

3. G. C. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. 30, 440 [1924]; Ann. Physik 75, 337 [1924]; 80, 588 [1926]; 82, 664 [1927].
4. Friedrich und Mitarbeiter, Ztschr. Elektrochem. 32, 566 u. 576 [1926]; Ztschr. Physik 45, 449 [1927].
5. T. B. und Mitarbeiter, Ztschr. physikal. Chem. 87, 513 u. 543 [1914]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 110, 196 [1920]; 115, 105 [1921]; 117, 1 u. 48 [1921]; 160, 222 u. 297 [1927]; 165, 195 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 26, 358 [1920]; 29, 313 [1923]; 31, 84 [1925].
6. Smekal, Ztschr. techn. Physik 8, 561 [1927].
7. Peters, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 140 [1923].
8. Phipps und Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 112 [1926]; 50, 2412 [1928].
9. Friedrich, Ztschr. Physik 31, 813 [1925]; 34, 637 [1925]; Ztschr. anorgan. allg. Chem. 145, 127 [1925].
10. v. Hevesy, Ztschr. Physik 2, 148 [1920].
11. Braune, Ztschr. physikal. Chem. 110, 147 [1924]; 112, 271 [1924]; Ztschr. Elektrochem. 31, 576 [1925].
12. v. Hevesy u. Rienäcker, Ann. Physik 84, 674 [1927].
13. v. Hevesy, Ztschr. Elektrochem. 34, 464 [1928].
14. T. B. und Mitarbeiter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 166, 27 [1927]; 177, 253 [1928]; Ztschr. physikal. Chem. 129, 69 [1927].
15. W. Jander, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 113 [1927].
16. Fischbeck, Ebenda 165, 46 [1927].
17. Smekal, Physikal. Ztschr. 26, 707 [1925]; 27, 837 [1926]; Ztschr. Physik 36, 288 [1926]; 45, 869 [1927]; Ann. Physik 83, 1202 [1927]; Ztschr. techn. Physik 7, 535 [1926]; 8, 561 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 472 [1928]; Naturwiss. 10, 799 [1922]; 16, 262 u. 743 [1928]; Wien. Anz. 1928, Nr. 8 u. 11.
18. Benrath u. Mitarb., Ztschr. physikal. Chem. 64, 693 [1908]; 77, 257 [1911]; 96, 474 [1920].
19. Tammann u. Vesci, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 150, 355 [1926].
20. Joffé, Ann. Physik 72, 461 [1923]; Ztschr. Physik 35, 446 [1926].
21. v. Seelen, Ztschr. Physik 29, 125 [1924].
22. v. Rautenfeld, Ann. Physik 72, 617 [1923]; 75, 848 [1924]; Ztschr. techn. Physik 5, 524 [1924].
23. v. Hevesy, Ztschr. Physik 10, 80 [1922]; Ztschr. physikal. Chem. 101, 337 [1922]; 127, 401 [1927].
24. v. Hevesy u. Obrutschewa, Nature 115, 674 [1925].
25. Frenkel, Ztschr. Physik 26, 137 [1924]; 35, 652 [1926].
26. Braunbeck, Ztschr. Physik 38, 549 [1926]; 44, 684 [1927].
27. Blüh u. Jost, Ztschr. physikal. Chem., Abt. B, 1, 270 [1928].
28. Frers, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1693 [1924]; 60, 864 [1927]; 61, 377 [1928].
29. Kettner, Ztschr. Elektrochem. 26, 77 [1920].
30. Joffé, Physikal. Ztschr. 28, 911 [1927]; Naturwiss. 16, 744 [1928]; s. a. Bericht v. Jander, Naturwiss. 16, 460 [1928].
31. Polanyi, Naturwiss. 16, 1043 [1928].

Fortschritte der anorganischen Chemie seit 1925.

Von Privatdozent Dr. WILHELM KLEMM, Hannover.

(Eingeg. 20. Februar 1929.)

Inhaltsübersicht:

- I. Allgemeines über Atom- und Molekülbau.
 - a) Atombau.
 - b) Chemische Bindungsarten (Allgemeines).
 1. Salze.
 2. Nichtmetall-Moleküle.
 3. Diamantartige Stoffe.
 4. Metalle.
 5. Edelgase.
- II. Das Verhalten der Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.
 - A. Die Durchführung der Messungen.
 1. Allgemeines.

Der heutige Zustand der wissenschaftlichen anorganischen Chemie ist durch zwei Dinge gekennzeichnet. Einmal ist sie zurzeit ein Wiederaufbaugebiet; führte sie doch von der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts bis zur Jahrhundertwende neben der beherrschenden organischen Chemie ein sehr bescheidenes Dasein, und erst in jüngster Zeit hat sie sich wieder als gleichberechtigt durchgesetzt. Infolgedessen fehlen rein äußerlich — namentlich in Deutschland — vielfach Arbeitsmöglichkeiten und Mittel. Zum anderen aber ist die Forschungsrichtung zurzeit ganz uneinheitlich, denn in gewisser Weise befinden wir uns an einer Zeitwende bezüglich der Forschungsziele. Nachdem etwa mit Berzelius die Analyse des von der Natur gegebenen Materials in qualitativer und zum großen Teil in quantitativer Beziehung in den wesentlichsten Zügen festgelegt war, bedeutete das 19. Jahrhundert, namentlich in seinen letzten Jahrzehnten, eine Zeit der Synthese und präparativen Feinarbeit, wie sie z. B. in der ungeheuren Zahl von Komplexverbindungen der 5. bis 8. Gruppe des periodischen Systems ihren augenfälligsten Ausdruck fand. Für diese Zeit war zunächst das Endziel die Reindarstellung irgendeiner Verbindung und die Aufklärung der „Konstitution“. Als dritte Periode kann man dann die Zeit der messenden anorganischen Chemie bezeichnen, wie sie jetzt sehr stark in den Vordergrund tritt. Das Bezeichnende dieser Richtung ist, daß sie auf sehr breiter Basis ruht; es vereinigen sich: der theoretische Physiker,

2. „Physikalische“ Reinheit.
3. Einiges über Versuchstechnik.
- B. Die Messungsergebnisse.
 1. Gleichgewichte und Kinetik.
 2. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen.
 - α) Salze und flüchtige Halogenide.
 - β) Ionen- und Atombindung bei binären Gasmolekülen.
 - γ) Ionengitter und diamantartige Stoffe.
 - δ) Metalle und diamantartige Stoffe.
 - ε) Metalle und Salze.

der vielfach Problemstellung und Versuchsauswertung gibt; der Experimentalphysiker, der die Meßmethoden in ihrer prinzipiellen Form geliefert hat (die aber vielfach abgeändert werden müssen, vgl. S. 471); der physikalische Chemiker, der die Anwendung des Messens auf chemische Dinge überhaupt lehrt; als stets gern gesehene Freunde Mineraloge und Röntgenograph, die die Kenntnis der Kristallstrukturen vermitteln; schließlich der präparative und analytische Anorganiker, der für die Reindarstellung des Versuchsmaterials und die Prüfung auf Reinheit verantwortlich ist. Dementsprechend werden in diesem Referat theoretische und Versuchsergebnisse aus allen diesen Gebieten und von den verschiedenartigsten Forschungsstätten zu nennen sein, die oft recht weit ab von der „zünftigen“ anorganischen Chemie zu liegen scheinen, die der moderne Anorganiker aber zum mindesten in ihren wesentlichen Ergebnissen kennen muß.

In dem letzten Bericht¹⁾ waren die verschiedenen Formen der chemischen Bindung näher behandelt worden. Da hierfür eine Reihe wesentlicher neuer Gesichtspunkte entwickelt ist, soll in einem ersten Abschnitt dieses Themas in allgemeiner Form nochmals gestreift werden. In einem zweiten Abschnitt wird über anorganisch-chemische Messungen und ihre Auswertung in spezieller Form berichtet. In einem dritten Kapitel

¹⁾ W. Klemm, Ztschr. angew. Chem. 38, 1, 26 [1925].

schließlich werden Ergebnisse der präparativen Forschung behandelt werden²⁾.

I. Allgemeines über Atom- und Molekülbau.

a) Atombau.

Die theoretischen Grundlagen der Vorstellungen über den Atombau, die natürlich für die Frage der chemischen Bindung von grundsätzlicher Bedeutung sind, haben durch die wichtigen Arbeiten von Heisenberg, Schrödinger und vielen anderen, in erster Linie deutschen Forschern über die sogenannte „Wellenmechanik“ eine wesentliche Änderung und Erweiterung erfahren. Es erübrigt sich, an dieser Stelle auf diese schwer in allgemein verständlicher Form darzustellenden Dinge einzugehen, da A. Sommerfeld³⁾ vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift die für den Chemiker wesentlichsten Punkte erörtert hat. Wichtig ist hier besonders die Feststellung, daß man ruhig mit dem Bohrschen Atommodell arbeiten darf, nur muß man sich klar sein, daß die zugrunde liegenden Vorstellungen in vielen Punkten viel zu speziell sind — z. B. die einzelnen diskreten Elektronenbahnen — und entsprechend modifiziert werden müssen. Näheres vgl. im Aufsatz von Sommerfeld.

b) Chemische Bindungsarten.

Allgemeines. Die Frage, wie sich die Atome zu den dem Chemiker geläufigen Molekülen bzw. Kristallgittern vereinigen, ist das Hauptverhandlungsthema der diesjährigen Tagung der Bunsengesellschaft gewesen und den Lesern dieser Zeitschrift in kurzen Zügen bekannt⁴⁾.

Die in dem letzten Bericht gegebene Einteilung der verschiedenen Bindungsarten bleibt zwar, von einigen Erweiterungen abgesehen, bestehen, es scheint aber doch nützlich, zur Erleichterung des Verständnisses kurz die Haupttypen zu charakterisieren und die wichtigsten Fortschritte hervorzuheben. Dabei ist zu bemerken, daß das, was im folgenden mit Stichworten beschrieben wird, „Idealfälle“ sind, denen im Ab-

²⁾ Die analytische Chemie wird hier nicht besprochen, da sie ein in sich geschlossenes Sondergebiet darstellt; ebenso sind folgende Themen, die kürzlich in dieser Zeitschrift zusammenfassend behandelt sind, gar nicht oder nur sehr kurz besprochen: Mittasch, Über Eisencarbonyl und Carbonyleisen, Ztschr. angew. Chem. 41, 827 [1928]. O. Hahn, Neuere Fortschritte der Elementen- und Isotopenforschung, ebenda 41, 516 [1928]. Katz, Röntgeninterferenzen von Flüssigkeiten als Ausdruck von Form und Gruppierung der Moleküle im flüssigen Zustand, ebenda 41, 329 [1928]. Ruff, Fortschritte in der Chemie des Fluors, ebenda 41, 737 [1928]. Scheibe, Fortschritte und Ziele der Absorptionspektroskopie, ebenda 41, 687 [1928]; Herlinger, Neuere Forschungen in der Geochemie, ebenda 41, 249 [1928]. Adickes, Neuere Arbeiten über Hydroxyde drei- und vierwertiger Elemente, ebenda 41, 1333 [1928]. Frankenburg, Neuere Forschungen auf dem Gebiete der heterogenen Katalyse, ebenda 41, 523, 561 [1928]. Sommerfeld, Theorie des periodischen Systems und Entwicklung der Wellenmechanik, ebenda 41, 1 [1928]. Jander, Neuere Forschungen über die Reaktionen im festen Zustand, ebenda 41, 73 [1928]. Herlinger, Neuere Theorie über die Konstitution der Silicate, ebenda 41, 488 [1928]. Roth, Fortschritte in der Thermochemie, ebenda 41, 397 [1928]. Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium, ebenda 41, 507, 509, 555, 714, 757, 946, 1021, 1057 [1928]; 42, 189 [1929]. Foerster, Entwicklung der Vorstellungen über die Natur der Elektrolyte, ebenda 41, 1013 [1928].

³⁾ A. Sommerfeld, Ztschr. angew. Chem. 41, 1, 881 [1928].

⁴⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 41, 880—889 [1928].

schnitt II das Ergebnis von Messungen an „Realstoffen“ entgegengesetzt werden soll.

Einer Einteilung entsprechend, die u. a. von Grimm⁵⁾ ausgebaut worden ist, unterscheiden wir⁶⁾:

1. Salze (z. B. NaCl, CaO). Es sind dies Stoffe, die im festen Zustand „Ionengitter“ und im Gaszustand aus Ionen aufgebaute Moleküle bilden, wobei in allen Fällen die Kräfte zwischen den Ionen sich durch einfache elektrostatische Ansätze wiedergeben lassen (im wesentlichen Coulombische Anziehung, gegenseitige Abstoßung der Elektronenhüllen und Deformation⁷⁾). Hier wäre als prinzipiell neu zweierlei zu erwähnen. Einmal gelang es A. Unsöld⁸⁾, die „Abstoßungsexponenten“, die in der Bornschen Gittertheorie eine wesentliche Rolle spielen, auf Grundlage der Quantenmechanik verständlich zu machen. Ferner verdanken wir L. Pauling eine Reihe wichtiger Arbeiten, auf die zum Teil später (vgl. II B 2 β) zurückzukommen sein wird. Von besonderem Interesse ist hier, daß Pauling⁹⁾, ebenfalls auf wellenmechanischer Grundlage, die Störungen berücksichtigen konnte, die infolge der verschiedenen Größe von Anion und Kation auftreten. So fallen z. B. in der Reihe LiCl, NaCl, KCl, RbCl die Schmelz- und Siedepunkte nicht regelmäßig, wie man auf Grund des Ganges der Gitterenergien annehmen sollte, sondern man findet bei NaCl ein Maximum¹⁰⁾.

