossel und Bohr einzugehen, da von ihnen schon zahlreiche, allgemein zugängliche Darstellungen gegeben wurden<sup>4)</sup>.

An der Hand empirischer Daten haben Grimm und Herzfeld<sup>5)</sup> zeigen können, daß es in der Tat nicht möglich ist, durch chemische Umsetzungen den Edelgasen oder den auf ein Edelgas folgenden Metallen mehr Elektronen als gerade die über die Edelgasschale überschreitenden zu entreißen (durch Energiezufluhr anderer Art, wie Elektronenstoß, ist es dagegen möglich, auch Edelgase zu ionisieren), daß aber anderseits eine ausgesprochene Tendenz dazu besteht, gerade alle diese Elektronen abzustoßen. Es sind also Verbindungen wie  $\text{Na}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}$ ,  $\text{MgCl}_3$  usw. unter normalen Bedingungen nicht existenzfähig. Die große Konstanz der Valenzzahlen der Alkali- und Erdalkalimetalle findet durch diese Berechnungen ebenso ihre Begründung, wie die Inkonsistenz in andern Fällen durch das Bohrsche Schema aufgeklärt wurde.

Warum bestimmte Anordnungen von Elektronenbahnen eine besondere Stabilität besitzen, ist allerdings quantitativ noch nicht erfaßt worden.

Die Röntgenspektroskopie beweist, daß die einfachsten polaren Verbindungen derart kristallisieren, daß ein jedes Ion (gleichviel ob Atomion wie  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  oder „Radikalion“ wie  $\text{NH}_4^+$  oder  $\text{NO}_3^-$  oder  $\text{PtCl}_6^{4-}$ ) völlig gleichmäßig von entgegengesetzten geladenen Ionen umgeben ist. Von einem Molekülverband kann also bei diesen Verbindungen im festen Zustand nicht gesprochen werden. Man bezeichnet ein solches Gitter als Koordinationsgitter wegen der gleichmäßigen Zuordnung eines jeden Ions zu allen seinen Nachbarn. Dieser Befund entspricht nun vollkommen der elektrostatischen Deutung der in diesen Verbindungen wirksamen chemischen Kräfte. Die elektrische Kraftwirkung der (als starre und homogene Kugeln zu denkenden) Ionen muß sich in der Tat nach allen Seiten im Raum gleichmäßig ausbreiten; einzelne durch besonders intensive Kraftwirkung ausgezeichnete Richtungen sind zunächst ausgeschlossen. Born und seine Mitarbeiter<sup>6)</sup> konnten beweisen, daß sich die Eigenschaften einfacher Koordinationsgitter (vornehmlich der Alkalihalogenide) unter diesen Annahmen sogar numerisch richtig berechnen lassen. Gitterenergien, elastische Eigenschaften, thermische Ausdehnungskoeffizienten, Schwingungsfrequenzen ergeben sich in so guter Übereinstimmung mit der Wirklichkeit, daß an der

<sup>3)</sup> Anm. bei der Korr.: Sehr wichtig hierzu ist auch die soeben erschienene Arbeit von Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. f. Physik 36, 36 [1926].

<sup>4)</sup> Siehe z. B. die Artikel von Grimm im Chemiker-Kalender 1925 und 1926.

<sup>5)</sup> Grimm u. Herzfeld, Z. f. Physik 19, 141 [1923].

<sup>6)</sup> Siehe z. B. Enc. d. math. Wiss. V 3, S. 709 ff.; Z. f. Elektrochem. 30, 382 [1924].

sehr angenäherten Richtigkeit der zugrunde liegenden Annahmen kein Zweifel mehr möglich ist.

