

Das Periodische System der chemischen Verbindungen vom Typ A_mB_n .*)

(4. Veröffentlichung über Atombau und Systematik chemischer Verbindungen.)

Von Prof. Dr. H. G. GRIMM.

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen a. Rh.

(Eing.-g. 4. Januar 1934.)

Einleitung.

In mehreren Arbeiten wurden einige Gedanken darüber mitgeteilt¹⁾, in welcher Weise man die Ergebnisse der Atomforschung für die Systematik der chemischen Verbindungen nutzbar machen könne und wie man dadurch der Lösung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften der chemischen Verbindungen näher kommen könne. Hierbei ist das große Ziel, das einmal erreicht werden muß, das, aus den Eigenschaften der Einzelatome auf die Eigenschaften der chemischen Verbindungen zu schließen.

Die mitgeteilten Ergebnisse bezogen sich auf die einfachsten anorganischen und organischen Verbindungen. Während jedoch die auf den Hydridversatz²⁾ gegründete Systematik einfacher organischer Verbindungen³⁾ in sich geschlossen und zwingend war, fehlten der mitgeteilten Systematik einfacher anorganischer Verbindungen Vollständigkeit und letzte Übersichtlichkeit. Diese Mängel sind, wie jetzt erkennbar wird, darauf zurückzuführen, daß immer nur einzelne Gruppen des Periodischen Systems und nicht sämtliche Elemente in die Betrachtung einbezogen worden sind.

I. Einteilung der chemischen Verbindungen in Klassen von Stoffen mit gleicher Bindungsart.

Bevor auf die neue Gesamtübersicht über alle Verbindungen aus zwei Atomarten eingegangen werden kann, muß die Einteilung der chemischen Verbindungen kurz besprochen werden⁴⁾. Diese Einteilung erfolgt unter Zugrundelegung der Ergebnisse der Atomphysik am zweckmäßigsten so, daß man sämtliche chemischen Verbindungen in die fünf in Tab. 1 aufgeführten Klassen von Stoffen zusammenfaßt, die sich durch die Bindungsart unterscheiden.

Im festen bzw. flüssigen Zustand bilden die Stoffe der Klasse 2 gemischte Systeme mit zwei Bindungsarten, da zu der Atombindung innerhalb der Moleküle die zwischenmolekularen (*van der Waalsschen*) Kräfte hinzutreten.

Die Klassen 2 und 3 könnte man vereinigen, da die Atombindung in beiden Stoff-

*) Die Arbeit deckt sich großenteils mit einem am 1. Dezember 1933 vor der Chemischen Gesellschaft an der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn gehaltenen Vortrag.

¹⁾ H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. 34, 430 [1928] (1. Veröff.). H. G. Grimm u. H. Wolff, Festschrift A. Sommerfeld, Leipzig 1928, S. 173 ff. (2. Veröff.). H. G. Grimm, Naturwiss. 17, 535 [1929] (3. Veröff.). Vgl. auch Handbuch der Physik (Geiger u. Scheel) Bd. 24, Kap. 6 [1927], 2. Aufl.; Bd. 24/2, Kap. 6 [1934].

²⁾ H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. 31, 444 [1925]. ³⁾ H. G. Grimm, Naturwiss. 17, 535 [1929].

⁴⁾ H. G. Grimm, Chemikerkalender 1925, Bd. I, S. 44.

klassen von gleicher Art ist⁵⁾. Sie wurden dennoch aus praktischen Gründen getrennt aufgeführt, weil die Eigenschaftsunterschiede sehr groß sind und weil beide Stoffklassen im festen Zustand die Endglieder einer interessanten Reihe von Stoffen mit zwei verschiedenen Bindungsarten darstellen. Dies zeigt Abb. 1. In dieser Figur sieht man, daß zwischen Stoffen der Verbindungs klassen 2 und 3 sich die Kombinationen 2 a 1 z und 1 a 2 z einschieben, so daß die ganze Reihe lautet:

3. Diamantart. Stoffe	3 a	Diamant
Schichtengitter	2 a 1 z	Graphitsäure, Talk
Fadengitter	1 a 2 z	Cellulose
2. Atommoleküle	3 z	festes Methan.

(Die benutzten Symbole sind bei Abb. 1 erklärt.) Es ist sehr auffällig, daß man unter den Stoffen mit zwei Bindungsarten vornehmlich nur solche kennt, bei denen mindestens eine Atombindung auftritt. Es ist jedoch durchaus wahrscheinlich, daß auch bisher noch unbekannte Kombinationen wie z. B. 2 m 1 z usw. existenzfähig sind.

II. Systematik der Verbindungen A_mB_n .

a) Beschreibung der Tabelle des Periodischen Systems der Verbindungen.

Wir beschränken uns im folgenden auf die Verbindungen aus zwei Atomarten. Zu einer Übersicht über

⁵⁾ A. v. Weinberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1501 [1919]; 53, 1347 [1920]; 56, 463 [1923], u. K. Fajans, ebenda 53, 643 [1920]; 55, 2826 [1922], wiesen nach, daß die Energie der C-C-Bindung im Diamanten und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen annähernd gleich ist.

Tabelle 1. Einteilung der chemischen Verbindungen in Stoffklassen.

