

druck einer großen Gebrauchsunsicherheit der Filtergas-schutzgeräte schaffen. Eine Reihe von bestimmenden Faktoren wird man schon beim Aufbau des Filters berücksichtigen, wie z. B. besondere Wasserempfindlichkeit durch Anwendung der Ventilatmung, so daß die Veränderlichkeit der Leistung durch den eigentlichen Filtergebrauch möglichst gering wird. Und dabei kommt dem Benutzer eine ganz allgemeine Eigenschaft aller Atemfilter zur Hilfe: der Durchbruch des Giftstoffes bei beginnender Erschöpfung der Filterwirkung erfolgt nicht plötzlich, sondern außerordentlich langsam (vgl. Kurve Abb. 12). Da die meisten Atemgifte sich durch Geruch oder Reizerscheinungen schon bei Konzentrationen bemerkbar machen, die weit unter den für eine Giftwirkung erforderlichen liegen, wird der Geräteträger frühzeitig gewarnt. In den Fällen, wo das Giftgas durch Geruch nur schwer oder gar nicht zu erkennen ist (z. B. Kohlen-

oxyd¹²⁾ oder Äthylenoxyd¹³⁾), sorgt man durch besondere Chemikalien oder Vorrichtungen für eine rechtzeitige Warnung. Schwebstofffilter verstopfen sich nach sehr langen Benutzungszeiten und erschweren die Atmung, ohne unwirksam zu werden.

So kann der aufmerksame Benutzer eines Atemfiltergerätes trotz der mannigfachen Bedingtheiten der Leistung seines Filters, von denen nur die wichtigsten in ihrer Richtung und Größe angedeutet werden könnten, sich doch dem Gerät anvertrauen. Genau so wie die Lebens-tätigkeit und besonders die Atmung des Filterträgers durch die Umwelt stark bedingt ist, ist es auch das Filter selbst, aber die richtige Anwendung und die gebührend beachtete Warnung bei beginnender Erschöpfung des Filters schützen vor Unfällen. [A. 114.]

¹²⁾ Z. B. von Hoff, Glückauf 64, 1414 [1928]. Stampe, Draegerhefte, Gaschutzmitteilungen, 10, 37 [1929].

¹³⁾ Sommer, Draegerhefte 164, 2244 [1932].

Fortschritte der anorganischen Chemie 1930 bis 1933.

Teil II. Systematische (messende) Untersuchungen.*

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM.

(Eingeg. 11. Januar 1934.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr.

Inhalt: B. Die Eigenschaften der Verbindungen: 1. Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. 2. Dipolmessungen. 3. Raman-Effekt und Ultrarotspektrum. 4. Magnetochemie. C. Allgemeine Ergebnisse: 1. Komplexverbindungen. 2. Übergänge zwischen den Bindungsarten. 3. Aufbau der Atomkerne.

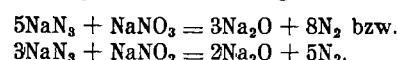
B. Die Eigenschaften der Verbindungen.

1. Beugung von Röntgen- und Elektronenstrahlen. Für die Charakterisierung der Eigenschaften der Verbindungen ist die Bestimmung der Lage der Atom-schwerpunkte eine der wichtigsten Aufgaben; die von Ewald und Herrmann herausgegebenen Strukturberichte gehören heute zu den allerwichtigsten Hilfsmitteln des Anorganikers. Die Erforschung der Kristallstruk-tu-ren hat sich besonders nach drei Richtungen hin ent-wickelt. Einmal sind wesentliche Fortschritte bezüglich der Aufklärung komplizierter Strukturen erzielt, wobei das Braggsche Laboratorium führend gewesen ist. So sind z. B. die Silicate weitgehend aufgeklärt; über die Bauprinzipien dieser Stoffklasse hat kürzlich W. Eitel¹⁴⁾ in dieser Zeitschrift berichtet. Aber auch andere komplizierte Strukturen von Elementen, Halogeniden, Oxyden, Carbiden, Phosphiden usw. sind aufgeklärt worden.

Ferner hat die Strukturuntersuchung luftemp-findlicher Stoffe wesentliche Fortschritte ge-macht. Als ein Musterbeispiel für derartige Unter-suchungen kann man eine Arbeit von E. Zintl und A. Harder¹⁵⁾ über die Alkalihydride ansehen. Es gelang, diese ganz außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen Stoffe ohne jede Zersetzung in die Meßkapillaren zu bringen und zu untersuchen. Alle Alkalihydride besitzen Kochsalzstruktur. Auffällig ist, daß der H⁻-Ionen-Radius bei Benutzung der üblichen Werte für die Alkalionen sehr stark wechselt (1,36 Å im LiH, 1,54 Å im CsH). Die auch sonst hervortretende starke Polarisierbarkeit des Wasserstoffes tritt also auch hier deutlich in Erscheinung und bedingt einen wesentlichen Unterschied gegenüber den Halogenen; denn die Alkalihalogenide zeigen ja bekanntlich in ihren Gitterabständen ein weitgehend additives Verhalten. Dieser Unterschied zwischen dem Wasserstoff einerseits, den Halogenen andererseits — der wegen des verschiedenen Atombaus ohne weiteres verständlich ist — drückt sich auch darin aus, daß voll-

ständige Mischbarkeit zwischen LiF und LiH nicht be-steht, obwohl der Gittertypus der gleiche ist und die Gitterabstände sich nur um 1,5% unterscheiden. Auch bei organischen Verbindungen ist die kristallchemische Verwandtschaft zwischen Kohlenwasserstoffen und ihren Fluorderivaten trotz der Ähnlichkeit der Molekular-volumina auffällig gering¹⁶⁾.

Weiterhin konnten E. Zintl und H. H. v. Baumbach¹⁷⁾ die Gitterstruktur von Natriumoxyd bestimmen. Besonders erwähnenswert ist bei dieser Untersuchung eine neue Methode zur Darstellung von Na₂O. Die Reindarstellung dieses Stoffes war bekanntlich bisher eine fast unlösbare Aufgabe. Zintl und v. Baumbach gelang die Darstellung 100%iger Präparate durch Einwirkung von Natriumazid auf Natriumnitrat oder Natriumnitrit im Va-kuum, die nach folgenden Gleichungen verläuft:



Na₂O besitzt erwartungsgemäß Fluoritgitter.