Beim Übergang zu höher geladenen Ionen zeigen indessen die Röntgenspektren eine Abnahme der Symmetrie. Schon bei zweiwertigen Ionen, noch mehr aber bei noch stärker geladenen, treten die Typen der sogenannten Schichten- und Molekülgitter auf. Beispielsweise hat unlängst Mark gefunden, daß in den Gittern von Bariumsulfat und Bleisulfat ein herausgegriffenes Metallion nicht gleichmäßig von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppen umgeben ist, sondern mit einer von diesen eine besondere Zusammengehörigkeit erkennen läßt, es bildet mit ihr auch im festen Zustand ein „Molekül“. Hier gehen also offenbar nicht mehr nach allen Seiten gleiche Kraftwirkungen aus, sondern eine bestimmte Richtung wird bevorzugt. Mit dem Bilde starrer kugelsymmetrischer Ionen ist ein solches Verhalten nicht vereinbar, und will man versuchen, auch in solchen Fällen mit rein elektrostatischen Kräften auszukommen, so ist eine Verfeinerung dieser Annahme nötig, die die Ausbildung bevorzugter Richtungen zuläßt.

Es war von vornherein klar, daß die Vorstellung, die Ionen verhielten sich wie starre Kugeln, die, ohne sich gegenseitig irgendwie in ihrem Aufbau zu beeinflussen, nebeneinander liegen, nur einen Grenzfall und eine erste Annäherung darstellen könnte, da sie mit unseren gegenwärtigen Vorstellungen von den Atomen, als komplizierte Planetensysteme, wenig im Einklang stand. Es muß ja vielmehr die Überschußladung des einen — je nach ihrem Vorzeichen — die Elektronenwolke des andern ein wenig zu sich herüberziehen oder von sich wegstoßen, und von hier aus werden alle Stufen wachsender gegenseitiger Beeinflussung, vielleicht sogar bis zu teilweiser Durchdringung und Verschmelzung der beiden Systeme, durchlaufen werden können. Der erste Schritt in dieser Entwicklungsreihe wird mit dem Namen „Ionendeformation“ bezeichnet; die Arbeiten, die sich mit ihr beschäftigen, röhren zumeist von Born und Fajans und ihren Mitarbeitern her<sup>7)</sup>. Deformierte Ionen (und Atome) zeichnen sich dadurch vor ungestörten aus, daß bei ihnen der Schwerpunkt der negativen Ladungen (Elektronenwolke) nicht mehr mit dem der positiven (Kern) zusammenfällt. Es besteht in ihnen also ein elektrischer Dipol.

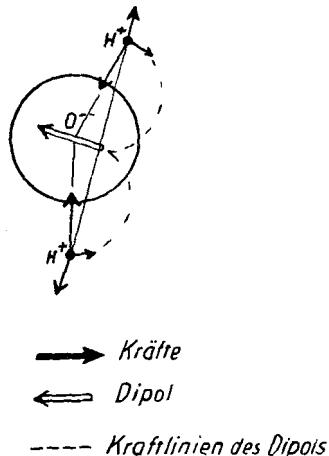
Die Tatsache der Deformation konnte leicht an einem großen empirischen Material nachgewiesen werden, wobei als Maß der Deformierbarkeit die Refraktion und spektroskopische Daten dienten. Es zeigte sich, daß sich viele chemische Tatsachen, wie Färbungen, Gitterabstände, Löslichkeitsanomalien durch Berücksichtigung dieser Erscheinung zueinander in Beziehung setzen ließen. Als stark deformierbar haben vor allem die voluminösen negativen Ionen zu gelten (besonders  $\text{N}^-$ ,  $\text{S}^-$ ,  $\text{O}^-$ , etwas weniger die Halogenionen), während mit wachsendem Überschuß der positiven Kernladung die Elektronenhülle kontrahiert und verfestigt wird, und die Deformierbarkeit zurückgeht. Fajans und Joos machen übrigens darauf aufmerksam, daß bei den Komplexen  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  usw. die  $\text{O}^-$ -Ionen durch die von Kossel angenommenen stark positiv geladenen Zentralionen ( $\text{C}^{4+}$ ,  $\text{N}^{5+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{Cl}^{7+}$ ) derartig stark deformiert werden (wie die Refraktionen beweisen), daß diese Gebilde nicht mehr als polar gebaut angesehen werden könnten. Das gleiche gelte auch von den Nichtmetallhydriden wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{N}$ ,  $\text{H}_4\text{C}$ . Grimm (wie auch schon andere Autoren vor

<sup>7)</sup> Z. B. Fajans, Naturwiss. 11, 165 [1923]; Fajans u. Joos, Z. f. Physik 23, 1 [1923]; Born u. Heisenberg, Z. f. Physik 23, 388 [1923]; Heisenberg, Z. f. Physik 26, 196 [1924]; Born, Z. f. Elektrochem. 30, 382 [1924]; Grimm, Z. f. Elektrochem. 31, 474 [1925].

ihm) geht sogar soweit, ein vollständiges Eindringen der  $H^+$ -Kerne in die Elektronenschalen der Cl, O, N, C-Ionen anzunehmen.