Verbindungs-klasse	Bindungs- art im festen Zustand ¹⁾	Bindungsart im Gas- zustand ²⁾ innerhalb der Moleküle	Beispiele	Valenz- elektronenzahl
1. Salze . . .	3 i	Ionen- bindung Atom- bindung	NaCl, CsJ, CaO, AgCl ³⁾	pro Anion 8
2. Atom- moleküle . .	3 z	Atom- bindung	CO ₂ , SiCl ₄ , O ₂ , Cl ₂ , (CN) ₂ , HF, H ₂ O, H ₂ N, H ₄ C	pro Atom minde- stens 4; bei H-Ver- bindungen (ohne H ₂) nach Abzug der H-Atome ebenfalls mindestens 4
3. Diamantarti- ge Stoffe . .	3 a	Atombin- dung oder freie Atome	C _{Diamant} , SiC, AlN, SiO ₂	bei Verbindungen AB pro Atom 4
4. Metalle (Ele- mente, Ver- bindungen, Mischkristal- le, Eutektika etc.) . . .	3 m	Freie Atome	Cu, Cu ₉ Al ₄	pro Atom weniger als 4
5. Edelgase . .	3 z	Freie Atome	He, Ar	pro Atom 0

¹⁾ Erklärung der Symbole siehe Erklärung zu Abb. 1.

²⁾ Vielfach kann man hier keine näheren Angaben machen, da über den Gaszustand sehr schwerflüchtiger Stoffe nur wenig bekannt ist

³⁾ J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 44, 607 [1927].

sämtliche derartige Verbindungen, die die allgemeine Formel A_mB_n (früher M_aX_b) aufweisen, gelangt man, wenn man in Tabelle 2 der Reihe nach sämtliche 92 Elemente sowohl längs der Abszissen- als auch der Koordinatenachse aufträgt und in die Felder der Tabelle die Kombinationen A_mB_n aus zwei verschiedenen Atomarten einträgt, und zwar derart, daß die oben aufgeführten Elemente an erster Stelle (A-Atome), die links aufgeführten an zweiter Stelle (B-Atome) geschrieben werden⁶⁾. Da verschiedene Elemente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, gehören natürlich in gewisse Felder mehrere Verbindungen. Bei dieser ersten Übersicht wird jedoch auf diese Komplikation nicht weiter eingegangen, zumal in vielen Fällen die Verbindungen aus den gleichen Atomarten, aber mit verschiedenen Wertigkeitsstufen zu gleichen Verbindungsklassen gehören werden. Ebensowenig wurden einstweilen die verschiedenen Modifikationen der gleichen Verbindung berücksichtigt.

Durch die Kombination der Elemente von 7 Perioden mit solchen von 7 Perioden entstehen 49 Einzeltabellen, die infolge der verschiedenen Perioden-

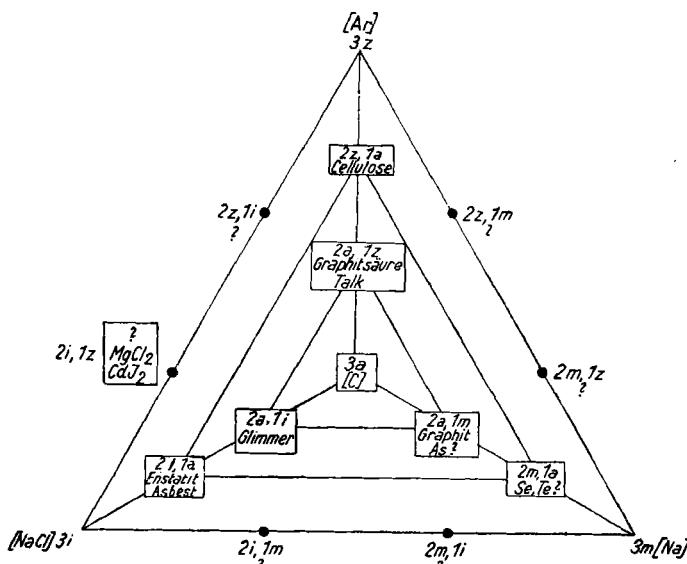


Abb. 1. Schema der festen Stoffe, bei denen zwei Bindungsarten auftreten.

a = Atombindung, i = Ionenbindung, m = metallische Bindung, z = Bindung durch zwischenmolekulare (van der Waals'sche) Kräfte. Die Ziffern geben an, in wieviel Richtungen des Raumes die betreffende Bindungsart wirksam ist, z. B. 2a, 1i = in zwei Richtungen Atombindung, in einer Richtung Ionenbindung.

längen 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32 sehr verschiedene Form und Größe haben und sich infolge des Fehlens von Edelgasverbindungen deutlich voneinander abheben. Da die 7. Periode bekanntlich mit dem sechsten Element, dem Uran, abbricht, sind von den 49 Teiltabellen nur 36 vollständig. Da ferner die Verbindung X_mY_n identisch mit Y_nX_m ist, treten alle Verbindungen zweimal auf; es kann jedoch wegen der später zu ziehenden Schlüsse zunächst nicht auf die doppelte Aufführung aller Verbindungen verzichtet werden. Die entstehende Gesamttabelle spiegelt die Eigentümlichkeiten des Periodischen Systems der Atome bzw. der kondensierten Elemente teils in verstärktem Maße, teils in veränderter Weise wider, und zwar, weil

⁶⁾ Die tatsächliche Eintragung der Verbindungen in Tabelle 2 wurde aus Platzmangel unterlassen; sie ist jedoch in einigen Teiltabellen (Tab. 7 a-c) vorgenommen worden. Eine farbige Tabelle, in der ebenfalls die Eintragung der Kombinationen vorgenommen wurde und in welcher die Tab. 2 und 3 vereinigt wurden, steht Interessenten gerne zur Verfügung.

beide Verbindungsbestandteile zu den Eigenschaften beitragen. Die Kombination von Perioden mit gleicher Elementenzahl gibt natürlich quadratische, die von Perioden mit verschiedener Elementenzahl (z. B. I/II, III/IV usw.) rechteckige Teiltabellen. Einen Sonderfall bildet die Kombination gleicher Perioden (I/I, II/II usw.), weil in diesen quadratischen Teiltabellen sämtliche Verbindungen zweimal auftreten und weil in ihnen die chemischen Elemente in kondensiertem Zustand als Verbindungen aus einer Atomart erscheinen. Diese liegen auf einer der Diagonalen und scheiden die Teiltabellen sowohl wie die Gesamttabelle in zwei spiegelbildlich gleiche Hälften. Die chemischen Elemente, wie sie in der üblichen Tabelle des Periodischen Systems aufgeführt sind, stellen in der Gesamttabelle der Verbindungen A_mB_n somit nur den Sonderfall A=B dar.