2. Nichtmetallmoleküle (z. B. Cl₂, JCl, H₂O). Diese Verbindungen sind im Gegensatz zu den Salzen leicht flüchtig, im festen Zustand weich, leicht kompressibel und besitzen einen großen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Alle diese Eigenschaften sprechen dafür, daß die zwischen den Molekülen wirkenden Kräfte klein sind; nach Debye¹¹⁾ handelt es

⁵⁾ Vgl. z. B. den Artikel „Atomchemie“ im Handbuch der Physik von Geiger u. Scheel, Bd. XXIV, S. 506.

⁶⁾ Namentlich in den englisch sprechenden Ländern erfreut sich eine Einteilung, die auf Lewis, Langmuir u. Sidgwick zurückgeht, großer Beliebtheit; sie unterscheidet: 1. Elektrovalenz (entsprechend unserer Ionenbindung, z. B. im gasf. Na⁺Cl⁻). 2. Kovalenz (entsprechend unserer Atombindung, z. B. Cl:Cl); dabei spielt die Oktettregel eine große Rolle, d. h. die Annahme, daß die Elektronen nach Möglichkeit sich in vier Elektronenpaaren um ein Atom gruppieren. 3. Semipolare Bindung, bei der gleichzeitig eine Elektro- und eine Kovalenz vorkommt. Diese Annahmen sind namentlich in der organischen Chemie viel angewendet worden, insbesondere die Oktettregel; vgl. z. B. E. Müller, Ztschr. Elektrochem. 31, 143 [1925]; sie bedeuten dort im wesentlichen eine Umschreibung eines Bindestrichs durch ein Elektronenpaar. Für die anorganische Chemie liegen die Verhältnisse oft viel schwieriger, wie eine Meinungsverschiedenheit zwischen einigen Autoren über die Elektronenformeln der Bor-Verbindungen zeigt. Obwohl die neuere Quantenmechanik die Bildung von Elektronenpaaren als Ursache der Valenz theoretisch begründet, so erscheint doch ein großer Teil der bisher aufgestellten Elektronenformeln mehr reizvolle Spekulation als wirklich bedeutsame theoretische Erkenntnis.

⁷⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 2 [1925].

⁸⁾ Ztschr. Physik 43, 563 [1927].

⁹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1036 [1928].

¹⁰⁾ Bei den geringen Deformationswirkungen, wie sie bei den Alkalimetallhalogeniden auftreten, genügt nach Pauling die Berücksichtigung des Verhältnisses der Radien von Anion und Kation; in den Fällen, in denen die Deformationseinflüsse stärker sind, wird man sie zur Erklärung von Schmelz- und Siedepunkten heranziehen müssen; vgl. K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 502 [1928].

¹¹⁾ Physikal. Ztschr. 21, 178 [1920]; es handelt sich um dieselben Kräfte wie bei den Edelgasen, vgl. Abschn. 5, S. 470.

sich um eine Influenzwirkung. Von ganz anderer Größenordnung sind dagegen die innerhalb eines Einzelmoleküls auftretenden Kräfte. Man braucht z. B. für den Vorgang $[Cl_2] \rightarrow (Cl_2)$, die Verdampfung von festem Chlor, nur 4,5 kcal, für die Aufspaltung von (Cl_2) in 2(Cl) dagegen 58,5 kcal. Im Innern des Moleküls treten entweder „Ionenbindungen“ (dies gilt z. B. mit einiger Wahrscheinlichkeit für $CCl_4^{12)}$) oder „Atombindungen“ auf, letztere z. B. in H_2 und Cl_2 . Über das Wesen der Atombindung konnten im letzten Bericht nur Annahmen allgemeinerer Art gegeben werden bzw. für den H_2 ein spezielles Modell, das noch auf der Bohrschen Theorie beruhte. Auch hier hat die Wellenmechanik neue Wege gewiesen. Auf Grund von Arbeiten, an denen F. London¹³⁾ hervorragend beteiligt ist, läßt sich etwa folgendes sagen: Beim Zusammentreten von Atomen zur Molekel wird dann eine Valenz abgesättigt, wenn die Zahl der symmetrisch verknüpften Paare von Elektronen vermehrt wird. Es kommt also gewissermaßen darauf an, daß möglichst viele „Zweierschalen“ gebildet werden. Dies kann so geschehen, daß ein Elektron (bzw. mehrere Elektronen) vollkommen zum Anion übertritt (Ionenbindung) oder daß je ein Elektron von zwei verschiedenen Atomen zu einem beiden gemeinsamen Paar zusammentritt (Atombindung¹⁴⁾). Man kommt so theoretisch zu einer Rechtfertigung der (S. 468; Ann. 6) erwähnten Vorstellung von Lewis (Kovalenz); vielfach entspricht ein symmetrisches Elektronenpaar einem „Bindestrich“ der chemischen Formeln¹⁵⁾. Nach dieser Vorstellung gibt es keine Verbindung NeH , weil hier kein Elektronenpaar gebildet werden kann, wohl aber z. B. $Na_2^{16})$. Mit dieser Theorie ist also etwas Modellmäßiges über die Möglichkeit einer Atombindung an sich gesagt; ob unter bestimmten Bedingungen nun wirklich eine entsprechende Verbindung austritt und wie stabil sie ist, das ist eine energetische Frage, die man entweder durch strenge, meist sehr umständliche Rechnung oder durch eine höhere Abschätzung auf Grund von Kreisprozessen beantworten kann¹⁷⁾.

Recht wesentlich ist für Nichtmetallmoleküle, ob sie ein Dipolmoment besitzen (z. B. H_2O , HCl). Je stärker die Polarität¹⁸⁾ ausgeprägt ist, desto mehr werden die Eigenschaften denen von Salzmolekülen ähnlich (vgl. auch II B 2 β u. γ).

¹²⁾ Es liegt bisher kein zwingender Grund für die gelegentlich geäußerte Ansicht vor, daß im Innern aller leicht flüchtigen Moleküle „Atombindungen“ auftreten; für CCl_4 scheint die Annahme von C^{4+} und $4Cl^-$ z. Z. am wahrscheinlichsten; Näheres vgl. II B 2 α .

¹³⁾ Ztschr. Physik 46, 455 [1928].

¹⁴⁾ Eine Übersicht über die Behandlung des Problems gibt F. Hund, Ztschr. Elektrochem. 34, 437 [1928].

¹⁵⁾ Dementsprechend nimmt die Dissoziationswärme stark zu, wenn man von einer einfachen zur dreifachen Bindung übergeht; z. B. Cl_2 58,5 kcal, O_2 162,0 kcal, N_2 272,0 kcal, eine Tatsache, auf die, allerdings auf Grund unvollkommener Zahlenwerte, zuerst A. Eucken, LIEGIBS Ann. 440, 110 [1924] hingewiesen hat.

¹⁶⁾ Na_2 ist auch tatsächlich spektroskopisch im Na-Dampf nachgewiesen; vgl. die Zusammenfassung Ztschr. angew. Chem. 41, 1023 [1928].

¹⁷⁾ Es entspricht dem in vieler Weise der Wertigkeitsbegriff der Strukturchemie; Skan kann 6-wertig sein, betätigt aber vielen Elementen gegenüber diese Höchstwertigkeit nicht.

¹⁸⁾ Von K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 502 [1928], wird vorgeschlagen, den Begriff „polar“ bzw. „unpolar“ nur im Sinne des Physikers zu gebrauchen zur Unterscheidung, ob das Molekül ein Dipolmoment hat oder nicht, dagegen die verschiedenen Bindungsarten zu bezeichnen als „Ionen“- und „Atom“-Bindung und hier den Begriff „polar“ zu vermeiden.

³⁾ Diamantartige Stoffe (z. B. $[Cl]_{\text{Diamant}}$, $[SiC]^{19})$. Unter besonders günstigen geometrischen Bedingungen kann sich die „chemische“ (= Atom-)Bindung, wie sie z. B. zwischen den beiden Cl-Atomen in Cl_2 herrscht, nach allen Seiten unendlich weit fortsetzen; das ist, da zu einer solchen chemischen Bindung jedes der Atome normalerweise ein Elektron liefert, für tetraedrischen Aufbau dann möglich, wenn jedes Atom vier AußenElektronen besitzt (4. Gruppe). Man kommt dann zu Gittern, wie sie im Diamant und Silicium vorliegen: ebenso wie bei den Ionengittern, gibt es keine „Moleküle“, sondern jeder Gitterpunkt ist von einem Atom besetzt; gemeinsam mit Nichtmetallen ist die Art der Bindung, die Bildung von Elektronenpaaren. Die Möglichkeit für das Zustandekommen von diamantartigen Gittern ist aber auch dann gegeben, wenn „durchschnittlich“ von jedem Atom vier Elektronen geliefert werden, z. B. im AlN , bei dem Al drei, N fünf Elektronen zur Verfügung stellt. Ist dagegen die Summe der AußenElektronen von zwei Atomen nicht 8, dann ist das Diamant- bzw. das ganz ähnliche Würzitgitter nicht möglich; dementsprechend sind $(N)_2$ ($5+5=10$), CO ($4+6=10$), NO ($5+6=11$) usw. leicht flüchtige Gase.

⁴⁾ Metalle. Man sieht leicht ein, daß man Salze dann zu erwarten hat, wenn Kationen mit verhältnismäßig²⁰⁾ geringer „Ionisierungsspannung“ mit Anionen von hoher „Elektronenaffinität“ zusammentreffen. Je edler das Kation wird und je weniger das Anion seine Elektronen festhält, um so stärker wird die Deformation sein²¹⁾, d. h., das Herüberziehen eines oder mehrerer Elektronen vom Anion zum Kation. Überschreitet die Deformation einen gewissen Grenzbetrag, dann springt der Bindungsmechanismus um, man kommt zur wahren chemischen Bindung (diamantartige Stoffe und Nichtmetallmoleküle), bei denen im Idealfalle²²⁾ die Ionisierungsspannung von benachbarten Atomen gleich, und zwar recht groß ist. Ist sie dagegen zwar gleich aber klein, dann ergibt sich ein neuer Typus: die Metalle. Für diese wird schon recht lange angenommen, daß sie durch das Vorhandensein eines „Elektronengases“ gekennzeichnet seien, oder spezieller nach Haber, Lindemann und anderen, daß Gitter von Metallionen und Elektronen ineinander gestellt seien. Grundsätzliche Schwierigkeit war dabei aber bisher, daß man auf Grund dieser Annahme die Eigenschaften von Metallen in keiner Weise richtig berechnen konnte und sehr widersprüchsvolle Ergebnisse erhielt. Dies liegt, wie Sommerfeld²³⁾ zeigen konnte, daran, daß man eine ungeeignete Statistik angewendet hatte. Behandelt man die Metalle auf der Grundlage der von Fermi neu entwickelten Statistik, so ergibt sich, daß das Elektronengas als entartet anzusehen ist; für eine Reihe von Fragen ist so schon jetzt Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung erzielt. Damit erhält man endlich für den metallischen Zustand eine brauchbare theoretische Grundlage, mittels deren die von den Metallen zu den

¹⁹⁾ Grimm u. Sommerfeld, Ztschr. Physik 36, 36 [1926].

²⁰⁾ Es kommt allerdings nur in wenigen Fällen vor, daß die Elektronenaffinität des Anions größer ist als die Ionisierungsspannung des Kations; die Energiebilanz wird in entscheidender Weise durch die Gitterenergie beeinflußt; vgl. den letzten Bericht Ztschr. angew. Chem. 38, 1 [1925].

²¹⁾ Die sich dann oft durch Färbung zu erkennen gibt; vgl. z. B. E. Weitz, Ztschr. Elektrochem. 34, 538 [1928].

²²⁾ Dieser ist streng nur bei gleichen Atomen möglich (Diamant, Cl_2).

²³⁾ Vgl. den sehr anschaulichen Vortrag Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1171 [1928].

Salzen überleitenden intermetallischen Verbindungen zu behandeln sein werden, deren Theorie vorläufig noch ganz in den Anfängen steckt; näheres II B 2 e.

5. Edelgase. Als eine Gruppe für sich erscheinen schließlich die Edelgase, die wie Salze, diamantartige Stoffe und Metalle „Koordinationsgitter“²⁴⁾ besonders einfacher Art besitzen und bei denen die zwischenatomaren Kräfte von der gleichen Art sind wie zwischen zwei Cl_2 -Molekülen (vgl. S. 468).

Eine gute Anschaug über die Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungsarten liefert folgende Übersicht²⁵⁾, die allerdings nicht in allen Punkten ganz streng gilt²⁶⁾.

Charakterisierung der verschiedenen Bindungsarten.

Verbindungstypen	Salze	Metalle	Diamantartige Stoffe	Nichtmetallmolek.	Edelgase
Die Bausteine der Verbindungen sind: geladen ungeladen	↔				
Beim Siedepunkt treten auf: Atome Moleküle	↔	↔	↔	↔	↔
Im Kristall sind innermolekulare und zwischenmolekulare Kräfte: „Atom“-od. Ionengitter verschieden: Molekülgitter	↔	↔	↔	↔	↔
Die Kräfte sind: gerichtet nicht oder schwach gerichtet	↔	↔	↔	↔	↔
Die Stoffe sind: Leiter Nichtleiter	↔	↔	↔	↔	↔

II. Das Verhalten der Stoffe, beurteilt auf Grund von Messungen.

A. Die Durchführung der Messungen.

1. Allgemeines. Es liegt im Rahmen der S. 467 skizzierten Entwicklung, daß man in neuerer Zeit bei messenden Untersuchungen einfach gebaute Stoffe besonders bevorzugt; denn es erscheint, um ein Beispiel zu nennen, vielen Forschern zurzeit wichtiger, an möglichst einfachen Stoffen verschiedenartigster Konstitution allgemeine Gesetzmäßigkeiten über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von anderen Faktoren über ein Gebiet von mehreren tausend Grad zu gewinnen, als etwa für eine große Zahl von sehr komplizierten organischen Verbindungen Feinheiten zu erfahren, die nur für ein Gebiet von wenigen hundert Grad Gültigkeit haben. Vielfach überträgt man allerdings Gesetze bzw. Regeln, die aus dem Verhalten von niedrig schmelzenden Substanzen gewonnen sind, ohne weiteres auch auf hochschmelzende Stoffe. Dieses z. B. beim Theorem der übereinstimmenden Zustände angewendete Verfahren erscheint nicht immer ganz unbedenklich. Gewiß stimmt, wie R. Lorenz und W. Herz²⁷⁾ gezeigt haben, das Verhältnis

²⁴⁾ Bei diesen ist jedes Ion oder Atom regelmäßig von Nachbarn umgeben; gleichartige Ionen (bzw. Atome) haben gleichartige Umgebungen.