Sehr wesentlich sind unsere Kenntnisse über die Kristallstrukturen der tief-siedenden Stoffe (N₂, H₂S, SiF₄, Edelgase usw.) durch Arbeiten von Vegard, Natta, F. Simon, Keesom u. a. erweitert worden. Die Molekülschwerpunkte bilden in derartigen tief-siedenden Substanzen meist relativ einfache Strukturen, oft dichteste Kugelpackung.

Entscheidend war die röntgenographische Unter-suchung für die Aufklärung einiger merkwürdiger Verbindungen des Graphits. Die besondere Struktur dieser Substanz bringt es mit sich, daß sich zwischen den Netzebenen die verschiedenartigsten Stoffe einlagern können, so z. B. K, Rb und Cs¹⁸⁾, F-Atome¹⁹⁾ und viele andere Substanzen; vgl. dazu die Abhandlung über

¹⁴⁾ L. u. W. Klemm u. G. Schiemann, Ztschr. physikal. Chem. (A) 165, 379 [1933].

¹⁵⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 198, 88 [1931].

¹⁶⁾ Die Struktur dieser von K. Fredenhagen beschriebenen Verbindungen ist von A. Schlede u. M. Wellmann, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 1 [1932], bestimmt worden.

¹⁷⁾ O. Ruff u. F. Ebert, diese Ztschr. 46, 742 [1933].

^{*}) Fortsetzung aus Heft Nr. 6, S. 84.

¹⁸⁾ Diese Ztschr. 46, 803 [1933].

¹⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 14, 265 [1931].

kristallchemische Vorgänge an Kohlenstoff von U. Hofmann⁵⁵⁾.

Man kann mit Röntgenstrahlen nicht nur die Struktur von Kristallen untersuchen, sondern auch die von Einzelmolekülen. Debye zeigte als erster theoretisch und experimentell, daß beim Durchgang eines Röntgenstrahles durch ein Gas trotz der völlig ungeordneten Lagerung der Moleküle Interferenzen auftreten, deren Lage und Intensitätsverteilung unter anderem von der Molekülform und den Abständen im Molekül abhängen⁵⁶⁾. Mark und Wierl haben dann gefunden, daß man dieses Ziel auch durch Beugung von Elektronenstrahlen erreichen kann. Da dieser Weg experimentell bequemer ist, insbesondere sehr viel kürzere Belichtungszeiten erfordert, wurde er meist verwendet.

Für die Tetrahalogenide haben sowohl Debye und Mitarb. wie auch Mark und Wierl gezeigt, daß Tetraederstruktur vorliegt; ferner wurden die Abstände in den Molekülen bestimmt. Die Hexafluoride von Schwefel, Selen und Tellur besitzen nach H. Braune und S. Knoke⁵⁷⁾ sowie L. O. Brockway und L. Pauling⁵⁸⁾ Oktaedergestalt. Eine Verschiedenheit der einzelnen Fluoratome, die auf Grund der Oktett-Theorie und des Parachors von einzelnen Autoren angenommen wird, tritt nicht hervor. Die Struktur der Oktofluoride, von denen OsF₈ untersucht wurde⁵⁹⁾, ist noch nicht ganz geklärt; die Diagramme sprechen mehr für ein Archimedessches Antiprisma als für einen Würfel. Die Quecksilberhalogenide⁶⁰⁾, deren geringe Flüchtigkeit eine heizbare Versuchsanordnung notwendig machte, haben gestreckte Gestalt. Interessant ist, daß die Länge des Moleküls größer ist, als dem von H. Braune und R. Linke⁶¹⁾ gemessenen gaskinetischen Durchmesser entspricht; schon der Abstand der Halogenkerne ist ebenso groß bzw. größer als dieser. Das findet seine Erklärung darin, daß der gaskinetische Durchmesser nur einen Mittelwert über alle Richtungen liefert und die Dicke des von dem Molekül gebildeten Stabes natürlich viel kleiner ist als seine Länge.

Mit diesen Untersuchungen sind — wenn man von der Auswertung der Trägheitsmomente absieht — die ersten Daten über Kernabstände in freien Molekülen gewonnen. Es ist zu erwarten, daß die Methode von Debye-Mark-Wierl für freie Moleküle eine ähnliche Bedeutung gewinnt, wie sie die Debye-Scherrer-Methode für Kristalle besitzt. Freilich darf man, wie das Beispiel des OsF₈ zeigt, seine Erwartungen bezüglich der Möglichkeit, kompliziertere Strukturen aufzuklären, nicht zu hoch schrauben. Erfreulich ist die gute Übereinstimmung der von verschiedenen Autoren mit zum Teil verschiedenen Methoden erhaltenen Werte.

Ein sehr interessantes „Pseudobenzol“ der Formel B₃N₃H₆ ist von A. Stock und E. Pohland⁶²⁾ entdeckt worden. Es entsteht beim Erwärmen der salzartigen Ammoniak-Anlagerungsverbindungen B₂H₆ · 2NH₃, B₄H₁₀ · 4NH₃ (beste Darstellungsweise) und B₅H₉ · 4NH₃ und überrascht durch seine Beständigkeit; selbst zwölfstündiges Erhitzen auf 500° kann es noch nicht vollständig

⁵⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1821 [1932]; vgl. auch diese Ztschr. **44**, 841 [1931].

⁵⁶⁾ Vgl. das Referat von H. Mark, diese Ztschr. **43**, 673 [1930].

⁵⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) **21**, 297 [1933].

⁵⁸⁾ Proceed. National Acad. Sciences, Washington **19**, 68 [1933].

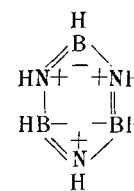
⁵⁹⁾ H. Braune u. S. Knoke, Naturwiss. **21**, 349 [1933].

⁶⁰⁾ H. Braune u. S. Knoke, Ztschr. physikal. Chem. (B) **23**, 163 [1933].

⁶¹⁾ Ebenda (A) **148**, 195 [1930].

⁶²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2215 [1926].

zerstören. Die Vermutung, daß ein Analogon zum Benzol vorliegt und gemäß der Formel

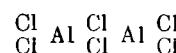


zu formulieren ist, wurde durch Elektronenbeugungsversuche bestätigt⁶³⁾. Daß sich die Gruppe B . N (3 + 5 Elektronen) ähnlich verhält wie die Gruppe C . C (4 + 4 Elektronen), ist verständlich; dies prägt sich bekanntlich unter anderem auch darin aus, daß Graphit und Borstickstoff BN die gleiche Struktur mit fast denselben Abständen besitzen.