Die Gesamtzahl der Kombinationen A_mB_n berechnet sich leicht zu

$$\frac{86^2}{2} + 6 + \frac{86}{2} = 3747$$

In der Tabelle des Periodischen Systems der Elemente sind bei der üblichen Anordnung die varierten Größen die Gruppen- und die Periodennummer. Die Gruppennummer ist im allgemeinen gleich der Maximalvalenzzahl V des betreffenden Atoms gegen Sauerstoff und auch gleich der Zahl der „Außenelektronen“ bzw. Valenzelektronen. Die Periodenziffer p ist bekanntlich identisch mit der Summe der abgeschlossenen bzw. angebrauchten „Elektronenschalen“ bzw. Energieniveaus; mit ihrer Größe steigt im allgemeinen auch der Atom- bzw. Ionenradius. Da die beiden varierten Größen V und p in unserer Tabelle für jeden der beiden Verbindungspartner in Betracht kommen, treten in Tabelle 2 die vier Größen V_A , V_B , p_A und p_B auf, und zwar derart, daß in jeder der Teiltabellen V_A und V_B variert sind, in der übergeordneten Gesamttabelle dagegen p_A und p_B . Für die Zwecke der Systematik kommt man jedoch mit den genannten vier Größen noch nicht aus, sondern man hat außerdem zu berücksichtigen 5.) die Stellung zum nächsten Edelgas bei den Elementen, die 1-4 (beim Bor 5) Stellen vor einem Edelgas stehen. Die Anzahl dieser Stellen ist gleich der Zahl der Elektronen, die zum nächsten Edelgas fehlen; 6.) bei sämtlichen übrigen Elementen die Zahl der Außenelektronen des „Atomrumpfes“, d. h. der Elektronenschale, die von außen nach innen auf die Valenzelektronen folgt. Diese Zahlen sind bei den Folgeelementen von He 2, von Ne, Ar, Kr, X, Em 8, von Cu, Ag, Au 18. Von Sc, Y, La ab treten Übergangselemente „Ü“ auf, bei denen sich die zweite Elektronenschale von einer 8- zu einer 18-Schale umbildet; bei den seltenen Erden findet die Auffüllung der N-Schale von 18 auf 32 Elektronen statt, während bekanntlich in der O-Schale 8 Elektronen auftreten. Um alle diese Größen in der Gesamttabelle berücksichtigen zu können, werden in der längs der Abszisse wie längs der Ordinate aufgeführten Elementenreihe die Stellen vor den Elementen C, Si, Ge, Sn, Pb markiert⁷⁾ sowie alle Stellen (Tab. 4), an denen in der Bohrschen Tabelle der Atome Umordnungen in den Elektronenschalen beginnen bzw. abgeschlossen sind. Von diesen Stellen aus werden Parallelen zu Abszisse und Ordinate gezogen, so daß zu der durch die Stellung der Edelgase bedingten Teilung in 49 Teiltabellen eine Unterteilung der letzteren in 441 Felder tritt, die aus der Zeichnung (Tab. 3) ohne weiteres ersichtlich ist. Die in den einzelnen Feldern der Teiltabelle eingeschriebenen Ziffern 2, 8, 18 usw. geben an, wieviel Elektronen sich in der nächstinneren

⁷⁾ Vgl. Tabelle 6 und den zugehörigen Text.

abgeschlossenen Elektronenschale befinden. Bei den Elementen, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, deutet die Bezeichnung „—8“ bzw. bei Wasserstoff „—2“ an, daß bei diesen Elementen die Auffüllung der äußeren Elektronenschale auf 8 bzw. 2 Elektronen „angestrebt“ wird. Die Bezeichnung „Ü“ betrifft die „Übergangselemente“; die Bezeichnung 8 kennzeichnet die seltenen Erden.

b) *Schlüsse aus der Tabelle des Periodischen Systems der Verbindungen.*

Die wichtigste Tatsache, die sich aus der Gesamtabelle (Tab. 2 u. 3) ergibt, ist nun die, daß in allen Teiltabellen die Verbindungen mit gleicher Bindungsart an entsprechenden

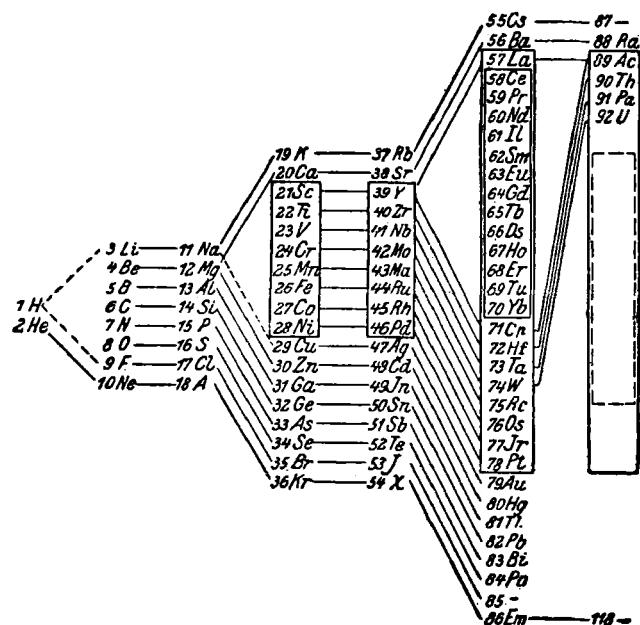


Tabelle 4. Periodisches System der isolierten Atome.
(N. Bohr, Jul. Thomsen.)