Die Arbeiten der Bornschen Schule zielen weiter darauf hin, zu untersuchen, inwieweit man die Eigenschaften der Moleküle und Kristallgitter quantitativ zu erklären vermag, indem man nur mit den elektrostatischen Kräften der Ionenladungen und der durch die Deformation hervorgerufenen Dipole rechnet. Zunächst erhielt man so (unter Einführung der empirisch bekannten Deformationen) für die Moleküle der Alkalihalogenide (in Dampfform) wie auch die der Halogenwasserstoffe recht gute Resultate. Es sei erwähnt, daß die Deformation die Ursache ist, daß in Chlorwasserstoff- (oder Natriumchlorid-)Dampf nicht neben den neutralen HCl-Molekülen auch  $H^+Cl^-H^+$ - und  $Cl^-H^+Cl^-$ -Moleküle (analog für NaCl) in merklicher Menge auftreten. [Einwand von Nernst gegen Kossels Theorie<sup>8)</sup>.] Kornfeld<sup>9)</sup> untersuchte erstmalig ein komplizierteres System, das  $CO_3^{2-}$ -Ion, unter der Annahme, daß die O<sup>2-</sup>-Ionen das C<sup>4+</sup>-Ion in Form eines gleichseitigen Dreiecks umgeben. Es ist ein bemerkenswertes Resultat, daß sich unter diesen Annahmen bei einem von rein polarer Bindung so weit entfernten Gebilde (nach Fajans u. Joops) recht gute Ergebnisse herausstellten; konnten doch seine Eigenschwingungen sowohl, wie seine Dimensionen in befriedigender Annäherung berechnet werden. Von hervorragender Bedeutung scheinen die erst kürzlich publizierten Arbeiten von Hund<sup>10)</sup> zu sein. In ihnen wird, unter Berücksichtigung der Deformierbarkeit, eine genauere Berechnung der Gestalt mehratomiger polarer Moleküle und der stabilsten Gittertypen versucht. Z. B. wurde Kossel durch seine Theorie dazu geführt, für das Wassermolekül eine stabförmige Gestalt mit symmetrisch zu beiden Seiten des O<sup>2-</sup>-Ions sitzenden  $H^+$ -Kernen anzugeben, ein Bild, das dem erheblichen Dipolmoment der Wassermolekel sowie ihrem Bandenspektrum, das auf Dreiecksstruktur deutet, nicht entspricht. Hund zeigt nun, daß bei genügend starker Deformierbarkeit des O<sup>2-</sup>-Ions nur eine Dreieckslage stabil sein kann, wie man leicht durch eine anschauliche Überlegung einsieht. Gehen wir nämlich von einer Stellung aus, in der die  $H^+$ -Ionen beiderseits symmetrisch des O<sup>2-</sup>-Ions liegen, so ist auch die Ladungsverteilung des letzteren symmetrisch. Daß das in dieser Stellung bestehende Gleichgewicht aber nur ein labiles ist, erkennt man dann, wenn man dem einen H-Kern eine kleine seitliche Verrückung erteilt. Dann wird nämlich im O<sup>2-</sup>-Ion ein Dipol induziert, der beide  $H^+$ -Ionen zur Seite treibt (s. Figur). Die Bewegung kommt zum Stillstand, wenn die abstoßende Kraft, die die  $H^+$ -Kerne aufeinander ausüben, wirksam wird. Die genauere Durchrechnung zeigt, daß bei genügend großer Deformierbarkeit in der Tat ein gleichschenkliges Dreieck die einzige stabile Gleichgewichtslage ist. Für das Wassermolekül speziell ergeben sich bei Annahme eines wahrscheinlichen Wertes für die Deformierbarkeit Eigenschaften (Ausmaße, Energie, Schwingungszahlen), die mit den beobachteten befriedigend übereinstimmen. Bemerkenswert ist die Übertragung dieser Rechnungen auf das Ammoniummolekül, für das sich die Gestalt eines Tetraeders mit drei gleichen Seitenflächen ergibt. Die drei Ecken der Grundfläche sind von den  $H^+$ , die Spitze von dem