2. Dipolmessungen. Die Bedeutung des Dipolmomentes für Fragen des feineren Aufbaues der Moleküle ist so allgemein bekanntgeworden, daß es nicht erforderlich ist, sie an dieser Stelle ausführlich zu besprechen. Erstaunlich bleibt nur, daß es immer noch Forscher gibt, die die Leistungsfähigkeit ihrer Bestimmungsmethoden überschätzen und aus ganz kleinen und unsicheren Dipolmomenten entscheidende Schlüsse über den Molekülaufbau ableiten. Ein solcher Fall lag z. B. beim SnCl₄ vor, für das von einem Autor Pyramidenstruktur angenommen wurde, während inzwischen von verschiedenen Autoren sichergestellt ist, daß wirklich Tetraederstruktur vorliegt, wie man immer angenommen hatte.

Von den Ergebnissen einiger neuerer Bestimmungen des Dipolmomentes sei erwähnt, daß nach C. P. Smyth und K. B. MacAlpine⁶⁴⁾ Stickoxyd merkwürdigweise ebensowenig ein nennenswertes Dipolmoment besitzt wie CO; dagegen haben sowohl NO₂ wie N₂O₄ nach C. T. Zahn⁶⁵⁾ kleine, aber merkliche Momente; das des N₂O₄ ist auffälligerweise größer als das des NO₂.

Als sehr wichtig hat sich das Dipolmoment zur Aufklärung der Struktur einiger Halogenverbindungen des Aluminiums und ihrer Derivate erwiesen. Die Doppelmoleküle Al₂Cl₆ usw. besitzen, wie H. Ulich und W. Nespoli⁶⁶⁾ feststellten, in Lösungen kein nennenswertes Moment, können daher nur die Struktur



haben. Die Chloratome bilden also zwei Tetraeder, die eine Kante gemeinsam haben. Diese Struktur zeigt das Bestreben der Aluminiumhalogenide, die Koordinationszahl 4 zu erreichen. Sie verlangt, daß sich höhere Polymere als Al₂Cl₆ nicht bilden. Das ist in der Tat weder in Lösungen (Ulich und Nespoli) noch im Gaszustande der Fall, wie eine sehr subtile und gründliche Untersuchung von W. Fischer und O. Rahlf^s⁶⁷⁾ zeigte.

Das Bestreben, die Koordinationszahl 4 zu erreichen, bestimmt auch die Konstitution der sehr beständigen (sogar destillierbaren!) Aluminiumhalogenid-Monamine, die von W. Klemm mit E. Tanke, E. Clausen und H. Jacobi⁶⁸⁾ eingehend untersucht worden sind. Das von A. Werner vorgeschlagene Modell (dreiseitige Pyramide, deren Grundfläche von den Halogenionen, deren Spitze von Ammoniak gebildet wird) läßt alle bisher untersuchten Eigenschaften der Monammine gut verstehen. Endgültig bewiesen wurde dieses Modell

⁶³⁾ A. Stock u. R. Wierl, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **203**, 228 [1931].

⁶⁴⁾ Journ. Chem. Phys. **1**, 60 [1933].

⁶⁵⁾ Physikal. Ztschr. **34**, 461 [1933].

⁶⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **37**, 559 [1931], und zahlreiche Arbeiten in der Ztschr. physikal. Chem.

⁶⁷⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **205**, 1 [1932].

⁶⁸⁾ Ebenda **200**, 343 [1931].

durch Dipolmessungen von *Ulich* und *Nespoli* an ganz ähnlichen Monoadditionsverbindungen. Die Verbindungen besitzen sehr große Dipolmomente; zieht man den Wert für das Dipolmoment des Addenden ab, so erhält man für den Rest AlX_3 noch immer recht große Werte, die durch seitliche Abdrängung der Halogenionen bedingt sind^{68a)}.

Auch bei den Borhalogeniden ist die Tendenz zur Bildung von Monoadditionsverbindungen sehr groß; so bildet sich das Monoätherat des Chlorids sehr leicht⁶⁹). Bei den meisten Dipolmolekülen tritt jedoch sofort — ganz entsprechend der Hydrolyse — Abspaltung von Halogenwasserstoff ein, so daß, wie in verschiedenen Abhandlungen von *E. Wiberg*⁷⁰) gezeigt ist, zahlreiche interessante neue Verbindungen dargestellt werden können.

3. Raman-Effekt und Ultrarotspektrum. Ein weiteres physikalisches Hilfsmittel, um Feinheiten der chemischen Bindung zu erforschen, ist die Untersuchung der Schwingungen der Kerne gegeneinander, wie sie im Ultrarotspektrum zum Ausdruck kommen. Die experimentelle Untersuchung dieser Spektren ist schwierig. Es bedeutet daher eine große Erleichterung, daß man im *Raman-Spektrum* diese Schwingungsvorgänge in einem experimentell bequemer zugänglichen Spektralbereich untersuchen kann. Da im *Raman-Spektrum* gerade die im Ultrarotspektrum fehlenden „inaktiven“ Schwingungen besonders stark auftreten, ergänzen sich die beiden Methoden. Die exakte Auswertung des *Raman-Spektrums* für die verschiedenen Molekülformen, die auf Grund verschiedener Näherungsansätze erfolgen kann, erfordert einen verhältnismäßig großen theoretischen Aufwand und kann hier nicht besprochen werden.

Jedoch lassen sich manche Probleme auch auf Grund ganz einfacher Überlegungen lösen. So wurde z. B. die Struktur der Blausäure von *A. Dadieu*⁷¹) auf Grund folgender Überlegung untersucht. Die Linien für die einfache, doppelte und dreifache Bindung liegen in ganz verschiedenen Frequenzbereichen. Die Blausäure besitzt nur zwei Frequenzen im Gebiet der dreifachen Bindung. Sie muß also aus zwei Komponenten bestehen, die dreifache Bindung enthalten, so daß nur die beiden Formeln



in Frage kommen können. Nach der Lage und der Intensität der Linien ist zu schließen, daß die Nitrilform I sehr stark überwiegt; ihr Anteil dürfte 99% und mehr ausmachen⁷²).