²⁵⁾ Vgl. den Vortrag von Grimm, Ztschr. Elektrochem. 34, 434 [1928].

²⁶⁾ So leiten z. B. Salze meistens nur im geschmolzenen Zustand gut; fest sind sie zum mindesten bei tiefen Temperaturen fast durchweg Isolatoren. Auch die Frage der „gerichteten“ Kräfte scheint, so z. B. bei den Metallen, nicht ohne weiteres zu beantworten zu sein.

²⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 103 [1921].

vom Schmelz- zum Siedepunkt bei den Alkalimetallhalogeniden mit dem bisher abgeleiteten statistischen Mittelwert für alle untersuchten Stoffe überein. Das bestreitet aber schließlich noch nicht zu allzu weitgehenden Folgerungen, die dann oft willkürlich erscheinen; so nimmt van Laar²⁸⁾ an, daß der Ausdehnungskoeffizient von Schmelzen der Alkalimetallhalogenide bei hohen Temperaturen ab(!)nimmt, weil sonst bei der Berechnung der kritischen Daten Schwierigkeiten entstehen. Man sollte mit derartigen Aussagen warten, bis irgendwelche bestimmten experimentellen Unterlagen vorliegen. Auch wird z. B. die Übertragung der Eötvös'schen Regel auf Salzschmelzen von Jäger²⁹⁾, wohl dem besten Kenner der Oberflächenspannung, abgelehnt, und wie es scheint, mit Recht; ferner betonen Jäger und Kämmer³⁰⁾ zwar, daß der einfache Verlauf vieler Eigenschaften von Salzschmelzen für deren einfachen Bau spricht, weisen aber nachdrücklich darauf hin, daß eine Diskussion der Frage, ob eine Salzschmelze zu hundert Prozent dissoziiert sei oder nicht, zurzeit überflüssig ist, weil man sie nicht entscheiden kann; selbstverständlich müssen in der Schmelze derartig starke Debye-Effekte vorhanden sein, daß alle auf Grund des Verhaltens von verdünnten Lösungen gezogenen Schlüsse ganz unsicher sind. Selbst die Berücksichtigung der Viscosität und der Vergleich der Waldenschen Produkte, $\Lambda \cdot \eta$ (Λ Leitfähigkeit, η Viscosität), wie er z. B. neuerdings von Walden, Ulich und Birr³¹⁾ für einige niedrig schmelzende Pikrate durchgeführt ist, gibt noch keine wirklich auswertbaren Größen über den Dissoziationsgrad, da man über den Mechanismus des Leitvermögens nichts Bestimmtes weiß³²⁾. Daß andererseits der von diesen Autoren eingeschlagene Weg³³⁾, von den verdünnten über die konzentrierten Lösungen zu einem Verständnis der Schmelzen zu kommen, aussichtsreich ist, bedarf keines weiteren Hinweises; nur weiß man leider über stark konzentrierte Lösungen auch noch nicht sehr viel.

Den Chemiker interessieren nun viel weniger die Gesetzmäßigkeiten irgendeiner Eigenschaft, die bei einem Einzelstoff mit Variation der Bedingungen auftreten, als vielmehr die Änderungen, die man bei gesetzmäßiger Variation des Stoffmaterials beobachtet, also etwa beim Vergleich der Löslichkeit oder der Schmelzpunkte der Chloride über das ganze periodische System. Dabei muß nun aber Wert darauf gelegt werden, auch das Verhalten der „seltenen“ Elemente zu erfassen, um das gewonnene Bild möglichst lückenlos zu gestalten. Gerade damit aber erhält die zunächst oft recht „physikalisch“ aussehende Arbeit einen starken „chemischen“ Einschlag, weil natürlich bei kostbaren Elementen nur eine gründliche Kenntnis des chemischen Verhaltens größere Verluste bei Reinigung und Aufbereitung ersparen kann.

2. „Physikalische“ Reinheit. Bei der skizzierten Sachlage versteht es sich von selbst, daß neben die früher so stark betonten Messungen an wässrigen Lösungen^{33a)} solche an den reinen Substanzen, sei es im gas-

²⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 146, 265 [1925].

²⁹⁾ Ebenda 101, 1 [1927].

³⁰⁾ Ebenda 113, 57 [1920].

³¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 131, 31 [1927].

³²⁾ Bestimmtere Annahmen äußert K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 444 [1928]; ein Beweis läßt sich hierfür jedoch noch nicht geben.

³³⁾ Vgl. auch Ergebnisse d. exakten Naturwissenschaften V, 125 [1926].

^{33a)} Auf die sehr zahlreichen Untersuchungen über wässrige Lösungen starker Elektrolyte kann hier nicht eingegangen werden; vgl. dazu Foerster, Ztschr. angew. Chem. 41, 1013 [1928].

förmigen, festen oder flüssigen Zustände, getreten sind. Dabei ist nun eine Reihe von Punkten hervorzuheben. Für den festen Zustand kann die Frage, ob die Substanz nicht nur „chemisch“, sondern auch „physikalisch“ rein ist, eine nicht unerhebliche Rolle spielen, wie insbesondere von Cohen und seiner Schule immer wieder mit großem Nachdruck betont wird. So konnten Cohen und Moesveld³⁴⁾ nachweisen, daß das auf üblichem Wege gewonnene CdJ₂ fast immer ein Gemisch von zwei Modifikationen ist und daß Dichteunterschiede bis zu 8% auftreten. So grundsätzlich wichtig und beachtenswert diese Hinweise sind, so liegt leider die Schwierigkeit darin, daß die Entscheidung der Frage, ob ein Stoff wirklich physikalisch rein ist, vielfach kaum zu führen ist. Zudem scheint, daß beim Cadmiumjodid ganz besonders ungünstige Verhältnisse vorliegen; in vielen anderen Fällen sind die Unterschiede, soweit sich überhaupt Anzeichen für Polymorphie bemerkbar machen, sehr viel kleiner (1% und weniger). Ein Grund, alle bisher gemessenen Werte als unbrauchbar zu verwerten, liegt so lange nicht vor, als eine bescheidene Genauigkeit ausreicht und man sich die Möglichkeit größerer Fehler infolge von Polymorphie vor Augen hält. Bei Präzisionsmessungen wird die Frage natürlich entscheidend.

Für Flüssigkeiten und Gase glaubte man bisher eine derartige Metastabilität nicht zu berücksichtigen zu brauchen. Es ist jedoch in neuester Zeit vermutet worden, daß man bei Molekülen wie H₂ mit einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Form rechnen müsse, je nach der „Eigenfunktion“ der Kerne³⁵⁾, und daß bei tiefen Temperaturen das wahre Gleichgewicht sich erst nach langer Zeit einstellt, so daß auch hier die vorhandenen Messungen möglicherweise an metastabilen Gemischen gemacht sind³⁶⁾. Eine andere, sehr eigenümliche Feststellung ist beim He gemacht worden: dieser wirklich denkbar einfache Stoff, der als Gas einatomig ist und auch im festen Zustand vermutlich keine Moleküle bildet, kommt nach Keesom und Wolfske³⁷⁾ in zwei flüssigen Modifikationen vor.

Recht schwierig ist es, zu den Versuchen von Baker, Smits und anderen Stellung zu nehmen, betreffend die Änderungen der physikalischen Eigenschaften vieler Stoffe bei intensiver Trocknung; denn nur wenige Forscher haben den Mut, sich mit derartigen Jahren dauernden Versuchen zu befassen. Gelegentlich konnte gezeigt werden, daß die Reaktion der Stoffe mit dem Trocknungsmittel eine Rolle spielt. Thermodynamisch scheinen die Annahmen von Smits zum Teil sehr bedenklich.

3. Einiges über Versuchstechnik. Weiterhin ist bei den Messungen an reinen Substanzen ohne Lösungsmittel zu beobachten, daß wegen der Eigenschaften der zu untersuchenden Substanzen oft eine ganz spezielle Versuchstechnik notwendig ist. Insbesondere ist auf die Empfindlichkeit gegen Luft und Feuchtigkeit Rücksicht zu nehmen. Die Nichtbeachtung dieses Umstandes hat, wie K. Arndt und W. Kallass³⁸⁾ kritisieren, bei den Leitfähigkeitsmessungen von Jaeger und Kapma³⁹⁾, die nach einer originellen Methode durchgeführt und numerisch sehr genau sind, teilweise zu sehr erheblichen Fehlern geführt. Mustergültige Anordnungen zur Darstellung, Reinigung und Messung von luftempfindlichen, leichtflüchtigen Substanzen hat A. Stock ausgearbeitet; Apparaturen, die auf seine Vorschläge zurückgehen, sind fast in jedem Laboratorium zu finden; mit der Präzisionsschwebwaage haben Stock und Ritter⁴⁰⁾ neuerdings ein sehr brauchbares Instrument zur Messung der Dichte von sehr geringen Gasmengen angegeben. Für die Reindarstellung von höherschmelzenden Stoffen sind teilweise aus den Atomgewichtslaboratorien ausgezeichnete Vorschriften gegeben worden. Wie man in diese Anordnungen die Meßgefäße gleich einbaut, so daß das Präparat von der Darstellung bis zur Messung und Analyse überhaupt nicht mit Luft in Berührung kommt, haben u. a. W. Biltz und seine Mitarbeiter⁴¹⁾ in zahlreichen Abhandlungen gezeigt. Besonders schwierig lagen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Leitfähigkeit von geschmolzenem ScCl₃⁴²⁾, das erst bei 940° und nur unter Druck schmelzbar ist.

Für die weitere Kenntnis der Salzschnelzen wäre eine umfassende Untersuchung der Viscosität erwünscht; diese wurde von Dantuma⁴³⁾ im Jaeger-schen Laboratorium für einige Salze nach einer sehr eingehend durchgearbeiteten Schwingungsmethode neu bestimmt; Dantuma kommt bei einer Kritik älterer Bestimmungen zu dem Ergebnis, daß diese fast durchweg wegen der verwendeten Methoden unzuverlässig sind. Die Viscosität von Gasen ist neuerdings von H. Braune und Mitarbeitern⁴⁴⁾ nach der Methode der schwingenden Scheibe gemessen worden; durch Verwendung von Aufhängefäden aus Quarz gelang es, Metalldämpfe bis 600° zu untersuchen. Für die Bestimmung der bisher noch fast ganz fehlenden refraktometrischen Daten von Salzschnelzen ist durch die von Wagner⁴⁵⁾ modifizierte Methode von Meyer und Heck ein Weg gewiesen; bei dieser Anordnung wird ein Prisma aus der Schmelze gebildet, deren horizontale Oberfläche die eine, ein am Boden eines schräggestellten Quarzgefäßes befestigter Spiegel die andere Begrenzungsfläche bildet.

Die Messung von Dichten und Ausdehnungskoeffizienten luftempfindlicher, geschmolzener Salze ist von Klemm und Rockstroh⁴⁶⁾ durch Verwendung von kleinen Quarz- bzw. Glasdilatometern durchgeführt worden. Ähnliche Pyknometer kann man auch für Flüssigkeiten, die sehr hohen Druck entwickeln (CO₂), benutzen⁴⁷⁾. Für die Bestimmung des kubischen

³⁸⁾ Ztschr. Elektrochem. 30, 12 [1924].

³⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113, 47 [1920].

⁴⁰⁾ Ztschr. physikal. Chem. A. 139, 147 [1928].

⁴¹⁾ Vgl. z. B. Ztschr. anorgan. Chem. 120, 71 [1921]; 126, 39 [1923]; 133, 277 [1924] usw. sowie W. Klemm u. J. Rockstroh, ebenda 152, 225 [1926]. W. Klemm, W. Tilk u. S. v. Müllenheim, ebenda 176, 1 [1928].

⁴²⁾ W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 131, 22 [1923]; vgl. auch die Messung von InCl₃, W. Klemm, ebenda 152, 254 [1926].

⁴³⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 1 [1928].

⁴⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 137, 176, 447 [1928].

⁴⁵⁾ Ebenda 131, 409 [1928].

⁴⁶⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 235 [1926].

⁴⁷⁾ Quinn, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 2572 [1928].

³⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. 94, 471 [1920].

³⁵⁾ Vgl. Heisenberg, Ztschr. Physik 41, 239 [1927].

³⁶⁾ Übersicht bei Giauque u. Johnston, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 3221 [1928]. — Anmerkung bei der Korrektur: Nach Bonhoeffer u. Hartecck sowie Eucken (Naturwiss. 17, 182 [1929]), wird die bei tiefen Temperaturen sehr langsam erfolgende Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden Formen des H₂ durch Druck beschleunigt; man erhält dann z. B. in den spez. Wärmen recht erhebliche Unterschiede zwischen dem „metastabilen“ Gemisch, das sich zunächst bildet, und einer durch 12½-tägiges Verweilen bei der Temperatur der flüssigen Luft dem Gleichgewicht nähergebrachten Mischung.

³⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 185, 1465 [1927].

Ausdehnungskoeffizienten luftempfindlicher kristallisierter Stoffe ist ebenfalls ein dilatometrisches Verfahren, mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit, anwendbar⁴⁸⁾. Sehr elegant ist das röntgenographische Verfahren von Becker⁴⁹⁾, das namentlich für hochschmelzende Metalle ausgebildet ist.

Prinzipiell große Schwierigkeiten ergeben sich bei allen den Operationen, bei denen die bei hohen Temperaturen nie ganz zu vermeidende Reaktion zwischen Substanz und kieselsäurehaltigen Gefäßmaterialien⁵⁰⁾ stört, so z. B. bei statischen Dampfdruckmessungen; außerdem kann bei hohen Temperaturen noch die Durchlässigkeit des Quarzes für Gase (z. B. Kohlenoxyd) erhebliche Schwierigkeiten verursachen⁵¹⁾. Die dynamischen Dampfdruckbestimmungen sind zwar weniger empfindlich gegen Versuchsfehler⁵²⁾, verlangen aber die Kenntnis der Molekülgröße des Dampfes, die meist nicht leicht zu erlangen ist. Methoden zur Dampfdruckbestimmung bei hohen Temperaturen haben v. Wartenberg⁵³⁾ (Sieden gegen verschiedene Drucke, wobei die Temperatur der Schmelze gemessen wird) und Ruff⁵⁴⁾ gegeben, der die Gewichtsabnahme eines Tiegelchens mit der Substanz bei verschiedenen Drucken und Temperaturen bestimmt; sobald der Dampfdruck der Substanz größer ist als der Druck des vorgelegten Gases, so daß also der Stoff „siedet“, wird der Gewichtsverlust in der Zeiteinheit erheblich größer sein als für den Fall, daß die Dampftension kleiner ist und die Substanz nur „verdunstet“. Es war dabei von entscheidendem Wert, daß es Ruff⁵⁵⁾ gelang, durch systematische Untersuchung über „Plastizität“ die Zahl der bei hohen Temperaturen brauchbaren Gefäßmaterialien erheblich zu vergrößern. Eine sehr elegante Mikromethode, Gleichgewichte bei sehr hohen Temperaturen zu messen, geben Preskott jr. und Hinckley⁵⁶⁾. Die Verfasser maßen z. B. die Reaktion $4[C] + [ThO_2] = [ThC_2] + 2(CO)$, bei der zu jeder Temperatur ein bestimmter CO-Druck gehört. Der Ofen (für $T = 2000-2500^\circ$) bestand dabei aus einem Graphitrohr von 0,318 cm Durchmesser und 0,05 cm Wandstärke, das z. B. für 2500° mit 110 Amp. belastet wurde. Im Innern des Rohres befand sich eine kleine Pille aus einem ThO_2/C -Gemisch. Das Ganze war in einem Kölbchen von nur 100 ccm Inhalt untergebracht, das mit Wasser gekühlt wurde. Die Druckeinstellung erfolgte „dynamisch“, indem Drucke an Kohlenoxyd vorgelegt wurden, die größer bzw. kleiner als der Gleichgewichtsdruck waren, und manometrisch die Druckänderung verfolgt wurde; es konnte dann auf den Gleichgewichtsdruck, bei dem die Änderung Null ist, interpoliert werden. Sehr hübsch ist dabei auch die Feststellung des Schmelzpunktes von ThC_2 : beim Schmelzen wurde die Ofenwand benetzt und dadurch

⁴⁸⁾ W. Klemm, W. Tilk u. S. v. Müllenheim, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 1 [1928].

⁴⁹⁾ Ztschr. Physik 40, 37 [1927].

⁵⁰⁾ Eine völlige Aufklärung der hierbei erfolgenden Vorgänge wäre wünschenswert. Die Erklärung von Höngsheim d. T., Ztschr. Elektrochem. 25, 94 [1919], entsprechend der Gleichung $4ScBr_3 + 3SiO_2 = 3SiBr_4 + 2Sc_2O_3$, ist sicher nur eine erste Näherung.

⁵¹⁾ Vgl. W. Biltz u. H. Müller, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 297 [1927].

⁵²⁾ Vgl. z. B. W. Biltz u. W. Fischer, ebenda 176, 87 [1928].

⁵³⁾ Ztschr. Elektrochem. 27, 568 [1921]; 28, 384 [1922].

⁵⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 117, 147 [1921].

⁵⁵⁾ Ebenda 173, 373 [1928].

⁵⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2744 [1927].

der Widerstand geändert. Leider ist ganz allgemein zu sagen, daß das Material an zuverlässig gemessenen Schmelzpunkten und namentlich Siedepunkten selbst bei den einfachsten Substanzen, wie ein Blick in die Tabellen von Landolt-Bornstein-Roth lehrt, noch recht mager ist; so fehlen zuverlässige Angaben über die Siedepunkte der Erdalkalimetallhalogenide!

Ähnlich kärglich ist es mit Dichten und thermischen Daten bestellt; es fehlen insbesondere Angaben über die Dichten von leichtflüchtigen Substanzen im festen Zustande (z. B. $SiCl_4$, CH_4). Zwei Methoden sind zu ihrer Bestimmung vorgeschlagen: F. Simon und Kippert⁵⁷⁾ kondensieren bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs Sauerstoff über einer bekannten Menge des zu untersuchenden Stoffes (z. B. Ar) und messen das Volumen von fester Substanz und flüssigem Sauerstoff; die Menge an kondensiertem Sauerstoff wird dann durch Bestimmung des Gesamtgasvolumens von Substanz + Sauerstoff bei Zimmertemperatur ermittelt^{57a)}. Henglein⁵⁸⁾ und Mitarbeiter arbeiten gasvolumetrisch mit Wasserstoff; ihre Methodik ist im hannoverschen Institut bei zahlreichen, zum großen Teil unveröffentlichten Messungen mit gutem Erfolge benutzt worden. Über Thermochemie hat A. W. Roth⁵⁹⁾ in dieser Zeitschrift kürzlich berichtet. Für den Anorganiker scheint das Eiscalorimeter⁶⁰⁾ besonders wichtig, da es gestattet, mit sehr geringen Substanzmengen (bis zu 0,001 Mol!) Reaktionen zu messen, die mehrere Stunden dauern; dabei ist die Genauigkeit leidlich. Freilich genügt wegen der allzu geringen Reaktionsgeschwindigkeit auch das Eiscalorimeter in vielen Fällen noch nicht, und man wird es in Kreisen der Anorganiker mit großer Freude begrüßen, wenn das von Kangro⁶¹⁾ eingehend beschriebene Hochtemperaturcalorimeter gebaut und ausprobiert sein wird.

Weniger für die Messungen selbst als besonders für präparative Zwecke hinderlich kann der Gehalt von Gasen an Sauerstoff bzw. Wasser sein; zur Darstellung von sehr weitgehend sauerstofffreiem Stickstoff pressen Kautsky und Thiele⁶²⁾ das Gas durch eine Filterkerze in alkalische Hydrosulfatlösung und erreichen so eine extrem feine Verteilung des Gases in der Waschflüssigkeit. Sehr kleine Wassergehalte kann man nach der Methode von Halban und Siedentopf⁶³⁾ bestimmen, die das Temperaturgefälle in einem einseitig gekühlten Metallstab benutzen, um den Taupunkt und damit den Wassergehalt sehr genau zu ermitteln.

Zwei methodisch originelle Versuche werden aus dem Tammannschen Institute mitgeteilt: die Verwendung des Geruchsinns zu Dampfdruckmessungen⁶⁴⁾ und, im Zusammenhang mit der Frage der Resistenzgrenzen von Legierungen, Beobachtungen über das Gedeihen von Bakterien zur Relativbestimmung sehr geringer Kupfer-

⁵⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. 135, 113 [1928]; eine andere dort gegebene Methode verlangt relativ große experimentelle Mittel und scheint auch aus anderen Gründen weniger empfehlenswert.

^{57a)} Über eine ähnliche Methode s. Ruff u. Fischer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 179, 172 [1929].

⁵⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. 117, 285 [1925].

⁵⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 397 [1928].

⁶⁰⁾ Zusammenfassung über Erfahrungen mit dem Eiscalorimeter bei W. Biltz u. W. Fischer, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 94 [1928].

⁶¹⁾ Ztschr. Elektrochem. 34, 253 [1928].

⁶²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 342 [1926].

⁶³⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 661 [1927].

⁶⁴⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 172, 407 [1928].

inengen im Wasser⁶⁵⁾). Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß O. Hahn⁶⁶⁾ und Mitarbeiter die Verwendung radioaktiver Methoden für chemische Messungen⁶⁷⁾ dadurch erweitert haben, daß sie die Oberflächen von gefällten Hydroxyden usw. durch ihr Emaniervermögen in bezug auf Emanationen verschiedener Lebenszeit charakterisiert haben.

B. Die Messungsergebnisse.

1. Gleichgewichte und Kinetik. Man kann drei große Ziele unterscheiden, die mit Messungen erreichbar sind: a) die Eigenschaften eines Elements oder einer Verbindung zu charakterisieren; b) die Lage eines Gleichgewichtes zwischen verschiedenen Elementen bzw. Verbindungen zu ermitteln, und schließlich c) die Art (Weg und Geschwindigkeit) festzustellen, wie sich dieses Gleichgewicht einstellt. Von diesen drei Zielen können wir auf c bei diesem Bericht verzichten, da c rein der physikalischen Chemie angehört; nur die Arbeiten von Polanyi u. a.⁶⁸⁾ aus dem H a b e r - Institut über Stoßreaktionen sollen wenigstens genannt werden, weil es hier durch eine raffinierte Versuchsmethodik gelungen ist, die Kinetik von äußerst schnell verlaufenden Reaktionen zu verfolgen. Diese Untersuchungen werden sicher eine große Zukunftsbedeutung haben.

Auch bezüglich b sei nur wenig hervorgehoben; die Untersuchungen sollen, soweit es sich im wesentlichen um Dissoziationsgleichgewichte handelt, unter 2 besprochen werden. Hingewiesen sei zunächst auf eine Untersuchung von W. Biltz, Fischer und Juzza⁶⁹⁾, in der ein altes Problem bezüglich des Temperaturverlaufs der Chlorierung von Gold bzw. der Oxydation und Halogenisierung von Edelmetallen ganz allgemein gelöst worden ist. Schon seit längerer Zeit ist folgendes bekannt: Wird bei der Behandlung von Gold mit Chlor die Temperatur merklich über die Dissoziationsstemperatur des AuCl gesteigert, so sinkt die fortgeführte Metallmenge alsbald bis auf einen kleinen Betrag; steigert man dagegen die Temperatur zur hellsten Glut, so nimmt die vom Chlor mitgeführte Goldmenge wieder zu. Die genannten Autoren fanden, daß diese Erfahrung der Praxis durchaus richtig ist. Man erhält bis 254° Sublimation von Goldtrichlorid; da die Reaktion $x[\text{AuCl}_3] = (\text{AuCl}_3)_x$ ⁷⁰⁾ endotherm ist, steigt die im Gasraum befindliche AuCl_3 -Menge mit der Temperatur; oberhalb 254° — bei dieser Temperatur ist der Chlorpartialdruck des festen AuCl_3 eine Atmosphäre — hat man als Bodenkörper AuCl ; die Reaktion $x[\text{AuCl}] + x[\text{Cl}_2] = (\text{AuCl}_3)_x$ ist exotherm, d. h. die Goldmenge im Gasraum sinkt mit Steigerung der Temperatur. Oberhalb 282° ist nur noch Au als Bodenkörper vorhanden; im Gasraum bildet sich immer noch $(\text{AuCl}_3)_x$; da die Reaktion $x[\text{Au}] + \frac{3}{2}x[\text{Cl}_2] = (\text{AuCl}_3)_x$ stark exotherm ist, fällt die AuCl_3 -Menge im Gasraum mit der Temperatur noch schneller ab. Oberhalb 475° schließlich wird die AuCl_3 -Konzentration im Gasraum praktisch Null, dafür wird die von Au_2Cl_2 in der Gasphase merklich. Die Au_2Cl_2 -Konzentration steigt sehr rasch mit der Temperatur, da die Reaktion $2[\text{Au}] + (\text{Cl}_2) = (\text{Au}_2\text{Cl}_2)$ stark endotherm ist. Zwar ist die entsprechende Reaktion, die festes Au_2Cl_2 liefert, schwach exotherm (+ 14 Cal.); da aber die Verdampfungswärme des Au_2Cl_2 sehr groß ist

⁶⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 288 [1928].

⁶⁶⁾ LIEBIGS Ann. 462, 174 [1928].

⁶⁷⁾ Vgl. den Vortrag von Paneth, Ztschr. angew. Chem. 35, 549 [1922] sowie 42, 189 [1929].

⁶⁸⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 139, 75 [1928].

⁶⁹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 121 [1928].

⁷⁰⁾ x vermutlich 2.

(—36 Cal.), erhält man für $2[\text{Au}] + (\text{Cl}_2) = (\text{Au}_2\text{Cl}_2)$ — 22 Cal. Die hier beobachtete Erscheinung, daß eine Reaktion bei der Bildung eines festen Reaktionsproduktes exotherm, bei der Entstehung derselben Verbindung als Gas wegen der hohen Verdampfungswärme endotherm wird, ist geeignet, viele Erscheinungen über die Verflüchtigung von Edelmetallen durch Gase bei Temperaturen oberhalb des Zerfallgebiets der betreffenden Verbindungen zu erklären⁷¹⁾.