N<sup>+</sup>-Ion besetzt. Wir haben hier also ein Modell vor uns, das den schon längst (seit 1889, Hantzsch u. Werner) von den Chemikern auf Grund der Isomerieverhältnisse bei organischen Verbindungen entwickelten Anschauungen entspricht. Auch beim Ammoniummolekül stimmen die von Hund berechneten Daten befriedigend mit den empirisch gefundenen überein.



Diese Ergebnisse werden in Hund's zweiter Arbeit ausgedehnt auf die Moleküle  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $NaOH$  und  $KOH$ . Es gelingt ferner, die Affinität des  $H_2O$  zu einem dritten  $H^+$ -Kern (Hydroxonium-Ion) richtig zu berechnen. [In Fällen, wo das Zentralatom schwach polarisierbar ist (z. B.  $CO_2$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ), erhält man die regelmäßige Gestalt, also bei den genannten Beispielen Gerade, Dreieck und reguläres Tetraeder; diese hat auch das Röntgenspektrogramm bestätigt.] In seinen neuesten Arbeiten versucht Hund auch die Gittertypen aus der Vorstellung isotroper, polarisierbarer Ionen abzuleiten. Es kann kein Zweifel sein, daß sich auf diesem Wege das Zustandekommen von Molekülgittern wie bei  $PbSO_4$  usw. erklären läßt<sup>11)</sup>, wenn auch die genaue Durchrechnung auf große Schwierigkeiten stößt.

Wir sind durch die letzten Besprechungen auf ein Problem hingeführt worden, welches dem Chemiker besonders am Herzen liegt: das des räumlichen Aufbaus der Moleküle. Ohne die Annahme räumlicher Fixierung der Atome im Molekül kann die Chemie nicht auskommen, vermag sie die beobachteten Isomeren nicht zu erklären, und es wurde der elektrostatischen Auffassung der chemischen Kräfte von den Chemikern zum Vorwurf gemacht, daß sie mit gerichteten Valenzen (ohne die eine räumliche Festlegung nicht denkbar erschien) nicht vereinbar sei. Sagte doch Born selbst in seinem Vortrag vor der Bunsen-Gesellschaft 1924: „Als Hauptresultat der besprochenen Untersuchungen können wir formulieren, daß für gerichtete Valenzen im gewöhnlichen Sinne der Chemie in den betrachteten Fällen jedenfalls energetisch kein Platz ist.“ Und Hund schreibt in einer seiner zitierten Arbeiten: „Die Valenzen kommen nicht bestimmten Stellen der Atomoberfläche zu („gerichtete Valenzen“). Vielmehr können wir die Ionen, die eine Molekel bilden, als an sich fast kugelsymmetrische Gebilde ansehen; sie werden nur unter dem Einfluß der benachbarten geladenen Ionen durch elektrische Kräfte deformiert, und die Deformation hängt nur von Ladung und Lage jener Ionen ab.“ — Im vorausgehenden haben wir gesehen, wie diese Deformation es gerade ist, die auch zu asymmetrischer räumlicher Fixierung führen kann; und es wäre nun die Frage zu beantworten, ob sich

<sup>8)</sup> Nernst, Theoret. Chem., 8–10. Aufl., S. 438; Born, Z. f. Elektrochem. 30, 384 [1924].

<sup>9)</sup> Kornfeld, Z. f. Physik 26, 205 [1924].

<sup>10)</sup> F. Hund, Z. f. Physik 31, 81; 32, 1; 34, 833 [1925], Phys. Ztschr. 26, 682 [1925].

<sup>11)</sup> Vgl. Weissenberg, Z. f. Elektrochem. 31, 534 [1925].

der Chemiker mit diesem Ersatz seiner gerichteten Valenzen einverstanden erklären kann.