Ganz allgemein gilt, daß im *Raman-Effekt* einer undissoziierten Säure und ihren Anionen verschiedene Frequenzen zukommen; man kann daher aus den Intensitäten auf den Dissoziationsgrad einer Säure schließen. Eine quantitative Ermittlung des Dissoziationsgrades aus dem *Raman-Effekt* wurde für HNO_3 durchgeführt⁷³). Die Werte zeigen denselben Gang wie die aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Dissoziationsgrade, aber verschiedene Absolutwerte.

^{68a)} Auch Additionsverbindungen vom Typus A_2BeX_2 , wobei A ein Dipolmolekül, X ein Halogenion bedeutet, haben ein sehr großes Dipolmoment.

⁶⁹⁾ *E. Wiberg* u. *H. Ramser*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1136 [1930].

⁷⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 202, 1, 22, 31, 37 [1931]; 213, 77, 89, 94 [1933].

⁷¹⁾ Naturwiss. 18, 895 [1930].

⁷²⁾ Das Vorherrschen der Nitrilform entspricht einer von *E. Wiberg*, Ztschr. physikal. Chem. (A) 143, 97 [1929], aufgestellten Regel, wonach die Protonen in einem Molekül vom Atom mit größerer zum Atom mit kleinerer Rumpfladung wandern, weil hier die elektrostatische Abstoßung kleiner ist.

⁷³⁾ Vgl. z. B. *R. Rao*, Amsterdamer Acad. Ber. 33, 632 [1930].

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß der *Raman-Effekt* auch Schlüsse auf die Bindungsart erlaubt. Nach einer Theorie von *G. Placzek*⁷⁴) ist die Intensität einer *Raman-Linie* abhängig von der Änderung der Polarisierbarkeit α des Moleküls mit dem Kernabstand r . Nun wird sich bei einer polaren Bindung α bei einer Variation von r nur wenig ändern, da ja von vornherein getrennte Ionen vorliegen. Bei einer Atombindung dagegen stehen die Bindungselektronen unter dem Einfluß mehrere Kerne; eine Änderung von r wird also α stark beeinflussen. Infolgedessen werden, wenn gewisse andere, von der Theorie angebbare Bedingungen erfüllt sind, die Intensitäten der *Raman-Linien* bei wenig polarer Bindung groß, bei stark polarer klein sein. Dieses Ergebnis ist von der Erfahrung in vielen Fällen bestätigt worden.

Man kann es nun auch benutzen, um über den Charakter der Bindung in strittigen Fällen Entscheidungen zu treffen. So fand z. B. *I. Hansen-Damaschun*⁷⁵), daß die Bindung innerhalb der Sauerstoffkomplexe SO_4^{2-} , ClO_4^- und NO_3^- der Atombindung nahesteht, während in Komplexen wie $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ zwischen dem Zinkion und den Ammoniakmolekülen im wesentlichen Ion-Dipolbindung, keine Atombindung vorliegt.

Auch die Änderung der Frequenzen beim Übergang von dem flüssigen in den gasförmigen Zustand hängt nach Ergebnissen von *H. Braune* und *G. Engelbrecht*⁷⁶) von der Bindungsart ab; die Unterschiede sind um so größer, je stärker polar die Bindung ist.

Neben den *Raman-Spektren* sind natürlich auch die ultravioletten Spektren weiter eingehend untersucht worden. So konnten z. B. *R. Suhrmann* und *F. Breyer*⁷⁷) aus der Änderung des Ultrarotspektrums ableiten, daß das Wasser unter dem Einfluß gelöster Ionen depolymerisiert wird. Ferner ließ sich so ein neuer Beweis für die Existenz von — vermutlich kurzlebigen — OH_3^+ -Ionen in Säurelösungen erbringen. Die Ultrarotabsorption in festen Hydraten wurde u. a. von *A. E. van Arkel* und *C. P. Fritzius*⁷⁸) untersucht und diskutiert. Auf weitere Untersuchungen dieses dem Chemiker schon etwas ferner liegenden Gebietes sei hier nicht eingegangen.

4. Magnetochemie. Über die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen ist kürzlich in dieser Zeitschrift⁷⁹) berichtet worden. Diesem Referat ist nur wenig hinzuzufügen. So sei auf einige Beispiele hingewiesen, aus denen sich ergibt, wie strittige Konstitutionsfragen durch magnetische Messungen entschieden werden können. Durch alkalische Oxydation von hydroxylamin-disulfosaurem Kalium entsteht eine violettblaue Lösung, aus der ein gelbes Salz isoliert werden kann, das wiederum in Wasser mit violettblauer Farbe löslich ist. Nach *Hantzschi* und *Semble*⁸⁰) kommt — im Gegensatz zu der Auffassung anderer Autoren — dem gelösten Salz die Konstitution $\text{O}=\text{N}=(\text{SO}_3\text{K})_2$, dem festen gelben Salz die doppelte Formel zu; es handelt sich also um NO_2 bzw. N_2O_4 , in dem ein bzw. zwei Sauerstoffatome durch SO_3K -Gruppen ersetzt sind. Diese Auffassung wird nach *R. W. Asmussen*⁸¹) durch die magnetische Messung bestätigt: Das feste Salz ist — wie N_2O_4

⁷⁴⁾ Leipz. Vorträge 1931, S. 71.

⁷⁵⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 22, 97 [1933].

⁷⁶⁾ Ebenda 19, 303 [1932].

⁷⁷⁾ Ebenda 20, 17 [1933]; 23, 193 [1933].

⁷⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 1035 [1931].

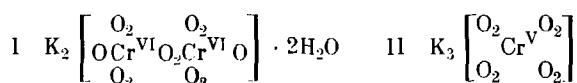
⁷⁹⁾ Vgl. *W. Klemm*, diese Ztschr. 44, 250 [1931].

⁸⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 28, 2744 [1895].

⁸¹⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 212, 317 [1933].

— diamagnetisch, die Lösung dagegen — wie NO_2 — paramagnetisch.