Ferner seien zwei Arbeitsreihen genannt, die große technische Bedeutung haben: Schenck und Mitarbeiter⁷²⁾ setzten ihre Untersuchungen über Hochofengleichgewichte fort und erzielten eine weitgehende Klärung; es ist jedoch im Rahmen dieses Berichtes nicht möglich, auf diese umfangreichen Arbeiten näher einzugehen (vgl. auch II. B. 3). Das technisch ebenfalls wichtige Gleichgewicht $\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$ ist in mehreren Laboratorien⁷³⁾ untersucht worden; besonders glücklich scheint der Weg, den Theiss eingeschlagen hat: die Gleichgewichte wurden durch Erhitzen in einer kleinen Quarzkirsche eingestellt, durch Abschrecken eingefroren, und die Zusammensetzung des Gases mikro-gasanalytisch ermittelt.

Bei homogenen Gasgleichgewichten ergab die Untersuchung der optischen Absorption von Wasserdampf bei hohen Temperaturen durch Bonhoeffer und Reichardt⁷⁴⁾ ein ziemlich unerwartetes Ergebnis: es zeigte sich, daß neben der bisher vorzugsweise betrachteten Reaktion $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ auch die Reaktion $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{OH} + \text{H}_2$ zu einem beträchtlichen Umfang stattfindet; bei dem optimalen Gemisch ist bei 1 Atm. Gesamtdruck p_{OH} bei 1600° 8 mm Hg. Nach einer ganz ähnlichen optischen Methode bestimmte I. Wynneken⁷⁵⁾ die Dissoziation von HgCl_2 -Dampf in $\text{Hg} + \text{Cl}_2$; das Gleichgewicht liegt hier bei so geringen Dissoziationsgraden ($\alpha = 3 \cdot 10^{-3}$), daß es manometrisch nicht zu fassen wäre; die gefundene Hg-Konzentration ist in Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem Nernstschen Wärmethoerem.

Von Reaktionen, die sich in kondensierten Systemen abspielen, sind Umsetzungen von festen Stoffen mehrfach zusammenfassend in dieser Zeitschrift⁷⁶⁾ behandelt worden. Gleichgewichte in Systemen, bei denen eine flüssige und eine feste bzw. zwei nicht mischbare flüssige Phasen reagieren — z. B. $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 = \text{SnCl}_2 + \text{Pb}$ — sind an zahlreichen Beispielen im Institut von R. Lorenz untersucht worden, um ein von diesem Forscher auf Grund von thermodynamischen Überlegungen aufgestelltes, erweitertes Massenwirkungsgesetz zu prüfen, das auf diese Systeme anwendbar ist. Dieses Gesetz enthält fünf Konstanten, und man könnte vielleicht einwenden, daß sich Formeln mit soviel Konstanten schließlich jedem experimentellen Ergebnis anpassen lassen. Lorenz⁷⁷⁾ weist jedoch darauf hin, daß zwei Konstanten nach der Ableitung lediglich Volumgrößen sind und aus den Dichten der angewendeten Komponenten a priori gegeben sind; zwei weitere Kon-

⁷¹⁾ Der hier durchgeführte Gedanke wurde zuerst von v. Wartenberg ausgesprochen.

⁷²⁾ Vgl. z. B. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 171, 239 [1928].

⁷³⁾ Maier u. Ralston, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 364 [1926]; Theiss, Ztschr. angew. Chem. 39, 1568 [1926]; Jellinek u. Potiechin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 173, 164 [1928].

⁷⁴⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 139, 75 [1928].

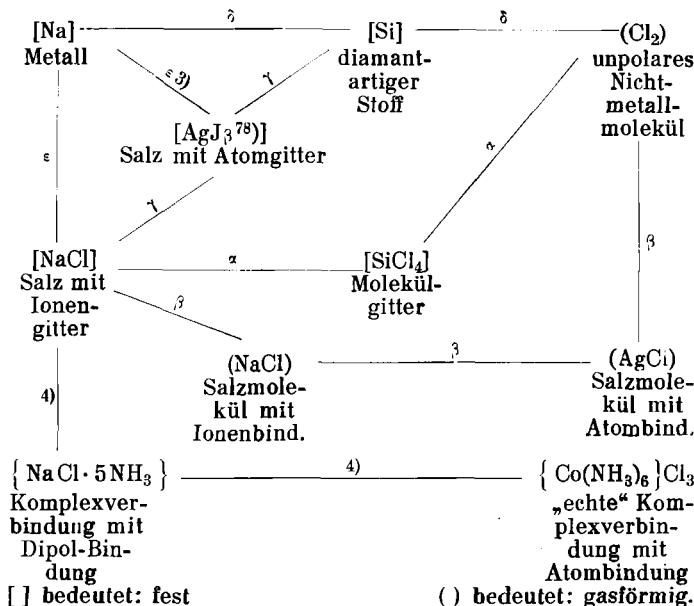
⁷⁵⁾ Ebenda 136, 146 [1928].

⁷⁶⁾ G. Tammann, Ztschr. angew. Chem. 39, 661, 689 [1926]; W. Jander, ebenda 41, 73 [1928].

⁷⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. A 139, 1 [1928].

stanten sind Funktionen der Konstanten der van der Waalschen Gleichung; man kann umgekehrt die gemäß den Gleichgewichtsmessungen in die Formel jeweils eingesetzten Werte mit den Konstanten der van der Waalschen Gleichung für die betreffenden Stoffe vergleichen und findet nun, wie Lorenz zeigt, für die gegenseitige Attraktion der Komponenten $a_{12} = \frac{1}{2}a_1 a_2$ geringe Abweichungen zwischen den auf den beiden Wegen erhaltenen Werten; aus diesen kann man Schlüsse auf die spezifische Verwandtschaft der Stoffe des Systems ziehen. Freilich wird die Bestätigung dieses wichtigen Ergebnisses an mehr Material abzuwarten bleiben.

2. Die Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen. Das Hauptgewicht dieses Berichtes soll auf eine Besprechung der Ergebnisse gelegt werden, die bezüglich der Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen erzielt sind. Hierfür sei als eine Erweiterung der S. 470 gegebenen Zusammenstellung das nachfolgende Schema zugrunde gelegt, wobei namentlich die Übergänge zwischen den einzelnen Bindungsarten in den Vordergrund gerückt seien; die griechischen Buchstaben verweisen auf die nachstehenden Abschnitte.



a) Salze und flüchtige Halogenide. Am eingehendsten untersucht sind die Eigenschaften von Salzen, namentlich von Halogenverbindungen, und der Übergang zu flüchtigen Halogeniden^{78a)}. Um einen Überblick über die Messungsergebnisse zu geben, sind einige Eigenschaften in nachstehender Tabelle vereinigt, die die ersten vier Hauptgruppen des periodischen Systems umfaßt⁷⁹⁾.

In der folgenden Zusammenstellung bedeuten die unter jedem Verbindungssymbol stehenden Zahlen den kubischen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha \cdot 10^6$) im festen Zustand sowie den Schmelzpunkt (F); neben jedem Symbol steht das Mol.-Vol. (MV_{fl}) und die Äquivalentleitfähigkeit ($\mu/n = \alpha/n \cdot MV_{fl}$)

⁷⁸⁾ Bzgl. AgJ vgl. Anm. 102, S. 477.

^{78a)} Vgl. z. B. die Zusammenfassung bei Biltz u. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267, 295 [1926].

⁷⁹⁾ Es sind mit Absicht diese einfachen Verbindungen mit Edelgaskonfiguration des Kations gewählt worden, weil hier die Verhältnisse besonders übersichtlich sind; bei den Nebengruppen (z. B. Ag-Sn-Halogenide) mit Kationen mit 18 Außen-Elektronen ist wegen der starken Polarisationseinflüsse alles viel mehr verwischt; Verbindungen mit Kationen mit „unvollständiger“ Außen-Schale ($MnCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$) sind noch wenig untersucht.

n = Wertigkeit) der Schmelze beim F. sowie der Siedepunkt (Kp); * bedeutet, daß der Stoff sublimiert; bzgl. der Zahlenwerte vgl. W. Biltz und W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267, 295 [1926]; W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928]; die in Klammern gesetzten Werte sind geschätzt.

LiCl	28,3 132 614°	BeCl ₂ 113 416°	BCl ₃ < 0,05 (400) -107°	CCl ₄ 72 0 120 (400) 24°	92 0 77°
NaCl	37,7 120 800°	MgCl ₂ 74 712°	*AlCl ₃ 56,6 56,6 194°	101 10 ⁻⁶ 183°	SiCl ₄ 102 0 57°
KCl	48,8 115 768°	CaCl ₂ 67 774°	*SeCl ₃ 53,9 (55)	91 15 940°	TiCl ₄ 105 0 136°
RbCl	53,7 108 714°	SrCl ₂ (65) 873°	YCl ₃ 58,7 (55) 700°	77,5 9,5 (1200°)	*ZrCl ₄ nicht sublimiert
CsCl	59,9 136 645°	BaCl ₂ 66,3 960°	LaCl ₃ 64,6 1562° ⁸⁰⁾	77,8 29,0 860°	*HfCl ₄ ? ? sublimiert
					ThCl ₄ 110 30 16 765°
					922°

Ein Blick auf vorstehende Zusammenstellung lehrt, daß in ihr Stoffe von ganz verschiedenen Eigenschaften vereinigt sind: rechts oben leichtflüchtige „Molekül“-Verbindungen mit großem Ausdehnungskoeffizienten, die Nichtleiter sind, links und unten hochschmelzende, gut leitende Salze. Die Fragestellung sei: 1. Ist der Übergang sprunghaft oder allmählich? 2. Tritt ein etwaiger Sprung in allen Eigenschaften auf, und liegt eine etwaige Trennungslinie für alle Eigenschaften an der gleichen Stelle? Die Antwort auf 1. wird verschieden ausfallen, je nach den gewählten Kriterien. Am geeignetesten zum Vergleich wäre vielleicht mit Rücksicht auf die Ausschaltung der Temperaturinflüsse das Mol. Vol. bei T = 0; wegen der fehlenden Messungen bei Molekülgittern sei von seiner Besprechung abgesehen, zumal auch durch die Verschiedenheit der Gittertypen die Glätte des Ergebnisses gestört werden würde. Viel deutlicher liegen die Dinge bei den Ausdehnungskoeffizienten im festen Zustand; hier stört das Fehlen experimenteller Werte für die leichtflüchtigen Stoffe viel weniger, da für diese ziemlich zuverlässig gilt: $\alpha \cdot (Kp + 273) = 0,1^{81})$. Man erkennt, daß die hier stark gezeichnete Linie scharf trennt, es gibt nur ein Entweder-Oder; nur das BeCl₂ nimmt eine Mittelstellung ein. Schon beim Schmelzpunkt ist das Bild verwischt; durch den Einfluß der Temperatur werden die Übergänge weicher; so ist z. B. bezüglich des F. das AlCl₃ eher zu den Molekül- als zu den Ionen-Gittern zu zählen. Betrachtet man die Schmelzen, so scheint bei den Leitfähigkeiten der Übergang durchaus sprunghaft zu sein; das ist aber nur scheinbar so, wie man namentlich bei MgCl₂ erkennt; dieses bildet mit $\mu/2 \approx 30$ durchaus ein Mittelglied⁸²⁾ gegenüber den stark dissoziierten Erdalkalimetallhalogeniden ($\mu/2 \approx 60^{83})$) und dem BeCl₂,

⁸⁰⁾ C. G. Maier, Bureau of Mines, Techn. Paper 360 [1925].

⁸¹⁾ W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928].

⁸²⁾ Von vielleicht 50% dissoziiertem Anteil.

⁸³⁾ Die vielleicht nahezu zu 100% dissoziiert sind.

das praktisch überhaupt keine freien Ionen enthält. Diesen weichen Übergang findet man auch beim Mol. Vol. der Schmelzen; nach Kossel⁸⁴⁾ gilt, daß Molekülgitter (bzw. -schmelzen) verhältnismäßig weit, Ionengitter (bzw. -schmelzen) verhältnismäßig engräumig sind; betrachtet man z. B. die 3. Gruppe, so erkennt man vom $AlCl_3$ (101 ccm) über das $ScCl_3$ (91 ccm) einen ganz allmählichen Übergang zum YCl_3 (77,5 ccm) und $LaCl_3$ (77,8 ccm); das würde bedeuten, daß die $ScCl_3$ - und wohl auch die YCl_3 -Schmelze einen merklichen Anteil an undissoziierten Ionen enthalten. Bemerkenswert ist, daß $AlCl_3$, das nach dem Ausdehnungskoeffizienten des Kristalls scharf zu den Ionengittern zu zählen ist und nach dem Schmelzpunkt auf der Grenze steht, nach den Eigenschaften der Schmelze deutlich zu den Molekülschmelzen zu zählen ist. Es tritt hier besonders schön hervor, daß Temperaturerhöhung zu einer Bevorzugung der Molekülförm führt, wie man sie bei allen Verbindungen der Tabelle im Gaszustand vor sich hat. Dieser Einfluß wird besonders deutlich beim Siedepunkt; hier ist von einem sprunghaften Verhalten nicht mehr zu reden. Sehr deutlich zeigt sich dieser Temperatureinfluß auch darin, daß so viele Verbindungen, die an der Grenze stehen, sublimieren: für die Schmelztemperatur sind in erster Linie die Einflüsse des Gitters bestimmt, und im festen Zustand ist eben die hochschmelzende Ionenform auch dann noch beständig, wenn die Schmelze schon teilweise oder ganz aus Molekülen besteht. Wir können also die gestellten Fragen so beantworten: es gibt eine scharfe Grenze mit sprunghaftem Übergang, aber nur für den festen Zustand; in der Schmelze haben wir stets ein Nebeneinander von Ionen und Molekülen; je höher die Temperatur ist, um so mehr sind die letzteren bevorzugt; dementsprechend ist die Schärfe des Sprunges bei allen den Eigenschaften verlorengegangen, bei denen der Einfluß der Schmelze eine Rolle spielt: Schmelzpunkt; Leitfähigkeit, Molekularvolumen und Ausdehnungskoeffizient der Schmelze; Siedepunkt.