Stellen liegen und daß diese Lage ziemlich eindeutig mit der Zahl der Valenzelektronen beider Partner zusammenhängt. Dies ist natürlich die Folge der Tatsache, daß im Periodischen System der Atome die Stellung der Elemente durch die Elektronenverteilungszahlen und insbesondere die Zahl der Außen elektronen bestimmt ist. Auf die hier obwaltenden Ver-

Tabelle 5. Zusammenhang der Eigenschaften und der Bindungsart mit der Zahl der Valenzelektronen. (Vgl. hierzu die letzte Spalte von Tab. 1.)

Metalle	Zahl der Außen elektronen	Feste diamant artige Stoffe	Zahl der Außen elektronen	Gas förmige Stoffe	Zahl der Außen elektronen
LiLi	1,1	CC	4,4	CN*)	4,5
BeBe	2,2	SiC	4,4	CO	4,6
BB	3,3	SiSi	4,4	NN	5,5
		AlN	3,5	NO	5,6
		BeO	2,6	OO	6,6
				FF	7,7

*) Daß CN sich zu flüchtigem (CN)_n polymerisiert, spielt hier keine Rolle.

hältnisse war schon früher einmal⁸⁾ durch Tabelle 5 hingewiesen worden, doch zeigt sich erst jetzt, daß es sich um allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten zu handeln scheint, Gesetzmäßigkeiten, die sich in folgende Sätze zusammenfassen lassen.

8) H. G. Grimm, Handbuch der Physik (Geiger u. Scheel) Bd. 24, 528 [1927]; Ztschr. Elektrochem. 34, 433 [1928].

1. Die Salze, d. h. Stoffe mit Ionenbindung, treten stets und nur in den Feldern mit einem „—2“ bzw. „—8“ auf:

2/—2, 8/—2, Ü/—2, 18/—2, 2/—8, 8/—8, Ü/—8, 18/—8, 8/—8, d. h. nur dort, wo Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, mit Elementen verbunden sind, die nicht 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen. Diese Felder liegen in den rechten oberen und den linken unteren Ecken sowie längs der rechten und der unteren Seite der Teiltabellen. Sicher bekannt sind Salze nur mit einfach und doppelt geladenen Anionen.

2. Atommoleküle treten fast nur in den Feldern —2/—2 (nur H₂), —2/—8 und —8/—8, d. h. bei solchen Verbindungen von zwei Elementen auf, in denen beide 1—4 (Ausnahme B mit 5) Stellen vor einem Edelgas stehen und die Elektronenzahl pro Atom mindestens 4 beträgt; bei H-Verbindungen ist die Zahl der H-Atome abzuziehen. In Tab. 2 liegen die Atommoleküle stets in den rechten unteren Ecken der sämtlichen Teiltabellen. Vereinzelt ist auch die Komb. Ü/—8 bekannt, so bei TiCl₄, MoCl₆, Mn₂O₇, OsO₄, OsF₈.

3. Diamantartige Stoffe⁹⁾ vom Typ AB können auftreten, wenn die Elektronensumme für zwei Atome gerade 8 beträgt und wenn ein Partner 1—4 Stellen vor einem Edelgas, der andere Partner 4—7 Stellen vor dem Edelgas steht, d. h. nur in den Feldern 2/—8, 8/—8, 18/—8; neuerdings wurde auch der Fall Ü/—8 beobachtet (MnS)¹⁰⁾. Diese Stoffe liegen in den Teiltabellen stets rechts unten auf einer Diagonalen desjenigen Quadrates, das die Verbindungen der Elemente bilden, die 1—7 Stellen vor den Edelgasen liegen. Da es an einem einfachen Kriterium zur Unterscheidung von diamantartigen Verbindungen und Salzen fehlt und da wahrscheinlich nicht nur Stoffe von Typ AB (m=n), sondern auch solche vom Typ A_mB_n als diamantartige Stoffe anzusprechen sind, z. B. SiO₂, ist die Stellung und Abgrenzung dieser Stoffe schwieriger und unsicherer als bei den anderen Stoffklassen.

4. Metallische Verbindungen bilden weitaus den größten Teil aller Verbindungen, und zwar offenbar, weil es viel mehr Elemente mit weniger als vier Valenzelektronen gibt als solche mit 4—7 und weil zum Zustandekommen der „metallischen“ Bindung im Durchschnitt pro Atom weniger als vier Valenzelektronen vorhanden sein müssen. Die Metalle liegen dementsprechend an den linken oberen Ecken der Teiltabellen und erstrecken sich mit zunehmender Periodenlänge immer weiter in die Teiltabelle hinein. Die Felder, in denen die metallischen Stoffe liegen, tragen die Bezeichnungen 2/2, 2/8, 2/8, 2/Ü, 2/18; 8/8, 8/8, 8/Ü, 8/18, 8/8, 8/Ü, 8/18, Ü/Ü, Ü/18, 18/18, d. h. nur Bezeichnungen ohne „—2“ bzw. „—8“. Es ist noch nicht bekannt, aber zu erwarten, daß man innerhalb der großen Stoffklasse der Metalle den großen Unterschieden der Elektronen-Verhältnisse entsprechende weitere Unterteilungen vornehmen müssen, so wie sie durch die Einzelfelder in Tab. 3 angedeutet sind.