Falsch wäre es anzunehmen, daß es praktisch auf dasselbe hinauslaufe, ob, nach der herkömmlichen Anschauung der Chemiker, die Valenzrichtungen an den Atomen als etwas Unabänderliches vorgebildet seien oder sich die räumliche Anordnung erst beim Zusammentritt der Atome zum Molekül von Fall zu Fall ausbilde. Beide Auffassungen führen nämlich in mehrfacher Hinsicht zu entgegengesetzten Folgerungen: z. B. muß die Valenz *z a h l* nach der einen für alle Verbindungen einer gegebenen Atomart streng konstant sein, nach der andern darf sie variieren. Das gleiche gilt von den durch die Valenzrichtungen gebildeten *W i n k e l n*. Ferner gelangt man hinsichtlich des wahrscheinlichen Verhaltens bei Substitutionsreaktionen zu verschiedenartigen Konsequenzen: Bei der Annahme starrer, vorgebildeter Valenzrichtungen könnte ein Wechsel der räumlichen Konfiguration bei chemischen Eingriffen nur in seltenen Ausnahmefällen erwartet werden, während die entgegengesetzte Anschauung die Möglichkeit zuläßt, daß beim Austreten eines Teilnehmers aus dem Molekülverband dessen räumliche Konfiguration zusammenbricht und nachträglich in einer durch die vorherige Gestaltung ganz unbeeinflußten Weise neu aufgebaut wird. Ganz allgemein läßt eben die Born-Hund'sche Auffassung eine weit geringere Starrheit des räumlichen Baues annehmen, als sie die Vorstellung eigentlicher gerichteter Valenzen fordert.

Nach Feststellung dieser Konsequenzen wird man zu geben, daß von chemischer Seite gegen die elektrostatische Valenztheorie kaum etwas eingewandt werden kann, so weit die polaren Verbindungen in Frage kommen, für die sie ja aufgestellt wurde. Wie es bei den beiden andern Klassen chemischer Verbindungen, den Komplexverbindungen und den unpolaren Verbindungen, steht, soll weiterhin im Auge behalten werden.

Schon Kosseel hat die einfachsten Komplexverbindungen (Sauerstoff-, Halogeno-, Sulfosalze) in den Kreis seiner Betrachtungen einbezogen; seine Überlegungen sind von Magnus<sup>12)</sup> fortgeführt worden. Darnach ist die Entstehung dieser Verbindungen auf die elektrostatische Anziehung eines Zentralions auf die entgegengesetzt geladenen Ionen der „ersten Sphäre“ zurückzuführen (z. B.  $\text{S}^{6+}$  umgeben von  $4\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  und  $6\text{Cl}^{-}$ ). Die Zahl der angelagerten Ionen (Koordinationszahl) wird bestimmt durch die Stärke der Anziehung, die das Zentralion auf die angelagerten Ionen ausübt, durch die Abstoßung, die zwischen diesen auftritt, und durch ihren Raumbedarf. In einfachen Rechnungen wird von den genannten Autoren der Einfluß dieser Faktoren abgeschätzt, und es ist fast verblüffend, wie vorzüglich sich die von ihnen berechneten Koordinationszahlen mit den wirklich beobachteten decken. Bemerkenswert ist, daß auch der Wechsel der Koordinationszahl mit der Wertigkeit (z. B. bei  $\text{Pt}^{\text{II}}$  und  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ ) aus Kosseels Theorie zwangsläufig folgt.

Nach Magnus sollen auch die Molekülkomplexe rein elektrostatisch aufgefaßt werden können, und zwar soll ihr Zusammenhalt beruhen auf der Wechselwirkung zwischen einem Zentralion und angelagerten Dipolmolekülen. Es scheinen in der Tat in der überwältigenden Mehrzahl aller Fälle die in Komplexe eingelagerten Moleküle ausgesprochene Dipole zu sein. Ein hervorragendes Vermögen, in solche Verbindungen einzutreten, besitzen ja vor allem Wasser, Ammoniak, Amine, Alkohole, Carbonsäuren, Cyanide, Kohlenoxyd usw. Auch hinsichtlich der Zahl der maximal anzulagernden Mole-