R. Schwarz und H. Giese⁸²⁾ haben kürzlich eine eingehende chemische Untersuchung der höheren Chrom-Sauerstoff-Verbindungen durchgeführt. Sie konnten zeigen, daß die sogen. blaue „Überchromsäure“, der nach Wiede die Formel HCrO_3 zukommen soll, in Wahrheit ein Peroxyd $\text{OCr}(\text{O}_2)_2$ ist. Für die blauen und roten Perchromate führte die chemische Untersuchung allein zu keinem endgültigen Ergebnis. Hier ließ sich aber durch die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität⁸³⁾ eine Entscheidung zwischen den nach dem chemischen Verhalten noch verbleibenden Möglichkeiten treffen: Die blauen Perchromate enthalten ebenso wie das blaue Peroxyd sechswertiges Chrom und sind gemäß Formel I Derivate des Bichromats. Die roten Perchromate dagegen enthalten gemäß der zuerst von



K. Gleu⁸⁴⁾ aufgestellten Formel II fünfwertiges Chrom.

Damit stehen diese Verbindungen in auffälligem Gegensatz zu den von H. Gleu⁸⁴⁾ eingehend untersuchten Permolybdate der Formel $\text{K}_2[\text{Mo}(\text{O}_2)_4]$ mit sechswertigem Molybdän. Das Fehlen der entsprechenden Verbindungen beim Chrom ist in Anbetracht der Unbeständigkeit aller Verbindungen mit sechswertigem Chrom nicht merkwürdig. Auffällig ist dagegen, daß in den roten Perchromaten die fünfwertige Stufe auftritt, die man sonst nur selten findet.

Wesentliche Fortschritte über die Struktur der Heuslerschen Legierungen sind von S. Valentiner und G. Becker⁸⁵⁾ und namentlich von O. Heusler⁸⁶⁾ gemacht worden. Danach sind diese Legierungen durch eine dreifache Überstruktur vom Typus Cu_2MnAl ausgezeichnet. Nach W. Gerlach könnte der wesentliche Grund für das Auftreten des Ferromagnetismus darin liegen, daß in ihnen dem Mangan eine besondere Gitteranordnung aufgezwungen wird; jedoch ist die Frage noch nicht endgültig geklärt.

Die größte Bedeutung wird den magnetischen Messungen in Zukunft für die Erforschung des metallischen Zustandes zukommen. Man kann bekanntlich bei den Metallen und vielen intermetallischen Verbindungen die Vorstellung zugrunde legen, daß Systeme aus einem sehr schwach paramagnetischen Elektronengas und positiven Ionen vorliegen. Da nun jedem Ion ein ganz bestimmtes magnetisches Moment zukommt, ist es durch magnetische Messungen möglich, festzustellen, welche positiven Ionen in einem Metall vorkommen. Dieses Problem wird z. Zt. von verschiedenen Seiten (E. Vogt, W. Klemm, Sadron u. a.) bearbeitet; abgesehen von Eiuzergebnissen läßt sich jedoch Abschließendes noch nicht sagen.

C. Allgemeine Ergebnisse.

1. Komplexverbindungen. Die von W. Biltz und Mitarb. durchgeföhrte systematische Untersuchung der Ammoniakate der ein- und zweiwertigen Halogenide sind von W. Klemm⁸⁷⁾ und Mitarb. auf die Trihalogenide ausgedehnt worden. Dabei zeigte sich

u. a., daß die Zahlen der in den stabilen Verbindungen angelagerten Ammoniakmoleküle ganz andere sind als bei den Dihalogeniden. Während hier die geraden Zahlen (2, 4, 6, 8) das Bild beherrschen, finden sich bei den Trihalogeniden vorzugsweise ungerade Zahlen; insbesondere herrschen die Pentammine vor. Eine Erklärung hierfür wird man erst geben können, wenn die Kristallstrukturen geklärt sein werden, wie überhaupt die Entwicklung weiterer allgemeiner Gesetzmäßigkeiten über Komplexverbindungen durch eine Erforschung der vermutlich ziemlich verwinkelten Strukturen sehr gefördert werden würde. Was bisher bekannt ist, betrifft nur besonders einfache Fälle und ist daher unzureichend.

Immer mehr bestätigt sich, daß es für die Bildung stabiler Komplexverbindungen nicht nur darauf ankommt, daß der Addend ein großes Dipolmoment besitzt und möglichst klein ist; der Dipol muß vielmehr möglichst unsymmetrisch liegen. So fehlen Dipolkomplexe mit Halogenkohlenwasserstoffen, obwohl diese bekanntlich meist Dipolmomente ähnlicher Größe besitzen wie H_2O , NH_3 oder die Alkohole, die alle gute Komplexbildner sind. Im Einklang damit fand E. Gruner⁸⁸⁾, daß nur diejenigen Flüssigkeiten von Tonen und Kaolinen absorbiert werden — und damit zu plastischen Massen führen —, die einen asymmetrischen Dipol enthalten. Auch für die Assoziation ist es von grösster Bedeutung, daß der Dipolmittelpunkt möglichst am Molekülrande, d. h. nicht abgeschirmt liegt⁸⁹⁾.

Ferner ist es für die Komplexbildung günstig, wenn das anzulagernde Moleköl stark polarisierbar ist. Als Beispiel seien Untersuchungen von R. Höltje⁹⁰⁾ über Phosphoniakate genannt. Phosphorwasserstoff besitzt ein sehr kleines Dipolmoment; dem entspricht es, daß er — ähnlich wie der Schwefelwasserstoff — nur mit den am besten zur Komplexbildung geeigneten Halogeniden (Al, Ti, Sn) Additionsverbindungen ergibt. Auffällig ist aber, daß — obwohl H_2S ein wesentlich grösseres Dipolmoment besitzt als PH_3 — die Phosphoniakate durchweg beständiger sind als die Thiohydrate. Dies wird jedoch verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Polarisierbarkeit des Phosphorwasserstoffs viel größer ist als die des Schwefelwasserstoffs. Ähnliche Einflüsse der Polarisierebarkeit zeigen sich auch bei den von A. Simon und H. Kimmerle⁹¹⁾ untersuchten Komplexverbindungen der Lithiumhalogenide mit Athyl- und Propylamin.