5. Stoffe mit Edelgasbindung liegen nur bei den sechs Edelgasen in kondensiertem Zustand vor. Wenn derartige Bindungen bei kondensierten Nichtmetallmolekülen oder in Schichtengittern auftreten, handelt es sich um Verbindungen mit zwei Bindungsarten.

6. Stoffe mit zwei Bindungsarten. Es ist sehr bemerkenswert, daß auch Stoffe mit zwei Bindungsarten,

9) H. G. Grimm u. A. Sommerfeld, Ztschr. Physik 36, 36 [1926]. M. L. Huggins, Phys. Rev. 27, 286 [1926]. V. M. Goldschmidt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 1287 [1927].

10) H. Schnaase, Naturwiss. 20, 640 [1932]; Ztschr. phys. Chem. (B) 20, 89 [1933].

wie sie namentlich in den Schichtengittern vorliegen, ebenfalls an entsprechenden Stellen der Teiltabellen liegen, und zwar namentlich in Feldern —8/Ü, d. h. in den großen Perioden bei den Triadenelementen und ihren Vorgängern, wenn diese sich mit Elementen verbinden, die eine oder mehrere Stellen vor einem Edelgas stehen.

Die bisherigen Ergebnisse sind in Tab. 6 nochmals zusammengefaßt¹¹⁾.

Tabelle 6.

Stoffklasse	Kombination von	Bedeutung der üblichen chemischen Valenzzahl
1. Salze	—2, —8 mit 2, 8, Ü, 8, 18	Valenzzahl = Zahl aufgenommener bzw. abgegebener Elektronen
2. Atommoleküle . .	—2, —8 mit —2, —8	Valenzzahl = Zahl der Atombindungen
3. Diamantartige Stoffe	—8 mit 2, 8, 18	= Zahl der Elektronen, die mit anderen gepaart sind
4. Metalle . . .	2, 8, 8, Ü, 18 mit 2, 8, 8, Ü, 18	Keine einfache Bedeutung
5 Edelgase . .	2, 8	Valenzzahl 0

Die Tabelle zeigt zugleich, daß die chemischen Valenzzahlen, die bei Metallen bekanntlich versagen, offenbar nur dann eine einfache physikalische Bedeutung haben, wenn mindestens einer der Verbindungspartner eine bis vier Stellen vor einem Edelgas steht. Dieser Befund berührt sich eng mit der kürzlich von Zintl¹²⁾ gefundenen Tatsache, daß alle und nur die Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, „Anionenbildner“ sind (wobei der Begriff des „Anions“ etwas erweitert wurde), und daß nur in den Verbindungen, die solche Elemente als einen Partner enthalten, „nichtmetallische“ Strukturen wie die des NaCl, CaF₂, ZnS u. a. auftreten. Bekanntlich zeichnen sich die fraglichen Elemente nach einer Regel von Paneth¹³⁾ auch durch die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Hydride aus.

c) Das vorhandene Tatsachenmaterial.

Es ist besonders zu betonen, daß unsere Kenntnisse über die Eigenschaften der Verbindungen A_mB_n noch sehr lückenhaft sind, so daß man in zahlreichen Fällen Angaben über die Zugehörigkeit zu einer Stoffklasse nicht machen oder nur auf Grund der Elektronenzahlen und durch Analogieschlüsse aus benachbarten Verbindungen versuchen kann. In weiten Gebieten, so namentlich bei den Verbindungen der Elemente, die drei und vier Stellen vor einem Edelgas stehen, die zum Teil als „Halbmetalle“ bezeichnet werden¹⁴⁾ — Carbide, Silicide Germanide, Nitride, Phosphide, Arsenide usw. —, sind unsere Kenntnisse und Untersuchungsmethoden unzureichend^{14a)}. Dementsprechend ist in sehr vielen Fällen auch nicht anzugeben, ob zwischen den verschiedenen Stoffklassen scharfe Grenzen vorliegen oder nicht und wo diese Grenzen liegen.

¹¹⁾ Über die energetischen Verhältnisse, die für die Frage nach der Bindungsart von großer Bedeutung sind, ist eine Arbeit in Vorbereitung.

¹²⁾ E. Zintl u. H. Kaiser, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 113 [1933]. E. Zintl u. E. Husemann, Ztschr. phys. Chem. (B) 21, 138 [1933].

¹³⁾ F. Paneth, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1710 [1920].

¹⁴⁾ J. D. Bernal, Fortschr. d. techn. Röntgenkunde Bd. 2, S. 217. Leipzig 1931.

^{14a)} Für den Hinweis auf Irrtümer und die Angabe von Daten, die geeignet sind, bestehende Lücken auszufüllen, bin ich allen Fachgenossen außerordentlich dankbar.

Da zwischen benachbart stehenden Verbindungen häufig große Eigenschaftsunterschiede vorliegen, z. B. in den Reihen $\begin{array}{c|ccccc} [B] & [C] & (N_2) & (O_2) & (F_2) \\ \hline NaF & MgF_2 & AlF_3 & & SiF_4 \\ B_2O_3 & CO_2 & N_2O_5 & & \\ Al_2O_3 & SiO_2 & P_2O_5 & & \end{array}$

auf die Ruff¹⁵⁾, Kossel¹⁶⁾, Lewis¹⁷⁾ u. a.¹⁸⁾ hingewiesen haben, ist allerdings anzunehmen, daß in vielen Fällen scharfe Grenzen zwischen den fünf Stoffklassen existieren.

In Tab. 2 sowie etwas genauer als dort in den folgenden Teiltabellen der Gesamttabelle (Tab. 7 a—c) ist unter besonderer Mitwirkung von Herrn Dr. H. Wolff versucht worden, für einige Fälle auf Grund der bekannten Tatsachen über den Gittertypus, Gitterabstand, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Leitfähigkeit usw. die einzelnen Verbindungen nach der Bindungsart zu ordnen, und man sieht, daß die so eingeteilten Stoffe fast ausnahmslos innerhalb der durch die Elektronenverteilungszahlen bestimmten Bezirke liegen.