küle konnte Magnus auf Grund seiner Auffassung zutreffende Schlüsse ziehen. An dem richtigen Kern seiner Deutung kann daher wohl kaum gezweifelt werden. Im einzelnen gibt es jedoch noch manche Schwierigkeiten. Z. B. wollen sich die recht stabilen Metallammoniakate und -carbonyle, wie  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  diesen Vorstellungen nicht fügen, sondern scheinen Übergänge zu andern Bindungsformen darzustellen. Die gleiche Vermutung legt die Stereochemie der Komplexverbindungen nahe, da bei rein elektrostatischer Natur der hier auftretenden chemischen Kräfte eine große Beständigkeit der räumlichen Anordnung schwerlich zu erwarten wäre. Der experimentelle Befund zeigt zwar bei optisch aktiven Komplexverbindungen eine große Neigung zur Automerisation, auch cis-trans-Isomere gehen bei chemischen Umsetzungen leicht ineinander über. Aber es bleibt doch ungewiß, ob man hier ohne die Annahme des Hinzutretens anderer, den räumlichen Verband stabilisierender Bindungsformen auskommen kann. Es existieren darum auch Versuche, die Molekülverbindungen im Anschluß an die unpolaren Verbindungen zu erklären. Doch können sie, namentlich in Anbetracht unserer geringen Kenntnisse über die letzteren selbst, hier übergangen werden.

Was nun die nichtpolaren Körper anbetrifft, zu denen außer zahlreichen anorganischen Stoffen namentlich der Hauptteil der organischen Verbindungen gehört, so ist es unzweifelhaft, daß bei ihnen Übergänge zur polaren Bindungsweise mannigfach auftreten. Das zeigen die Dipolmomente und die mitunter vorhandene Neigung zu Ionenabspaltung und Ionenreaktionen bei vielen organischen Verbindungen; selbst nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Moleküle können schwache Dipolmomente besitzen, wie das Beispiel des Toluols beweist. Ebenfalls als feststehend ist aber zu betrachten, daß das bei der Erklärung der polaren und Komplexverbindungen erfolgreich durchgeföhrte Bestreben, die Valenzkräfte allein auf die elektrostatische Wechselwirkung von im wesentlichen ungeändert bleibenden Ionen und Dipolmolekülen zurückzuführen, bei dieser dritten Klasse von Stoffen nicht anwendbar ist, sondern daß hier etwas völlig Neues mit ins Spiel kommt. Dies folgt aus sehr vielen Tatsachen, so z. B. aus dem vielfach beobachteten Funktionswechsel von C-Atomen wie bei  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ , das sich sowohl mit Chlor wie mit Kalium verbinden kann, oder bei der Äthylgruppe in Zinkäthyl und Chloräthyl usw. Hier ist auch die Notwendigkeit anzuführen, in der organischen Chemie die räumliche Konfiguration als etwas viel Starreres anzusehen als bei den anderen Verbindungstypen. Zeigen doch die an cis-trans-isomeren oder optisch aktiven Verbindungen vorgenommenen Substitutionen, daß hier Erhaltung der räumlichen Konfiguration die Regel ist; ja selbst die dazu im Widerspruch stehende Erscheinung der Walden'schen Umkehrung deutet darauf hin, daß die Vorstellung, die Atome würden auch in organischen Verbindungen auf ähnliche Weise zusammengehalten wie die Ionen im  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{NH}_3$ -Molekül, nicht haltbar ist. Von solchem Standpunkt aus könnte man sich nämlich neben Substitutionsreaktionen, die unter Erhaltung der räumlichen Konfiguration ablaufen, nur noch solche vorstellen, die mit Racemisation, also völlig regellosem Ablauf verbunden sind. Umsetzungen, bei denen zwei der an das asymmetrische C-Atom gebundenen Gruppen ihre Plätze wechseln, zwei andere sie beibehalten, und zwar bei jedem einzelnen der reagierenden Moleküle in genau der gleichen Weise, müßten indes zu den äußersten Unwahrscheinlichkeiten gehören. Der eigenartige Konfigurationswechsel bei der Walden'schen Umkehrung scheint also darauf hinzudeuten, daß die Valenzlösung und -wiederverknüpfung sich bei den Kohlenstoff-

<sup>12)</sup> Magnus, Z. anorg. Ch. 124, 289 [1923].

verbindungen nach Regeln vollzieht, die auf dem räumlichen Bau und der Anordnung der Elektronenbahnen im C-Atom selbst beruhen. Wir können demnach auch vermuten, daß die Valenzrichtungen hier etwas dem Atom Eigentümliches sind. Vielleicht gewinnt von diesem Standpunkt aus auch die Tatsache mehr als zufällige Bedeutung, daß die Waldensche Umkehrung bisher nur an Kohlenstoffatomen, nicht aber an den zahlreichen bekannten optisch aktiven Verbindungen mit anderen asymmetrischen Zentralatomen, auch nicht bei Komplexverbindungen, beobachtet werden konnte.