Zur Erklärung der Stabilität der Komplexverbindungen bewährte sich der von W. Biltz und H. G. Grimm benutzte Ansatz, daß die beobachtete Bildungswärme die Differenz aus der für die Aufweitung des Gitters aufzuwendenden und der bei der Einlagerung der Dipolmoleküle gewonnenen Arbeit darstellt. Dieser Ansatz konnte noch in einigen Punkten verfeinert werden. So diskutierten W. Klemm, E. Clausen u. H. Jacobi⁹²⁾, warum die Stabilität der Monamine der Aluminiumhalogenide⁹³⁾ vom Chlorid zum Jodid fällt. Der Grund wurde darin gesehen, daß beim Chlorid die Halogenionen weniger stark beiseite geschoben werden müssen als beim Jodid. Damit läßt sich jedoch noch nicht erklären, warum bei grösseren Dipolmolekülen die Stabilität auch der Monoadditionsverbindungen „normal“ ist, d. h. vom

⁸²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 871 [1932]; **66**, 310 [1933].

⁸³⁾ B. Th. Tjabbes, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **210**, 385 [1933]. W. Klemm u. H. Werth, ebenda **216**, 127 [1933].

⁸⁴⁾ Ebenda **204**, 67 [1932].

⁸⁵⁾ Ztschr. Physik **83**, 371 [1933].

⁸⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **39**, 45 [1933].

⁸⁷⁾ Eine Zusammenfassung findet man Ztschr. anorgan. allg. Chem. **207**, 191 [1932].

⁸⁸⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **215**, 1 [1933].

⁸⁹⁾ Vgl. dazu z. B. W. Fischer, Ztschr. physikal. Chem. (A) **163**, 257 [1933].

⁹⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. **190**, 241 [1930]; **197**, 93 [1931]; **209**, 241 [1932].

⁹¹⁾ Ebenda **202**, 385 [1932].

⁹²⁾ Ebenda **200**, 376 [1931].

⁹³⁾ Ebenso wie bei den Halogeniden der Nebengruppe, wo es durch Polarisationseffekte zu erklären ist.

Chlorid zum Jodid zunimmt⁹⁴⁾). W. Hieber und E. Levy⁹⁵⁾ behandeln das Problem etwa folgendermaßen: man hat zu unterscheiden zwischen der Anlagerung a) eines sehr kleinen Moleküls (wie Ammoniak) und b) eines großen oder mehrerer kleiner Moleküle. Im Fall a) sind bei der Weitung des Gitters die Polarisationseinflüsse zu überwinden, die vom Chlorid zum Jodid sehr stark anwachsen; also wird die Bildungswärme der Komplexe in dieser Richtung abnehmen. Bei dem Einbau eines größeren Dipolmoleküls oder mehrerer kleinerer Moleküle dagegen (Fall b) ist der entscheidende Faktor die weitere Dehnung des Gitters; der hierfür erforderliche Aufwand wächst immer vom Chlorid zum Jodid.

Obwohl man diesen Überlegungen grundsätzlich zustimmen muß, so ist doch davor zu warnen, die Tragfähigkeit des ganzen Ansatzes zu überschätzen. Es handelt sich ja bei den Bildungswärmern um Differenzen sehr großer Zahlen, und man kann daher nicht verlangen, daß ein so einfacher Ansatz alle Feinheiten wiedergeben kann.

Viel untersucht worden sind Polyhalogenide und Polysulfide⁹⁶⁾). Bei den letzteren tritt überall die theoretisch vorherzusagende⁹⁷⁾ Zunahme der Beständigkeit in den Vertikalen des Periodischen Systems und die Abnahme in den Horizontalen deutlich in Erscheinung. Cäsium bildet sehr viele, sehr beständige wasserfreie Polysulfide, Lithium nur Li_2S_2 . Beim Barium lassen sich wasserfreie Polysulfide (BaS_2 und BaS_3) noch durch thermische Analyse nachweisen. Calcium bildet keine wasserfreien Polysulfide mehr. In der dritten Gruppe sind Polysulfide der Formel Me_2S_4 , also nur noch mit sehr geringem Schwefelüberschuß, nur beim Lanthan und Cer bekannt; beim Yttrium und den Lanthaniden mit kleinerem Ionenradius sind sie noch nicht dargestellt⁹⁸⁾).

2. Übergänge zwischen den Bindungsarten^{99a)}). Diese Frage ist im letzten Bericht so ausführlich behandelt worden, daß hier einige Bemerkungen genügen.

Die Erscheinungen, die mit dem Übergang vom Ionengitter in das Molekülgitter — womit bekanntlich kein prinzipieller Wechsel der Bindungsart verbunden ist! — zusammenhängen, haben immer wieder zu neuen Untersuchungen angeregt. Besonders W. Fischer⁹⁹⁾ hat sich dieser Frage angenommen und Dampfdrucke bzw. Verdampfungswärmern, Schmelzwärmern, Molekülgroßen im Gas und Ähnliches bestimmt. Es ergab sich, daß mit dem genannten Übergang eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen verbunden sein kann, so daß es nicht möglich ist, gewissermaßen einen „Modellstoff“ für ein typisches Übergangsglied aufzustellen. Allgemein läßt sich sagen, daß der Siede- bzw. der Sublimationspunkt (T_{sd} , bzw. T_{sb}), die Verdampfungswärme (λ), der Schmelzpunkt (T_F) und die Sublimationswärme (σ) alle beim Übergang von den Ionen- zu den Moleküllaggregaten abfallen, jedoch nicht gleichmäßig. Sie hinken vielmehr in der angegebenen Reihenfolge einander nach. So sind z. B. beim AlCl_3 T_{sd} und λ schon sehr stark, T_F weniger, σ fast garnicht gefallen. Der Trouton-Koeffizient λ/T_{sd} ist also normal, der

⁹⁴⁾ Vgl. z. B. die Phosphoniakate und zahlreiche andere, von W. Hieber u. E. Levy zusammengestellte Beispiele.

⁹⁵⁾ W. Hieber u. E. Levy, Ztschr. Elektrochem. 39, 26 [1933].

⁹⁶⁾ T. G. Pearson u. P. L. Robinson, Journ. chem. Soc. London 1931, S. 413, 693.

⁹⁷⁾ Vgl. W. Blitz, Naturwiss. 13, 500 [1925].

⁹⁸⁾ Beim Samarium fanden W. Klemm u. J. Rockstroh, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 253 [1927], Andeutungen für die Existenz eines höheren Sulfide.

^{99a)} Vgl. dazu auch H. G. Grimm, diese Ztschr. 47, 53 [1934].

⁹⁹⁾ Vgl. z. B. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 321 [1933].