Tabelle 7 a.

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
Li	HLi	Li						
Be		?	Be					
B	H ₂ B ₂ H ₃ B		?	Be ₂ B ₂ B				
C	H ₄ C H ₃ C		L ₂ C ₂ Be ₂ C B ₂ C	B ₂ C	C			
N	H ₃ N		Li ₃ N Be ₃ N ₂	BN	LN ₂ N ₂			
O	H ₂ O		Li ₂ O Be ₂ O B ₂ O ₃	CO CO ₂ NO ₂ NO ₃	NO ₂ NO ₃	O ₂		
F	HF		LiF BeF ₂ BF ₃	CF ₄	NF ₃	OF ₂	F ₂	

Tabelle 7 b.

H	He	Li	Be	B	C	N	O	F
Na	HNa		?	?	B ₂ Na ₂ C ₂ Na ₂	NaN ₃	Na ₂ O	NaF
Mg			?	?	B ₂ Mg ₃ C ₂ Mg ₃	Mg ₃ N ₂	MgO	MgF ₂
Al		Eut ₂ Eut ₃	Eut ₂ B ₃ Al ₄ B ₃ Al ₅	B ₃ Al ₄ C ₃ Al ₄	AlN	Al ₂ O ₃ AlF ₃		
Si	H ₄ Si		Li ₂ Si ₂ Eut ₂ B ₃ Si ₂	B ₃ Si B ₆ Si ₂	CSi Si ₃ N ₄ SiO ₂			
P	H ₃ P		Li ₃ P ₂ Be ₃ P ₂ B ₃ P ₃	BP C ₃ P ₂	PN P ₃ N ₅ P ₂ O ₅			
S	H ₂ S		Li ₂ S ₂ Be ₃ S ₂ B ₃ S ₃	TS ₂	SS ₂ Si ₃ N ₄ SO ₂			
Cl	HCl		LiCl ₂ BeCl ₂ BCl ₃	CCl ₄ Cl ₂ N	Cl ₂ O Cl ₂ O ₇			

Metalle // Salze // Atommoleküle

— Diamantartige Stoffe // Edelgase

♦♦ Schichtengitter // Halbmetalle

Eut = Eutektikum

¹⁵⁾ O. Ruff, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1223 [1919].

¹⁶⁾ K. Kossel, Ann. Physik 49, 229 [1916].

¹⁷⁾ G. N. Lewis, Die Valenz und der Bau der Atome und Moleküle, Braunschweig 1927, S. 95.

¹⁸⁾ W. Biltz, Ztschr. phys. Chem. 100, 52 [1922]. W. Biltz u. W. Klemm, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 267 [1926]. H. G. Grimm, Die eingangs zitierten Arbeiten.

Tabelle 7c.

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
Na	Na						
Mg	?	Mg					
Al	?	Mg ₂ Al ₃	Al				
Si	?	Mg ₂ Si	Eut.	Si			
P	Na ₃ P Na ₂ P Na ₂ PS	Mg ₃ P ₂	AlP	?	P		
S	Na ₂ S Na ₂ Si Na ₂ Se	Mg ₂ S	Al ₂ S ₃	SiS ₂	P ₂ S ₃ P ₂ S ₄	S	
Cl	NaCl MgCl ₂ AlCl ₃		AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃ PCl ₅	SCl ₄ SCl ₆	Cl ₂

d) Räumliche Darstellungen.

Um die offensichtlich vorhandenen Gesetzmäßigkeiten noch deutlicher hervortreten zu lassen, kann man die Teiltabellen zu räumlichen Anordnungen mit je drei Variablen zusammenfassen, z. B. zu einer Raumbtabelle mit den Variablen V_A , V_B und p_B bzw. V_A , V_B , p_A . Man erhält die erstere, wenn man die je sechs zweidimensionalen Teiltabellen der Tabelle 2 mit gleichem p_A von oben nach unten übereinanderlegt und zwar derart, daß die unteren Kanten zur Deckung kommen (Vergleich

der B-Atome, Anionenvergleich). In dieser Anordnung liegen, wie man leicht sieht, alle Atommoleküle, alle Salze und alle diamantartigen Stoffe übereinander; von oben nach unten wächst die Periodenziffer und damit die Größe des B-Atoms (bei den Salzen des Anions).

Die zweite Anordnung erhält man, wenn man die je sechs Teiltabellen mit gleichem p_B von links nach rechts aufeinanderschichtet derart, daß stets die linken Kanten aufeinander zu liegen kommen (Vergleich der A-Atome, Kationenvergleich). In dieser Anordnung liegen die Metallverbindungen sowie die Salze übereinander; von oben nach unten wächst die Periodenziffer und damit die Größe des A-Atoms (des Kations).

Beide Anordnungen bestehen aus sechs aneinander gereihten dreidimensionalen Tabellen. Sie lassen sich in einem Modell unterbringen, wenn man die sechs Teiltabellen mit gleichem p_A (oder p_B) verschieblich anordnet, so daß man je nach Bedarf die Verbindungen mit Elementen, die eine bis vier Stellen vor den Edelgasen stehen, zur Deckung bringen kann (B-Atom, Anionenvergleich), oder die übrigen Verbindungen mit den Elementen, die auf die Edelgase folgen (A-Atom, Kationenvergleich). Eine Vorstellung dieses Modells gibt Abb. 2, in der eine mittlere Stellung gezeigt wird, aus der durch Verschieben der einzelnen Flächen leicht die beiden geschilderten Anordnungen hervorgehen.