Es ist mit Absicht dieses Beispiel breit behandelt und mit Zahlen belegt worden, um zu zeigen, daß man nicht auf Grund von irgendwelchen beliebigen Eigenschaften schließen darf, es gäbe sprunghafte Änderungen, und auf Grund von anderen, alle Übergänge seien weich⁸⁵⁾.

Es ist nun vielfach⁸⁶⁾ ohne weiteres als selbstverständlich angenommen worden, daß in leicht flüchtigen Isolatoren wie BCl_3 , die B—Cl-Bindung eine Atombindung ist⁸⁷⁾. Dies kann so sein, wir wissen es aber nicht. Es ist z. B. auch die Auffassung möglich, daß CCl_4 aus C^{4+} und $4Cl^-$ aufgebaut ist und daß die Eigenschaften durch die völlige Umhüllung des Kations durch die Anionen, die mangelnde Möglichkeit einer „Verzahnung“⁸⁸⁾ zu erklären sind; dabei würde zwar durch die hier mögliche einseitige Deformation die Festigkeit der CCl_4 -Bindung verstärkt, ohne daß aber der Übergang eines Cl-Elektrons zum C angenommen werden müßte. Ein Sprung im Charakter der Bindung würde dann erst zwischen CCl_4 und Cl_2 anzunehmen sein.

⁸⁴⁾ Ztschr. Physik 1, 401 [1920].

⁸⁵⁾ Diese Tatsache ist bei den Diskussionen der Bunsentagung nicht immer scharf zum Ausdruck gekommen.

⁸⁶⁾ So versucht R. Samuel, Ztschr. Physik 49, 95 [1928], auf dieser Grundlage eine Deutung der Atomrefraktion bei unpolarer Bindung.

⁸⁷⁾ Vgl. Anm. 12, S. 469.

⁸⁸⁾ Vgl. z. B. W. Kossel, Ztschr. Physik 1, 401 [1920]; W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267 [1926]; W. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 443 [1928].

Den wesentlichsten Einfluß scheinen jedenfalls die geometrischen Verhältnisse zu haben; es wird später (vgl. II B 2γ) gezeigt werden, daß da, wo zwar ein Wechsel der Bindungsart wahrscheinlich ist, nicht aber radikale Änderungen der geometrischen Verhältnisse stattfinden (z. B. $AgBr$ - AgJ ⁸⁹⁾), eine sprunghafte Änderung von Schmelzbarkeit, Leitfähigkeit im festen Zustand bzw. „Platzwechselkonstante“ usw. nicht erfolgt.

In den Refraktionswerten findet Fajans⁹⁰⁾ beim Übergang von $LiCl$ (Refraktion des Cl^- = $R_{Cl} = 7,4$) über das $BeCl_2$ und BCl_3 ($R_{Cl} = 6,97$) zum CCl_4 ($R_{Cl} = 6,61$) und schließlich zum Cl_2 ($R_{Cl} = 5,82$) einen kontinuierlichen Abfall des R_{Cl} ; dabei ist zu bedenken, daß Cl_2 sicher eine Atombindung, $LiCl$ Ionenbindung besitzt. Da ein Sprung fehlt, scheint es, daß sich eine Änderung im Charakter der Bindung (sei es zwischen $BeCl_2$ und BCl_3 oder zwischen CCl_4 und Cl_2) in den Refraktionswerten nicht immer ausdrückt, sondern daß diese zu den Eigenschaften gehören können, die sich, unbeschadet eines Wechsels im Bindungsmechanismus, allmählich ändern; dazu kommt, daß die Refraktionswerte durch sehr viele Faktoren bestimmt werden, so daß nicht immer sicher zu erkennen ist, welcher Einfluß überwiegt.

Wenn so die Refraktionswerte wohl vorläufig zur Unterscheidung von „Bindungsarten“ nur mit gewisser Vorsicht zu benutzen sind, so können sie doch andererseits sehr wichtige Hinweise auf die Beeinflussung des ganzen Elektronengebäudes ergeben, solange der Bindungstypus derselbe bleibt; wir verweisen hier, der Platzersparnis halber, auf die Ausführungen des letzten Berichtes und den Vortrag Fajans⁹¹⁾.

Wohl noch feiner als aus der Refraktion kann man derartige Schlüsse aus den Verschiebungen der Röntgenabsorptionskanten ziehen, die von Stelling⁹²⁾ für eine Reihe von Verbindungen untersucht worden sind; insbesondere interessieren hier seine Messungen an Cl-haltigen Stoffen. Die Lage der Absorptionskante gibt bekanntlich die Energie, die notwendig ist, um ein Elektron des betreffenden Niveaus aus dem Atomverband zu entfernen, d. h. die Festigkeit seiner Bindung. Wenn man nun, etwa beim Vergleich der Alkalimetallchloride, systematische Verschiebungen mit Atomgewicht und Gittertypus beobachtet, so sind diese besonders wertvoll, weil man nicht, wie bei der Refraktion, die Änderung des ganzen Elektronengebäudes, sondern die eines einzigen Quantenzustandes ermittelt. Die für die Alkali- und Erdalkalimetallsalze gefundenen Ergebnisse sind sehr überzeugend; je kleiner das Kation wird, um so mehr wird das K-Niveau verzerrt; lagert man aber an das Kation, etwa Li^+ , Wasser an, dann wirkt es wie ein sehr großes Kation und verzerrt kaum noch; Näheres im Original.

Besonders schön ist an der Methode auch, daß man die verschiedenen Bindungszustände des Chlors in Komplexverbindungen unterscheiden kann. Man erhält z. B. im $CrCl_3$, $[Cr(NH_3)_5Cl_3]$, $[Cr(H_2O)_5Cl_2]Cl$ zwei Ab-

^{88a)} Ähnliche geometrische Gründe sind wohl auch für die sprunghafte Änderung der Sauerstoff-Volumwerte (vgl. auch Anm. 104) verantwortlich zu machen, die Krauss und Schrade (Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 385 [1928]) bei den Oxyden des Ru und Os finden.

⁸⁹⁾ Da die Koordinationszahl dabei von 6 auf 4 sinkt, können die geringfügigen Unterschiede, die beobachtet sind, auch damit erklärt werden.

⁹⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. 34, 510 [1928].

⁹¹⁾ Ebenda.

⁹²⁾ Ztschr. Physik 50, 506 [1928].

sorptionskanten, von denen die eine nahezu konstante Wellenlänge hat, bei $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ dagegen nur eine, und zwar ist diese von etwa der gleichen Wellenlänge wie bei RbCl oder KCl . Daraus muß man schließen, daß das Cl in der letzten Verbindung, wie dies auch die Werner'sche Anschauung ist, wirklich Ion ist, dagegen in den drei anderen Verbindungen (auch im CrCl_3 !), ferner auch im NiCl_2 und CuCl_2) nicht! Vielleicht geben die zur Zeit nach mündlicher Mitteilung von Herrn Stelling in Angriff genommenen Untersuchungen auch eine ähnliche klare Entscheidung bezüglich der Bindungsart im CCl_4 (vgl. oben). Wenn es gelänge, auch für die L- und M-Serien ein recht umfassendes Material zu sammeln, so würde dies außerordentlich wertvoll sein.

Mit der Beibringung derartiger Unterlagen würden dann auch die Zusammenhänge zwischen Auflockerungszustand und Farbe viel klarer zu erkennen sein als jetzt; die Betrachtungen über Farbe leiden ja sehr darunter, daß man schlecht übersehen kann, welchen speziellen Vorgängen im Atom der die Farbe bedingende Absorptionsakt entspricht. Denn Farbe heißt ja doch nur, daß irgend zwei Terme, die kombinieren können, eine solche Energiedifferenz besitzen, daß das resultierende $h\nu$ einer Wellenlänge im sichtbaren Gebiet entspricht. Infolgedessen vermittelt vorläufig die Farbe noch nicht sehr viel für eine tiefere Erkenntnis⁹³⁾. Nur für einzelne sehr einfache Fälle, z. B. die Lichtabsorption einiger Halogenidlösungen, ist jetzt schon eine der Rechnung zugängliche Deutung möglich; es läßt sich nämlich z. B. für Chlorid-, Bromid- und Jodid-Lösungen zeigen, daß diese Absorption dem Übergang eines gelösten Cl^- (bzw. Br^- oder J^-) in ein Halogenatom entspricht⁹⁴⁾. Andererseits soll natürlich der große Wert der Untersuchung der Lichtabsorption nicht verkannt werden, wenn es sich darum handelt, über den Molekularzustand in Lösungen Auskunft zu erhalten, wie es in den Arbeiten von Hantzsich, Ley, Halban⁹⁵⁾ und Scheibe⁹⁶⁾ u. a. angestrebt wird. Insbesondere über den Zustand konzentrierter Säurelösungen sind so wertvolle Aufschlüsse erhalten worden. So sei hier darauf hingewiesen, daß man nach Hantzsich⁹⁷⁾ in wasserfreier Salpetersäure Nitroniumnitrat anzunehmen hat, ein Gedanke, der experimentell gestützt ist und viel für sich hat.

Einfacher als im ultravioletten und sichtbaren Spektralgebiet werden die Verhältnisse im ultra-

⁹³⁾ Trotzdem die Farbe eine theoretisch recht undurchsichtige Angelegenheit ist, gibt es doch einige empirische Regeln über den Zusammenhang zwischen Farbe und anderen Eigenschaften (vgl. z. B. die Zusammenfassung von W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 127, 169 [1923]), die sich im allgemeinen bewähren. Einer strengen Prüfung halten sie allerdings meist nicht stand. So sind, um ein Beispiel herauszutragen, paramagnetische Verbindungen im allgemeinen auch gefärbt; aber das schwarze PrO_2 ist viel weniger stark magnetisch als das hellgrüne Pr_2O_3 ! Zwar ist das dunkelrotbraune SmBr_2 stärker magnetisch als das hellgelbe SmBr_3 ; andererseits läßt sich aber mit großer Sicherheit voraussagen, daß das weiße EuCl_3 viel stärker magnetisch ist als das rosa gefärbte EuCl_2 . Ähnliches ließe sich von anderen derartigen empirischen Regeln sagen. Eine wirkliche Aufklärung über die Zusammenhänge zwischen Farbe und anderen Eigenschaften wird erst auf Grund eines nach verschiedenen Richtungen hin erweiterten Versuchsmaterials möglich sein.

⁹⁴⁾ Franck u. Scheibe, Ztschr. physikal. Chem. 139, 22 [1928].

⁹⁵⁾ u. ⁹⁶⁾ Zusammenfassender Vortrag, Ztschr. Elektrochem. 34, 489, 497 [1928].

⁹⁷⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1933 [1927].

roten (vgl. z. B. die Untersuchungen von Cl. Schaefer), wo man im wesentlichen nur noch die Schwingungen der Kerne gegeneinander zu berücksichtigen hat; das experimentell bisher z. T. schwer zugängliche Gebiet wird möglicherweise durch den Raman-Effekt (d. h. dem Compton-Effekt im sichtbaren Gebiet) leichter zu erfassen sein. Näher kann hierauf nicht eingegangen werden.

$\beta)$ Ionen- und Atombindung bei binären Gasmolekülen. Es ist nicht weiter verwunderlich, daß man über den Aufbau von Salzmolekülen im Gaszustand noch nicht viel weiß; denn wegen der für ihre Untersuchung notwendigen hohen Temperaturen sind die experimentellen Schwierigkeiten sehr groß. Es ist daher sehr erfreulich, daß neuere Arbeiten von Franck und Mitarbeitern hier wenigstens ein experimentelles Kriterium über die Frage des Bindungszustandes geschaffen haben. Wie bereits ausführlich in dieser Zeitschrift⁹⁸⁾ dargestellt worden ist, konnte aus den Bandenspektren geschlossen werden, daß beim Zerfall des Moleküls, der durch allmähliche Erhöhung der Schwingungsenergie der Kerne hervorgerufen wird, Cl_2 und ähnliche Stoffe mit Atombindung ein normales und ein angeregtes Atom bilden; NaCl (mit Ionenbindung) dagegen kann auf zwei verschiedene Arten zerfallen: einmal genau wie Moleküle mit Atombindung und außerdem in zwei normale Atome. Das Merkwürdige ist nun, daß auch Verbindungen wie AgCl sich wie Cl_2 , nicht wie NaCl verhalten; Franck schließt dementsprechend, daß der Bindungsmechanismus bei AgCl und Cl_2 der gleiche ist, bei beiden also Atombindung vorliegt. Gegen dieses Ergebnis sträubt sich der Chemiker zunächst, da ihm die Auffassung $\text{Ag} + \text{Cl}^-$ für AgCl -Gas geläufig ist. Auch von physikalischer Seite⁹⁹⁾ sind Bedenken geltend gemacht worden, ob man aus so brutalen Eingriffen, wie es die Dissoziation ist, wirklich auf Feinheiten des Molekülbaues schließen dürfe; man könnte doch ohne Zerstörung des Moleküls die Polarität durch Messung des Dipolmoments bestimmen. Nun gilt aber wohl auch hier, daß die Unterscheidung Atombindung und Ionenbindung einerseits und polar und nichtpolar andererseits¹⁰⁰⁾ zwei verschiedene Dinge betrifft; es kann wohl ein Molekül „polar“ sein und trotzdem „Atombindung“ besitzen. Der Bindungsmechanismus dürfte das sein, für das es, genau wie es früher in bezug auf die Gitteranordnung ausgeführt ist, nur ein Entweder-Oder gibt; innerhalb dieses Rahmens kann nun die Polarisation ein Ionenmolekül so verzerrn, daß das Dipolmoment kleiner wird, als starren Kugeln entspräche; im AgCl -Molekül dagegen wird nach Bildung des die Bindung verursachenden gemeinsamen Elektronenpaars das zurückbleibende Ag^+ viel weniger auf diese Bindungselektronen einwirken als das Cl^- , so daß dadurch eine starke Polarität zu erwarten ist¹⁰¹⁾.