Le Chatelier-de Forcrand-Koeffizient (σ/T_{sb}) dagegen abnorm groß. Beim BeCl_2 ist T_{sd} besonders stark gefallen, die anderen Größen noch nicht; beide Koeffizienten sind also groß.

Doppelmoleküle im Dampfzustand finden sich nach W. Fischer¹⁰⁰⁾ weder bei den typischen Ionen- noch bei den ausgesprochenen Moleküllaggregaten, sondern nur bei den Übergangsgliedern.

Es hat sich immer mehr herausgestellt, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, in Grenzfällen zwischen Ionen- und Atombindungen streng zu unterscheiden. Dagegen hat man sich vielfach bemüht, die Abweichung von der idealen Ionen- bzw. Atombindung quantitativ zu bestimmen.

Das kann auf sehr verschiedene Weise, durch die Refraktion, Lichtabsorption, durch Vergleich der Gitterabstände und Gittertypen u. v. a. geschehen. Neuerdings wurde auch der Raman-Effekt hierfür herangezogen, wie bereits S. 101 geschildert ist. W. Klemm¹⁰¹⁾ benutzt für diese Zwecke den „Gitterenergiequotienten“ $U_{\text{exp}}/U_{\text{norm}}$; dabei bedeutet U_{exp} die experimentell bestimmte Gitterenergie, U_{norm} die Energie eines Gitters aus edelgasähnlichen Ionen gleicher Größe. So erkennt man z. B. für die Silberhalogenide die zunehmende Abweichung vom idealen Ionenzustand mit steigendem Atomgewicht des Anions sehr schön aus dem Verlauf der Gitterenergiequotienten:

AgF	AgCl	AgBr	AgJ
1,05	1,15	1,19	1,24

Umgekehrt kann man nach L. Pauling¹⁰²⁾ die Abweichung von der idealen Atombildung, d. h. den Ionencharakter, folgendermaßen bestimmen. Man vergleicht die Bildungswärme der Bindung AB aus den Atomen mit dem aus der Gleichung $AB = \frac{1}{2}(\text{AA}^+ + \text{BB})$ sich ergebenden Werte. Bei stark polaren Bindungen ergibt sich dann eine große Differenz Δ , bei schwach polaren eine kleine. Bei Wasserstoffbindungen steht Δ in engem Zusammenhang mit dem gemessenen Dipolmoment.

Bei der Abweichung von der idealen Ionenbindung spielt die Ionisierungsspannung des Metalls eine entscheidende Rolle; je größer sie ist, desto stärker ist auch die Wirkung des positiven Ions auf die Elektronenhülle des Anions; die Polarisationseffekte sind also bei den Verbindungen der Edelmetalle am größten.

Der dominierende Einfluß der Ionisierungsspannung ergibt sich auch aus Abb. 4¹⁰³⁾, die zeigt, daß die Bildungswärmern der Verbindungen den Ionisierungsspannungen weitgehend antibat verlaufen¹⁰⁴⁾.

Sehr gefördert wurde in der Berichtszeit die Erforschung des Überganges zwischen salzartigen und metallischen Verbindungen¹⁰⁵⁾. Sehr wertvolle Beiträge zu diesem Thema verdankt man E. Zintl und Mitarb. So konnte gezeigt werden¹⁰⁶⁾, daß die ein bis vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente mit Natrium in wasserfreiem Ammoniak salzartige Verbindungen vom Typus der Polysulfide

¹⁰⁰⁾ Ztschr. anorgan. allg. Chem. 213, 97 [1933].

¹⁰¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 1 [1931].

¹⁰²⁾ Mitgeteilt bei H. S. Smallwood, ebenda (B) 19, 242 [1932].

¹⁰³⁾ Nach W. Klemm u. H. Jacobi, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 207, 183 [1932].

¹⁰⁴⁾ Weitere Angaben über thermochemische Untersuchungen findet man in dem Referat von W. A. Roth, diese Ztschr. 45, 763 [1932].

¹⁰⁵⁾ Daß man hier magnetische Untersuchungen als wertvolle Hilfsmittel benutzen kann, ist bereits in einem früheren Bericht (diese Ztschr. 44, 256 [1931]) hervorgehoben worden.

¹⁰⁶⁾ Vgl. z. B. E. Zintl u. H. Kaiser, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 211, 113 [1933].

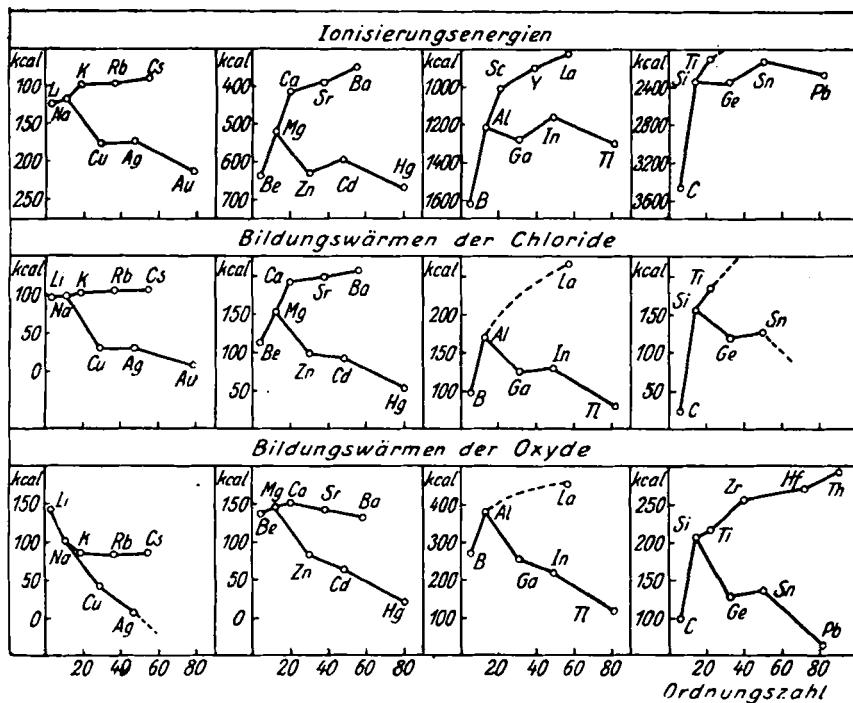


Abb. 4.

bilden; Elemente, die fünf bis sieben Stellen vor den Edelgasen stehen, liefern unter den gleichen Bedingungen intermetallische Phasen mit Koordinationsgittern. Aus den ammoniakalischen Lösungen kann man feste, salzartige Ammoniakate wie z. B. $[Na(NH_3)_x]_4[Pb(Pb)_8]$ gewinnen. Die an sich als Salz nicht beständige Verbindung Na_4Pb ist hier in doppelter Weise durch Komplexbildung stabilisiert, sowohl durch Anlagerung von Ammoniak an das Kation als auch von Blei an das Anion. Entzieht man das Ammoniak, so entsteht eine Legierung, in der im Gitter abgeschlossene Anionenkomplexe nicht mehr zu erkennen sind.