Daß wir es bei den Kohlenstoffverbindungen mit festen Valenzrichtungen zu tun haben, scheinen auch die Röntgenuntersuchungen W. H. Braggs und seiner Mitarbeiter<sup>13)</sup> zu beweisen. Konnten diese doch zeigen, daß der Längenzuwachs aliphatischer Ketten durch Anfügung weiterer Kohlenstoffatome abzuleiten ist unter Annahme eines Valenzwinkels von  $109\frac{1}{2}^{\circ}$  (des bekannten Tetraedewinkels), und daß die Länge der Kette ungeändert bleibt, wenn man irgendwo Wasserstoffatome durch Sauerstoff oder Doppelbindungen ersetzt.

Es ergibt sich also für die unpolaren Verbindungen mit Sicherheit, daß bei ihnen zu der für die polaren Stoffe angenommenen Bindungsart etwas Neues hinzutritt oder sogar allein herrschend wird. Und es läßt sich auch vermuten, daß ein Erklärungsversuch ihres Bindungsmechanismus den Verlauf der Elektronenbahnen im einzelnen berücksichtigen muß. Daraus folgt die ungeheure Kompliziertheit dieses Problems im Gegensatz zu dem der heteropolaren Bindung, wo ja, wie wir sahen, der feinere Bau der Ionen in der Regel gar nicht berücksichtigt zu werden braucht, sondern man sich alle Kräfte mit genügender Annäherung im Atommittelpunkt vereinigt denken kann. Es ist daher kaum verwunderlich, daß keiner der zahlreichen Versuche die Bindungsweise homöopolarer Verbindungen physikalisch zu analysieren, zu einem einwandfreien Resultat geführt hat, selbst nicht bei den so oft bearbeiteten einfachsten Typen, dem  $H_2$ -Molekül und dem Diamantgitter. Immerhin ist der Grundgedanke des Bohrschen Modells des Wasserstoffmoleküls (1913), daß nämlich die Valenzelektronen beiden Kernen der durch sie verbundenen Atome gleichmäßig zugeordnet sind, ziemlich allgemein angenommen; wie man sich dies zu denken hat, darüber bestehen allerdings sehr verschiedene Meinungen. Es scheint kaum lohnend, hier eine ausführlichere Darstellung der zahlreichen Theorien zu geben; erwähnt seien nur die Namen G. N. Lewis und J. Langmuir, von deutschen C. A. Knorr und E. Müller<sup>14)</sup>. Man darf wohl hoffen, daß die weitere Entwicklung der Quantentheorie auch hier Fortschritte bringen wird.

Der Nutzen, den die Chemie von der physikalischen Erforschung des Atom- und Molekülbaues gehabt hat, war, gemessen durch die Zahl praktischer Erfolge, bisher auf das Gebiet einfacher Verbindungen beschränkt. Sobald er dieses verläßt, vermag der Chemiker die von ihm selbst geschaffenen Valenzvorstellungen auch heute noch keineswegs zu entbehren. Trotzdem darf man angesichts der außerordentlichen Ergebnisse des letzten Jahrzehnts physikalischer Forschung wohl hoffen, daß sich die Verhältnisse

<sup>13)</sup> W. H. Bragg, Nature 144, 862 [1924]; Müller u. Shearer, J. Chem. Soc. 123, 2043, 3151, 3156 [1923]; Gibbs, ebenda 125, 2622 [1924]; Saville u. Shearer, ebenda, 127, 591 [1925]; Müller u. Saville, ebenda 127, 599 [1925].