$\gamma)$ Ionengitter und diamantartige Stoffe. Ähnliches wie für Gasmoleküle gilt auch für den Übergang zwischen Ionen- und Atombindung bei kristallisierten Stoffen, d. h. von Ionen- zu diamant-

⁹⁸⁾ Vgl. den Bericht von Rabinowitsch, Ztschr. angew. Chem. 41, 555, 1021 [1928].

⁹⁹⁾ Z. B. Debye, Ztschr. Elektrochem. 34, 519 [1928].

¹⁰⁰⁾ Vgl. dazu die Anmerkung 18, S. 469.

¹⁰¹⁾ Vgl. dazu auch die Schilderung der Verhältnisse im Kristall für Ionengitter und diamantartige Stoffe S. 468/69; die Bedingungen für das „Umklappen“ der Ionen- in die Atombindung bei Gasmolekülen sind natürlich ähnliche, wie sie S. 468/69 für Ionengitter und diamantartige Stoffe geschildert sind.

artigen Gittern. Grimm und Sommerfeld¹⁰²⁾ haben als Kriterium für die letzteren das Auftreten des Diamant- bzw. Würzit-Gitters bezeichnet. Eine wesentlich vertiefte Einsicht liefern die Untersuchungen von Goldschmidt¹⁰³⁾ über Gitterabstände in Kristallen¹⁰⁴⁾. Goldschmidt geht bei seinen ausgedehnten wichtigen Untersuchungen von dem für die heutige Forschung so kennzeichnenden Grundsatz aus, sich auf möglichst einfache Typen zu beschränken und bei diesen durch systematische Variation die Gesetzmäßigkeiten zu erfassen, die durch die Größe der Ionen, ihre Ladung und ihre Polarisationseigenschaften bedingt sind. Dabei erweckt Goldschmidt den Braggschen Versuch, aus den Gitterabständen die Größe der Ionenradien zu berechnen, neu, vermeidet aber den

¹⁰²⁾ Ztschr. Physik 36, 36 [1926]. Danach gehört z. B. $\text{AgJ}\beta$ zu den diamantartigen Stoffen. Gegen diese Annahme ist z. T. lebhafter Widerspruch erhoben worden. Referent will durchaus die Frage nach der Bindungsart des $\text{AgJ}\beta$ nicht als geklärt ansehen, bemüht sich aber, zu zeigen, 1. daß die Tatsachen sich auf Grund der Auffassung, daß AgJ Diamanttypus besitzt, darstellen lassen, und 2., daß mit einem Wechsel der Bindungsart bei den meisten Eigenschaften gar keine sprunghaften Änderungen verbunden zu sein brauchen.

¹⁰³⁾ Zusammenfassungen Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1263 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 453 [1928]. Goldschmidt weist darauf hin, daß geometrischer Gittertypus und Bindungsart zwar zweifellos durch gesetzmäßige Beziehungen verknüpft sind, daß jedoch eine eindeutige Zuordnung z. Zt. noch nicht möglich ist.

¹⁰⁴⁾ Neben dieser Volumchemie Goldschmidts ist noch eine andere Raumchemie des festen Zustandes, die eine Erweiterung und Erneuerung der Koppschen Regel darstellt, namentlich von W. Biltz und Mitarbeitern (Zusammenfassung Nachr. d. Gött. Ak. d. Wiss., math.-phys. Kl. 1926; LIEBIGS Ann. 453, 259 [1927]), ferner auch von Moles u. a. ausgearbeitet worden. Biltz geht nicht von dem Kristallfeinbau aus, sondern berechnet das Molvol. additiv aus den Atomräumen der Komponenten, wobei alles auf $T = 0$ bezogen wird; dabei muß allerdings vielfach in Verbindungen das halbe Atomvolumen eingesetzt werden, z. B. bei H, O und den Metallen der Hauptgruppen. Es ist außerordentlich merkwürdig, daß man im allgemeinen, unabhängig von der Bindungsart, mit demselben Atomvolumen rechnen kann; z. B. gilt $\text{Cl} \approx 16,5$ sowohl für Cl_2 wie für NaCl und CCl_4 . Der Vorteil dieser Methode ist der, daß man zunächst keine Annahmen über den Gitterbau zu machen braucht und doch ziemlich richtige Werte erhält; die meist nicht sehr großen Abweichungen lassen sich dann nach Biltz zu Schlüssen über die Konstitution benutzen. Ein Nachteil ist der, daß man zwar phänomenologisch ein anschauliches Bild erhält, daß es dagegen schwer ist, die Ergebnisse zu deuten, wenn man von den Gittermodellen ausgeht, weil in den Volumwerten nicht nur die Radien der Ionen bzw. Atome, sondern auch der ganze unausgefüllte Zwischenraum enthalten ist, der bei CH_4 , Cl_2 usw. sicher einen sehr erheblichen Bruchteil des Gesamtvolumens ausmacht. Der Experimentator wird es aber begrüßen, daß man jetzt für die meisten Verbindungen, soweit sie nicht besondere Ausnahmefälle darstellen, mit einer Lizenz von wenigen Prozent — meist noch genauer — das Volumen voraussagen kann; die weitere experimentelle Forschung wird auch die Wege weisen, diese Vorhersage noch genauer zu gestalten.

Auf eine Diskussion des Molekularvolumens — allerdings im geschmolzenen Zustand — kommt letzten Endes auch der Parachor von Sugden (Journ. chem. Soc. London 125, 1177 [1924]) heraus, bei dem der Einfluß der Temperatur auf die Dichte durch ein Korrekturglied, das die Oberflächenspannung enthält, berücksichtigt wird. Die von S. vielfach sehr weit getriebene Unterscheidung zwischen Kovalenz und semipolarer Bindung (vgl. Anm. 6, S. 468) hält Referent für zu schematisch, um wirklich fruchtbar zu sein. Neuerdings benutzt S. (z. B. Journ. chem. Soc. London 27, 1780 [1927]) auch direkt das Molvol. bei $T = 0$.

Fehler Braggs, beliebige Verbindungen miteinander zu vergleichen, sondern beschränkt sich streng auf „kommensurable“ Strukturen. Die dabei erhaltenen Werte sind, um ein Zahlenbeispiel zu geben, für eine Horizontale nachstehend verzeichnet.

	O^{-2}	F^{-1}	Ne	Na^{+1}	Mg^{+2}	Al^{+3}	Si^{+4}	P^{+5}	S^{+6}
Go.	1,32	1,33	1,52	0,98	0,78*	0,57	0,39	0,3 bis 0,4	0,34
P.	1,40	1,36	—	0,95	0,65	0,50	0,41	0,34	0,29
Gr.	0,87	0,74	0,61	0,52	0,44	0,40	0,36	—	—

Die erste Spalte enthält die von Goldschmidt empirisch gefundenen, die zweite von Pauling¹⁰⁵⁾ auf wellenmechanischer Grundlage und die dritte von Grimm und Wolff¹⁰⁶⁾ auf Grund des Bornschen Gittermodells unter vereinfachenden Annahmen berechnete Werte. Es kommt dabei weniger auf die absoluten Werte an — die Grimm'schen sind „Raumerfüllungs-“ und nicht „Raumbeanspruchungszahlen“ und dementsprechend erheblich kleiner — als vielmehr auf den Gang; die Grimm'schen entsprechen am besten den theoretischen Erwartungen, daß nämlich, in Anbetracht der gleichen Elektronenzahl und Konfiguration, der Radius mit steigender Kernladung fällt. Dieser Gang findet sich bei Goldschmidt ebenfalls vom Na^{+1} bis zum S^{+6} , dagegen liegt bei Ne ein Maximum, F^{-1} und O^{-2} sind nahezu gleich. Es liegt dies offenbar daran, daß die Edelgaswerte nur aus den Kristallen der Edelgase — mit sehr geringer Gitterenergie — gewonnen werden können, d. h. daß hier der Quotient aus „Raumbeanspruchung“ und wirklicher „Raumerfüllung“ ein sehr großer ist; je höher die Gitterenergie wird, um so mehr wird der Quotient fallen, so daß also die Werte für O^{-2} , Mg^{+2} , Al^{+3} usw. relativ klein, für F^{-1} , Na^{+1} und besonders Ne verhältnismäßig groß erscheinen. Ähnliche Gründe sind wohl auch dafür maßgebend, daß die Partikelabstände sich nicht genau additiv aus den Ionengrößen ergeben, sondern daß geringe systematische Abweichungen, gewissermaßen zweiter Ordnung, auftreten¹⁰⁷⁾. Ändert sich der Gittertypus derart, daß die Zahl der entgegengesetzt geladenen Ionen, die ein Ion umgeben, kleiner wird¹⁰⁸⁾, so verringern sich auch die Ionenradien gesetzmäßig. Dies wird von Fajans¹⁰⁹⁾ und von van Arkel¹¹⁰⁾ sowohl auf die geringere gegenseitige Beeinflussung der umhüllenden Ionen als auch besonders auf die stärker werdende Polarisation zurückgeführt. Parallel damit geht, daß mit fallender Koordinationszahl auch die Ausdehnungskoeffizienten erheblich kleiner werden¹¹¹⁾. Weiterhin läßt sich nach Gold-

¹⁰⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 [1927].

¹⁰⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 119, 254 [1926].

¹⁰⁷⁾ Daneben führt nach Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 1036 [1928], auch das Verhältnis der Ionenradien zu gewissen Störungen; vgl. S. 468.

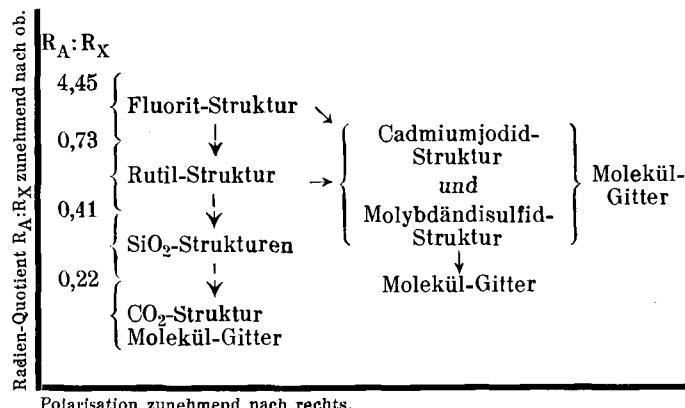
¹⁰⁸⁾ Z. B. fällt diese Zahl, von Goldschmidt als Koordinationszahl bezeichnet, von CsCl zum AgCl und CuCl von 8 auf 6 und 4, am kleinsten (nämlich 1) ist sie beim Zusammenstoß zweier Atome im Gaszustand; dementsprechend sind die auf Grund von Viscositätsmessungen ermittelten „kinetischen“ Radien der gasförmigen Atome erheblich kleiner (20 %) als die den Gitterabständen entsprechenden; vgl. Braune, Basch u. Wentzel, Ztschr. physikal. Chem. 137, 447 [1928].

¹⁰⁹⁾ Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 339 [1928].

¹¹⁰⁾ Ztschr. Physik 50, 648 [1928].

¹¹¹⁾ W. Klemm, Ztschr. Elektrochem. 34, 523 [1928].

schmidt — im Anschluß an Betrachtungen von Magnus¹¹²⁾ — zeigen, daß man auf Grund von zwei Annahmen: 1. daß Anion und Kation sich stets berühren, und 2. daß eine möglichst hohe Koordinationszahl angestrebt wird, die Grenzwerte berechnen kann, innerhalb deren gewisse Strukturen beständig sind. Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieser Grenzquotienten, solange man die Ionen als starre Kugeln auffassen kann; müssen die Polarisationseigenschaften in erheblichem Umfange berücksichtigt werden, so ändern sich die Zahlen etwas; auch treten einige neue Typen auf. Das nachstehende Schema für Verbindungen vom Typus AX_2 (z. B. MgF_2 , CO_2 usw.), das wohl ohne weiteres verständlich ist, charakterisiert die Verhältnisse.



Polarisation zunehmend nach rechts.

Es sei erläuternd zu dieser Zusammenstellung bemerkt, daß es sich bei CdJ_2 und MoS_2 um sogenannte „Schichtengitter“ handelt, die gewissermaßen in einer Kristallrichtung Molekülgitter, in zwei anderen Ionengitter sind; Näheres bei F. Hund¹¹³⁾, wo sich ähnliche Betrachtungen auf energetischer Grundlage finden.

Für die diamantartigen Stoffe interessiert nun besonders die Feststellung von Goldschmidt, daß die Partikelabstände in „isosteren“ Verbindungen gleich sind, wenn man Diamant-Zinkblende-Gitter betrachtet, nicht aber bei typischen Ionenverbindungen. Der Sinn des hier für Kristalle gebrauchten Ausdruckes „isoster“ geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in der die jeweils isosteren Verbindungen durch Klammern verbunden sind¹¹⁴⁾.