Diese „Normalstellung“ entsteht auch, wenn man an die Bohrsche Tabelle der Atome (Tab. 4) auf einer

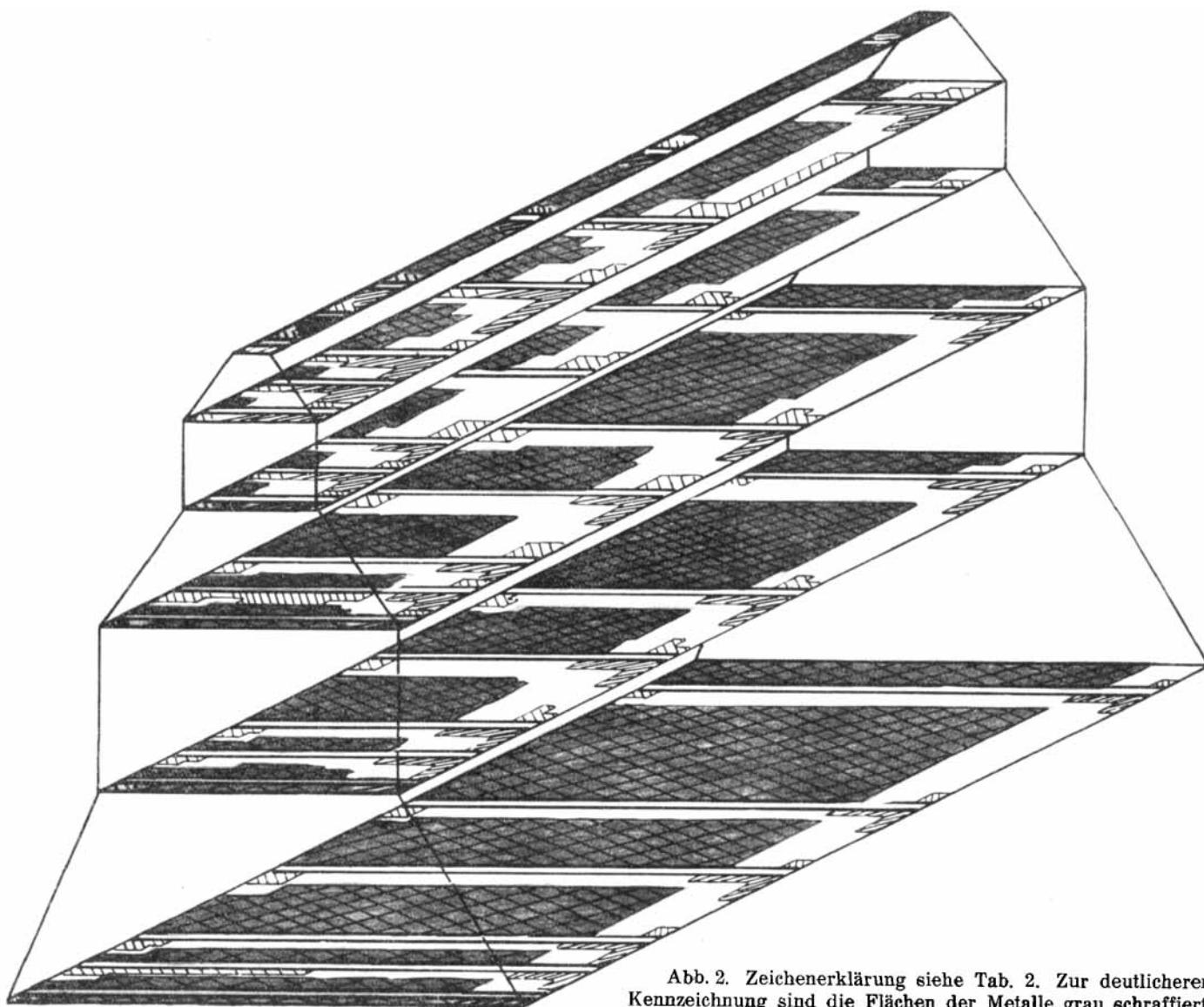


Abb. 2. Zeichenerklärung siehe Tab. 2. Zur deutlicheren Kennzeichnung sind die Flächen der Metalle grau schraffiert.

dritten Achse sämtliche 92 Elemente anfügt und in die Raumtabelle die Kombination einträgt. Stellt man die sechs Raumtabellen nicht neben-, sondern übereinander, dann kann man entweder die Salze oder die Nichtmetallmoleküle oder die Metalle übereinanderstellen und in einem einzigen Raumkörper vereinigen. Die räumlichen Modelle lassen erkennen, daß zwischen den verschiedenen Stoffklassen Grenzflächen existieren müssen, deren Festlegung Aufgabe der experimentalen Forschung sein wird.

III. Neue Aufgaben.

Die Aufgaben, die sich aus der mitgeteilten Systematik ergeben, sind namentlich folgende:

1. Es ist darnach zu forschen, ob es außer den in den Tabellen 1 und 2 genannten Bindungsklassen noch andere gibt, insbesondere auch noch unbekannte Kombinationen von mehreren Bindungsarten.

2. Die Untersuchungsmethoden zur Kennzeichnung der einzelnen Stoffklassen und zur Unterscheidung der verschiedenen Klassen voneinander sind auszubauen, u. a. auch, um festzustellen, ob es zwischen den verschiedenen Bindungsarten scharfe Grenzen oder allmähliche Übergänge oder beide Fälle gibt.

3. Die Lage der in vielen Fällen heute schon anzunehmenden scharfen Grenzen zwischen den Bereichen

der verschiedenen Stoffklassen ist festzustellen; außerdem ist die Abhängigkeit der Lage dieser Grenzen vom Bau der Verbindungen zu ermitteln.