<sup>14)</sup> Literaturstellen z. B.: Trans. Faraday Soc. Juli 1923 („The Electronic Theory of Valency, A General Discussion“); C. A. Knorr, Z. anorg. Ch. 129, 109 [1923]; E. Müller, Z. f. Elektrochem. 31, 143, 382 [1925].

in nicht mehr ferner Zeit ändern werden; wenn auch die Physik die Mannigfaltigkeit der chemischen Verbindungen niemals rechnerisch erfassen wird, so vermag sie doch für ihr Zustandekommen allgemeine Prinzipien abzuleiten, die auch für die praktische Arbeit der Chemiker von Bedeutung sein müssen. Ihre Wichtigkeit für Systematik und Unterricht ist so offenbar, daß darüber kein Wort weiter gesagt zu werden braucht. [A. 44.]

## Über die Vorgänge bei der Chromgerbung.

Von S. HILPERT und E. SCHLUMBERGER.

(Eingeg. 24. März 1926.)

Überraschende Beobachtungen, welche bei der Behandlung von Bakterien mit wässrigen Chromsulfatlösungen gemacht wurden, veranlaßten uns, eine Reaktion nochmals näher zu studieren, welche seit geraumer Zeit von vielen Seiten Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Es handelt sich um die Wechselwirkung zwischen Chromsalzen und Protein, welche auch der Chromgerbung zugrunde liegt. Trotz ihrer großen praktischen Bedeutung wurden die wesentlichen Beiträge erst in jüngster Zeit, und zwar von Stiasny<sup>1)</sup> geliefert, der zum ersten Male in einer Reihe von Veröffentlichungen auf die sehr viel größere Geschwindigkeit aufmerksam gemacht hat, mit der saurer und basischer Anteil der Chromsalzlösungen von der Haut aufgenommen wird. Stiasny wies nach, daß zunächst fast nur die Säure aus der Lösung verschwindet, während die Base erst nach Erreichung eines bestimmten Basizitätsgrades in die Haut wandert. Stiasny folgert daraus, daß durch das Verschwinden der Säure das zunächst molekular-disperse Chromsalz den Charakter eines Kolloides annimmt, und daß die Gerbwirkung erst dieser Eigenschaft zuzuschreiben sei.

Fast gleichzeitig hat E. Griliches<sup>2)</sup> eine Reihe von Versuchen über den gleichen Gegenstand angestellt. Ihr wesentlichstes Ziel war die Feststellung, wie sich bei grünen und violetten Chromsalzen der saure und basische Anteil verhält. Aus diesem Grunde arbeitet der Verfasser mit einem Begriff der Acidität, der sich aus dem rein analytischen Verhältnis von  $SO_3 : Cr_2O_3$  errechnet. Die Ergebnisse decken sich wesentlich mit denen von Stiasny.

Zuletzt hat Wintgen<sup>3)</sup> in sehr ausführlichen Arbeiten sich mit der Chromgerbung beschäftigt, wobei er sich jedoch rein physikalischer oder kolloidchemischer Anschauungen bedient, während er wieder den bei den andern Autoren als wesentlich erkannten Einfluß der Acidität weniger berücksichtigt.

Merkwürdigerweise ist unter all den Gesichtspunkten, unter denen man bisher diese Frage betrachtet hat, ein einziger noch nicht genügend zur Geltung gekommen, nämlich der Zustand des Proteins selbst, das doch einen ebenso wesentlichen Bestandteil der Reaktion darstellt, wie die Chromsalzlösung.

Es ist allgemein bekannt, daß die Quellung des Proteins von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Stellt man sich diese Quellung rein chemisch als Addition von Wassermolekülen vor, welche sich um gewisse charakteristische Molekülbestandteile gruppieren — und hier kommen als wesentlich jedenfalls die primären Aminogruppen in Frage — so ist es die Anzahl addierter Wassermoleküle, die von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt. Da nun die primäre Aminogruppe jedenfalls auch mit Gerbstoffen am leichtesten reagiert, was z. B. bei

<sup>1)</sup> E. Stiasny, Collegium 1920—1925.

<sup>2)</sup> E. Griliches, Ztschr. Elektrochem. 26, 342 [1920]

<sup>3)</sup> R. Wintgen, Collegium 1924, 457.