Natriumchlorid-Struktur			Zinkblende-Diamant-Struktur		
„Valenz- einheit“	Partikel- abstand r	Härte	„Valenz- einheit“	Partikel- abstand r	Härte
	Ionengitter			Atomgitter	
1	{ NaF 2,310	3,2	1	{ AgJ 2,811	1,5
2	{ MgO 2,104	6,5	2	{ $CdTe$ 2,799	2,8
	ungeklärt, ob Atom- oder Ionengitter		3	{ $InSb$ 2,793	3,8
3	{ ScN 2,23	7 - 8	4	{ $SnSn$ 2,79	—
4	{ TiC 2,23	8 - 9			

Aus der Tabelle erkennt man deutlich 1. den Abfall von r mit steigender „Valenzeinheit“ (vgl. unten) bei Ionengittern (NaF — MgO); 2. die Konstanz bei AgJ — Sn und 3. die Abseitsstellung von ScN und TiC , die zwar kein tetraedrisches Gitter besitzen, aber wohl trotzdem zu den Atomgittern zu rechnen sind.

Gegen die Zuordnung des AgJ zu den diamantartigen Stoffen ist von Seiten der Chemiker lebhafter

¹¹²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 124, 289 [1922].

¹¹³⁾ Ztschr. Physik 34, 833 [1925].

¹¹⁴⁾ Der Begriff „isoster“ ist zuerst von Langmuir für Gasmoleküle mit gleicher Gesamtelektronenzahl (z. B. CO und N_2) gebraucht worden; diese Verbindungen zeigen nahezu identische physikalische Eigenschaften.

Widerspruch erhoben worden^{114a)}, die Einwände geben aber keinen wirklich entscheidenden Grund zur Ablehnung dieses Vorschlages von Grimm und Sommerfeld. Denn nach Goldschmidt gilt auch hier das S. 476 über Gasmoleküle Gesagte: stellt man sich vor, daß in das Elektronengitter des Diamants einmal das +7wertige Jod und ferner das +1-wertige Ag eingelagert ist, so ist klar, daß das letztere verhältnismäßig schwach gebunden ist und als schwächste Bindungsstelle die Festigkeit des ganzen Gitters bestimmt; dementsprechend sind die Eigenschaften des AgJ — trotz des anderen Bindungstyps — in bezug auf Härte (Näheres weiter unten) usw. viel ähnlicher einem Ionengitter (wie $AgCl$, $AgBr$) als etwa dem Diamanten, bei dem alle Bausteine, die in das Elektronengitter eingelagert sind, vier positive Ladungen tragen. Andererseits sind ja auch die Eigenschaften von $AgCl$ und $AgBr$, die gewissermaßen die letzten gegenüber dem Diamanttypus eben noch beständigen Ionengitter darstellen, wegen der hohen Polarisationswirkungen in ihren Eigenschaften von denen idealerer Ionengitter (wie $NaCl$) schon stark verschieden. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß ein Übergang von den Ionengittern zu diamantartigen Stoffen — und ebenso von Metallen zu diamantartigen Stoffen und von Ionengittern zu Metallen — nur in sehr wenigen Eigenschaften zu sprunghaften Änderungen zu führen scheint, in den meisten physikalischen Konstanten dagegen nahezu kontinuierlich verläuft (vgl. auch S. 474 und II. B 2 δ). Es ist also für den Chemiker nicht so sehr wichtig festzustellen, wo der Übergang in der Bindungsart nun wirklich stattfindet; dagegen ist stets zu berücksichtigen, daß infolge der Polarisation die meisten der realen Stoffe Eigenschaften aufweisen, die einer Mittelstellung zwischen beiden Grenzfällen entsprechen.

Es ist hier vielleicht der Ort, einige allgemeine Bemerkungen über die Härte einzufügen. Friedrich¹¹⁵⁾, dem wir eine Reihe wertvoller Untersuchungen über Carbide, Nitride usw. verdanken, hat das bisherige Material in einer Monographie zusammengestellt. Ihm verdankt man die wichtige Erkenntnis, daß es für die Härte wesentlich auf die beteiligten „Valenzeinheiten“ ankommt, ohne daß der Bindungstypus besonders stark hervortritt (vgl. auch die vorstehende Tabelle); was unter Valenzeinheit zu verstehen ist, ist für Ionengitter ohne weiteres klar; bei Atomgittern könnte man es in dem oben für AgJ angegebenen Sinne als die kleinste Ladung bezeichnen, die bei den in das Elektronengitter eingebauten positiv geladenen Atomresten vorkommt.

δ) Metalle und diamantartige Stoffe. Man kann sich kaum größere Verschiedenheiten denken, als sie bei den Elementen Lithium, Beryllium, Bor, Kohlenstoff und Stickstoff oder in der Reihe Natrium bis Phosphor vorkommen, obwohl diese Elemente im periodischen System so nahe beieinander stehen. Über den Sprung bei Kohlenstoff bis Stickstoff (vgl. S. 469/70); der Übergang von den typischen Metallen (z. B. Na) zu den nichtmetallischen Elementen der vierten Gruppe (z. B. Si) ist noch recht wenig erforscht; man könnte in dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit, das an einzelnen Stellen sprunghafte Änderungen zeigt, ein Kriterium für einen Wechsel in der Bindungsart sehen;

^{114a)} Vgl. auch Anm. 102.

¹¹⁵⁾ Fortschr. Chem. Physik u. physikal. Chem. 18, Heft 12 [1926].

dabei ist aber zu bedenken, daß zwischen SiC und TiC und zwischen AlN und ScN¹¹⁶⁾ ebensolche sprunghaften Übergänge vom schlechten Leiter zum metallischen Leiter erfolgen, ohne daß in anderen Eigenschaften sehr große Änderungen zu erkennen sind. Friederich und Sittig¹¹⁷⁾ weisen darauf hin, daß die Schmelzpunkte sowohl der binären Verbindungen (z. B. LiCl, BeO, BN, CC) wie auch der Elemente von der ersten zur vierten Gruppe ziemlich regelmäßig ansteigen, ohne merkliche Diskontinuität. Offenbar ist auch hier die Zahl der Elektronen, die an der Bindung beteiligt sind, wichtiger als die Art der Bindung selbst.

e) Metalle → Salze. Hier wären die von der Forschung etwas stiefmütterlich behandelten intermetallischen Verbindungen zu besprechen. Für diese war schon im letzten Bericht darauf hingewiesen, daß sich durchaus Anzeichen für Polarität finden, sowohl nach dem Verhalten in flüssigem NH₃¹¹⁸⁾ wie nach den Wanderungerscheinungen, die man bei der Elektrolyse ohne Lösungsmittel findet¹¹⁹⁾. Auch in bezug auf Härte, Sprödigkeit usw. stehen die intermetallischen Verbindungen zum Teil den Salzen sehr viel näher als den weichen, duktilen Metallen. Thermochemisch¹²⁰⁾ zeigte sich, daß die Bildungswärmen teilweise ziemlich groß und mit denen von Salzen durchaus vergleichbar sind; im Gegensatz dazu scheinen sich metallische Lösungen, wie sie z. B. im Messing vorliegen, ohne merkliche Wärmeentwicklung zu bilden¹²¹⁾. Bezuglich der intermetallischen Verbindungen zeigte sich nach Biltz ein Einfluß elektrochemischer Art: die Bildungswärmen sind um so größer, je unedler die Komponenten sind; es ist dabei nicht nötig, daß die Differenz der chemischen Charakters besonders groß ist, wesentlich ist nur die Häufung unedler Komponenten. Dieses Ergebnis wurde neuerdings von Biltz und Meyer¹²²⁾ an einer Reihe von Amalgamen bestätigt.

Sehr bedeutungsvoll für das Problem der intermetallischen Verbindungen sind die Untersuchungen von Westgren und Phragmen¹²³⁾. Diese Forscher untersuchten insbesondere solche Systeme, in denen die einzelnen „Verbindungen“ eine sehr große gegenseitige Löslichkeit zeigen, und führen an, daß es bei solch großen Konzentrationsbezirken gleicher Struktur un-

¹¹⁶⁾ Friederich u. Sittig, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 143, 293; 144, 169 [1925].

¹¹⁷⁾ Ebenda 145, 251 [1925].

¹¹⁸⁾ Kraus, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1216 [1922].

¹¹⁹⁾ Kremann, Ztschr. physikal. Chem. 110, 559 [1924].

¹²⁰⁾ W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 134, 37 [1924].

¹²¹⁾ Mehl u. Mair, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 55 [1928].

¹²²⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 176, 23 [1928].

¹²³⁾ Letzte Veröffentlichung Ztschr. anorgan. allg. Chem. 175, 90 [1928].

zweckmäßig sei, überhaupt eine bestimmte Verbindung anzunehmen; sie nennen das ganze Gebiet „Phase“. Bei solchen Phasen findet man nun teils große, teils geringe Konzentrationsbreiten; oft liegt innerhalb einer solchen Phase gar keine Verbindung einfacher Zusammensetzung. Weiter ist festgestellt, daß die gleichen Phasen, wie man sie in den Systemen Cu/Zn, Ag/Zn, Au/Zn findet, auch in den Systemen Cu/Al, Cu/Sn, Ag/Al und Ag/Sn auftreten, aber mit einer offenbar gesetzmäßigen Verschiebung der atomprozentischen Zusammensetzung. Ein solches Verhalten ist schwer zu verstehen, wenn man die Auffassung über die Bindung bei Ionengittern auf diese Verhältnisse überträgt; Westgren und Phragmen nehmen an, daß nicht das Verhältnis der Atome für die Zusammensetzung der Phasen maßgebend ist, sondern das Verhältnis zwischen Atomen und Valenzelektronen; so gilt z. B. für die einander sehr ähnlichen Phasen CuZn, Cu₃Al und Cu₅Sn, wie schon Hummerothery¹²⁴⁾ erkannt hatte, daß dieses Verhältnis durchweg 2:3 ist. Oft sind die Verhältniszahlen aber viel komplizierter.

Ein sehr wesentlicher Faktor bei der Beurteilung des chemischen Zustandes von Legierungen ist die Härte. Nun stört dabei aber oft, daß man bei den üblichen Bestimmungsmethoden auch Gleiteffekte und ähnliches mißt. Mehl und Mair¹²⁵⁾ untersuchten daher für eine Reihe von Legierungen, meist feste Lösungen, die Kompressibilitäten, um so eine der chemischen Affinität entsprechende „chemische“ Härte zu messen, gegenüber der „physikalischen“, in der auch noch die Gleitwiderstände einbegriffen sind. Die Kompressibilität war durchweg bei Legierungen kleiner, als der Mischungsregel entspricht, jedoch waren die Unterschiede bei weitem nicht so groß wie in der Härte; getempelter und abgeschreckter Stahl zeigten dieselbe Kompressibilität.

Zu der vielfach diskutierten Frage der namentlich von Tamman untersuchten „Einwirkungsgrenzen“, d. h. des Umstandes, daß bei gewissen Konzentrationen von Mischkristallen sprunghafte Änderungen des elektrochemischen Verhaltens beobachtet werden, brachten Borelius, Johansson und Linde¹²⁶⁾ den Nachweis, daß vielfach bei niedriger Temperatur die von Tamman geforderte geordnete Anordnung vorhanden ist, bei höherer dagegen nicht.

(Fortsetzung folgt.)

[A. 30.]

¹²⁴⁾ Journ. Inst. Metals 35, 313 [1926].

¹²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 50, 55, 73 [1928].

¹²⁶⁾ Ann. Physik Chem. (4) 78, 439 [1925]; 82, 449 [1927]; 86, 291 [1928]. Vgl. dazu aber auch Le Blanc, Richter u. Schiebold, Ann. Physik Chem. (4) 86, 929 [1928], die im System Au/Cu die Tammanischen Voraussagen nicht bestätigt fanden.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten

in Göttingen am 8. und 9. Februar 1929.

Vorsitzende: Komppa, Helsingfors, Walden, Rostock, Pfeiffer, Bonn, Borsche, Frankfurt, Roth, Braunschweig, Wibaut, Amsterdam.

W. A. Roth, Braunschweig: a) „Zur Thermochemie metallurgisch wichtiger Reaktionen.“

Die Bildungswärmen der Eisen-, Mangan- und Nickelverbindungen sind nur ungenau bekannt. Im Braunschweiger Institut für physikalische Chemie werden die Zahlen mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft neu bestimmt (Dr. O. Doepeke, Dipl.-Ing. D. Müller, Dr. Grau, Dr. Chall, Dr. Umbach). Die Methoden sind: Verbrennung in der Bombe unter genauer Analyse der Aus-

gangs- und der Reaktionsprodukte, bei endothermen Reaktionen unter Zusatz einer genau definierten Hilfssubstanz (nicht Zuckerkohle!), ferner Lösen in Salzsäure oder Fluorwasserstoffsäure in einem bei 50 oder 100° arbeitenden Calorimeter. Es ergibt sich, daß sehr viele Werte in der Literatur falsch oder unsicher, meistens zu klein sind (Bildungswärme von Al₂O₃, SiO₂, Mn₃O₄, Mn₃C). Andere wie die von Fe₃C und Ni₃C sind sogar der Größenordnung nach falsch. Aus den bisher vorliegenden Werten ergeben sich einfache Zusammenhänge zwischen der Bildungswärme und der Ordnungszahl benachbarter Elemente. Die Arbeit wird fortgesetzt, die erste Veröffentlichung erfolgt voraussichtlich im Frühjahr, wenn einige Hilfsbestimmungen erledigt sind. — Diskussion: Biltz.

b) „Die Zersetzungswärme der flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure“ ist nicht genau bekannt. Berthelot leitete sie aus der Neutralisationswärme von N₃H, aq mit NH₃, aq, der Lösungs- und Verbrennungswärme von festem N₄H₄ für eine verdünnte