4. Innerhalb der Bereiche der Verbindungen gleicher Bindungsart sind die Zusammenhänge von Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung zu erforschen, um Voraussagen über die Eigenschaften unbekannter Verbindungen vornehmen zu können.

Zusammenfassung.

Aus dem Periodischen System der Atome wird ein Periodisches System der chemischen Verbindungen vom Typus A_mB_n abgeleitet. In diesem System wird erkennbar, daß und in welcher Weise die Elektronenzahlen der beiden Elemente mitbestimmend sind für die Bindungsart, die in der Verbindung vorliegt. Dementsprechend zeigt sich, daß alle Stoffe, die infolge gleicher Bindungsart zur gleichen Stoffklasse gehören, in dem Periodischen System der Verbindungen immer an entsprechenden Stellen liegen. Mit dem Periodischen System der Verbindungen wird eine neue Voraussetzung für die Erforschung des Zusammenhangs zwischen dem Bau der Atome mit den Eigenschaften der aus den Atomen gebildeten Verbindungen geschaffen, die neue Voraussagen und neue Problemstellungen erlaubt. [A. 1.]

Über die Acetylierung der Cellulose.

Von Dr.-Ing. D. KRÜGER und Dr. W. ROMAN.

(Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingeg. 28. Dezember 1933.)

Über die Acetylierung der Cellulose ist in der Literatur, besonders in Patentschriften, ein gewaltiges Beobachtungsmaterial niedergelegt. Die daraus abgeleiteten Vorstellungen über den Verlauf der Acetylierung und die Rolle des Katalysators, ohne den sich bekanntlich die vollständige Acetylierung der Cellulose bis zum Triacetat nicht erreichen läßt, gründen sich jedoch im wesentlichen auf Erfahrungen mit Schwefelsäure, weil diese früher in der Technik ausschließlich oder doch überwiegend als Katalysator benutzt wurde, und beschränken sich auch bei Schwefelsäure im allgemeinen auf die Bedingungen der Katalysatorkonzentration usw., die den praktisch üblichen Verhältnissen nahekommen. Über die Wirkung anderer Katalysatoren ist jedoch mit wenigen Ausnahmen ($ZnCl_2$, Methylaminsulfat¹⁾ und einige andere) kaum etwas bekannt, obwohl sie wichtig ist im Hinblick auf das Verständnis des Mechanismus der Säurewirkung bei der Acetylierung der Cellulose im homogenen oder heterogenen System; einseitige Berücksichtigung der Erfahrungen mit Schwefelsäure kann leicht zu Fehlschlüssen führen. So hat man aus der bekannten starken katalytischen Wirkung großer Mengen Schwefelsäure (5 bis 10%), wie sie den technischen Acetylierungsansätzen entsprechen, den Schluß gezogen, daß vielleicht die lösende Wirkung starker Schwefelsäure oder die Bildung von Sulfoacetaten eine Rolle spielt, daß es sich also gar nicht um eine echte Katalysatorwirkung handele. Die Irrigkeit dieser Auffassung ist bereits früher auf Grund von Versuchen über die Acetylierung der Cellulose mit Überchlorsäure als Katalysator dargetan²⁾ worden; die hohe Aktivität der Überchlorsäure und der Schwefelsäure wurde mit ihrer besonders ausgeprägten Fähigkeit zur Salzbildung, ihrer Protonenaktivität (*Brönsted*) in Zusammenhang gebracht. Im folgenden soll dieser Standpunkt

unter Heranziehung des Verhaltens noch anderer Säuren und von Perchlorat-Säuregemischen näher begründet werden.

In der Literatur sind zwar fast alle bekannteren anorganischen und einige organische Säuren als Katalysatoren für die Acetylierung der Cellulose vorgeschlagen worden. Die betreffenden Angaben der Patentliteratur sind aber zu wenig zuverlässig. Die dort niedergelegten Versuche lassen sich auch nicht ohne weiteres vergleichen, da quantitative Beziehungen zwischen der Acetylierungsgeschwindigkeit und der Säurekonzentration, der Temperatur oder den Mengen an Essigsäureanhydrid und Eisessig bisher nicht oder nur in speziellen Fällen bekannt³⁾ sind. So konnte sich bis in die neueste Zeit die Vorstellung erhalten, daß es sich bei der Säurewirkung auf die Acetylierung der Cellulose um eine reine Wasserstoffionenkatalyse handele und daß die katalytische Wirksamkeit der Säuren ihrer Stärke in wässriger Lösung entspreche. Tatsächlich zeigen jedoch die sogen. „starken Säuren“ bei der Acetylierung der Cellulose gewaltige Unterschiede in der katalytischen Wirksamkeit, indem die Wirkung von HCl und H_3PO_4 weit hinter denjenigen von $HClO_4$, H_2SO_4 und HJ zurückbleibt (vgl. Tabelle 1).

Sämtliche Versuche wurden mit gereinigten Baumwoll-Linters⁴⁾ und einem Gemisch von gleichen Teilen Essigsäureanhydrid (*Kahlbaum*, rein) und Eisessig (*Kahlbaum*, 99—100%) mit dem Verhältnis 4 Volumenteile Essigsäureanhydrid bzw. Eisessig auf 1 g Linters ausgeführt.

Der stärkste aller bisher bekannten Katalysatoren ist Überchlorsäure; dann folgt Schwefel-

¹⁾ Vgl. insbesondere Ost, diese Ztschr. 32, 66, 76, 82 [1919].

²⁾ Krüger u. Tschirch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1874 [1931].

³⁾ Vgl. Krüger, Celluloseacetate und die anderen organischen Ester der Cellulose, Dresden und Leipzig 1933.

⁴⁾ Für die gütige Überlassung der Linters sei an dieser Stelle der Fa. Peter Temming, Glückstadt i. Holstein, bestens gedankt.