Das Auftreten gewisser Gittertypen ($NaCl$, ZnS , CaF_2), die für Salze charakteristisch sind, scheint ebenfalls auf solche Verbindungen beschränkt zu sein, die ein Element enthalten, das ein bis vier Stellen vor den Edelgasen steht. Bei echten Legierungen finden sich diese Typen nicht. E. Zintl und E. Husemann¹⁰⁷⁾ glauben daher, daß man im Gittertypus ein Kriterium für die Bindungsart bei derartigen Übergangsreihen besitzt.

Ein Kriterium für die stöchiometrische Zusammensetzung von Metalllegierungen kann man in einer Regel von Hume-Rothery sehen, wonach für gewisse Gittertypen der Quotient aus der Zahl der Valenzelektronen und der Zahl der Atome konstant ist. E. Zintl und G. Brauer¹⁰⁸⁾ konnten zeigen, daß diese Regel bei vielen Legierungen unedler Metalle mit raumzentriertem Gitter nicht zutrifft. Daß die Zusammensetzung dieser Legierungen den Valenzregeln der Salzchemie ebenfalls nicht entspricht, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß sich nach Zintl und Mitarbeitern¹⁰⁹⁾ in Natriumlegierungen eine starke Veränderlichkeit des Natriumatomradius zeigt; die Werte sind bis zu 30% kleiner als im Natriummétall. Das gleiche fanden bereits früher bei ausgedehnten volumenchemischen Untersuchungen W. Biltz und F. Weibke¹¹⁰⁾

¹⁰⁷⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 21, 138 [1933].

¹⁰⁸⁾ Ebenda (B) 20, 245 [1933].

¹⁰⁹⁾ Vgl. Anm. ¹⁰⁸⁾ sowie E. Zintl u. S. Neumayr, Ztschr. physikal. Chem. (B) 20, 272 [1933].

¹¹⁰⁾ Vgl. Diss. F. Weibke, Hannover [1930].

bei fast allen Legierungen unedler Metalle. Durchweg tritt bei der Verbindungsbildung eine sehr starke Volumenkontraktion ein, das Elektronengas wird also komprimiert.

Sehr interessante Übergänge zwischen den Bindungsarten finden sich bei den Carbiden, Boriden, Nitriden usw., über deren Strukturen unter anderem von M. v. Stackelberg wichtige Untersuchungen vorliegen. Zusammenfassende Berichte gaben G. Hägg¹¹¹⁾ und M. v. Stackelberg¹¹²⁾.

3. Aufbau der Atomkerne. Man kann einen Bericht über die Fortschritte der anorganischen Chemie nicht abschließen, ohne die außerordentlich bedeutsamen Fortschritte auf dem Gebiet der Atomkerne wenigstens in Stichworten anzudeuten. v. Hevesy konnte feststellen, daß zu den bisher bekannten radioaktiven Elementen mit niedriger Ordnungszahl ein weiteres kommt, das Samarium. Der Experimentierkunst Sterns verdankt man erste experimentelle Angaben über Kernmomente; auffälligerweise beträgt das Moment des Wasserstoffkerns nicht ein

Magneton, sondern mindestens zwei. Außerordentliche Fortschritte hat die Isotopenforschung gemacht. Es ist erstmalig gelungen, Isotopengemische durch Effusion wirklich vollständig zu trennen (Hertz); außerdem hat man ein schweres Isotop des Wasserstoffs nicht nur gefunden, sondern auch abgetrennt, worüber K. Bonhoeffer kürzlich in dieser Zeitschrift¹¹³⁾ berichtet hat. Die Auswirkung dieser Entdeckung ist noch gar nicht abzusehen.

A to m u m w a n d l u n g e n („Zertrümmerungen“) konnte man bisher nur mit α -Strahlen durchführen; man kann jetzt auch Protonenstrahlen so stark beschleunigen, daß sie für diese Zwecke verwendet werden können (Cockcroft und Walton¹¹⁴⁾, Brasch und Lange¹¹⁵⁾.

Die bedeutsamste Entdeckung ist aber die Feststellung neuer Kernbestandteile, des Neutrons und des positiven Elektrons, wodurch die Anschauungen über den Aufbau der Kerne vollkommen neue Grundlagen erhalten. Die experimentellen Ergebnisse sind hier ebenso bewunderwert wie die Kühnheit der Schlüsse, die von Seiten der theoretischen Physik aus diesen Versuchen abgeleitet werden¹¹⁶⁾. Die Kernphysik befindet sich z. Z. in einer ebenso stürmischen Aufwärtsentwicklung wie die Physik der Elektronenhüllen um 1920.

Überblickt man die Gesamtentwicklung der anorganischen Chemie in den letzten Jahren, so muß man anerkennen, daß es auf allen Gebieten in erfreulicher Weise vorwärtsgeht, und daß mit Erfolg nicht nur alte Probleme bearbeitet, sondern auch neue Gebiete in Angriff genommen worden sind. Mit besonderer Freude kann man feststellen, daß die deutsche Forschung an diesen Fortschritten in hervorragendem Maße beteiligt ist. [A. 5.]

¹¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. (B) 6, 221 [1929]; 12, 33 [1931].
¹¹²⁾ Ztschr. Elektrochem. 37, 542 [1931].

¹¹³⁾ Diese Ztschr. 46, 776 [1933].

¹¹⁴⁾ Vgl. E. Rutherford, ebenda 45, 496 [1932]. E. Lange, ebenda 45, 551 [1932].

¹¹⁵⁾ Ebenda 45, 653 [1932].

¹¹⁶⁾ Vgl. das Referat von W. Heisenberg, ebenda 46, 799 [1933].