

Ausgangspunkt werden für die heute fast jedem Laien in den Grundzügen bekannte Hydrierung der Kohle<sup>2)</sup>). Aber auch um dieses Verfahren durchzuwickeln, waren lange Jahre systematischer Arbeit notwendig. Eine der Schwierigkeiten, die bei der Herstellung von Benzin auf synthetischem Wege aus höher-siedenden Kohlenwasserstoffen zu erwarten war, bestand darin, daß alle Ausgangsstoffe der katalytischen Druckhydrierung den gefürchteten Katalysatorenfeind Schwefel enthalten. Überraschenderweise zeigte es sich, daß gerade durch Verwendung von Schwefelverbindungen angriffsfeste Katalysatoren hergestellt werden können. Auch die Lösung der Werkstofffrage für die Hochdruck-apparatur machte wieder besonders große Schwierigkeiten, da während des Betriebes feste Massen in die Hochdrucköfen eingeführt und daraus entfernt werden müssen. Allmählich gelang es aber auch, aller dieser Schwierigkeiten Herr zu werden und die großen Anlagen zu schaffen, auf die Deutschland heute stolz ist. Das Verfahren der Kohlehydrierung hat aber die Brücke geschlagen von der Kohle zur Erdöl-industrie<sup>3)</sup>). Denn in ähnlicher Weise wie an Kohle kann man danach auch an die hochsiedenden Bestandteile des Erdöls Wasserstoff anlagern und dadurch zu einer größeren Ausbeute von leichtsiedenden Produkten gelangen. Gerade diese Ergebnisse haben in aller Welt in steigendem Maße das Gefühl erweckt, daß wir verpflichtet sind, die Schätze, die die Erde uns bietet, aufs sparsamste zu verbrauchen.

<sup>2)</sup> Vgl. *Bosch*, „Probleme großtechnischer Hydrierungsver-fahren“, Chem. Fabrik 7, 1 [1934].

<sup>3)</sup> Vgl. *Krauch* u. *Pier*, „Kohleveredelung und katalytische Druckhydrierung“, diese Ztschr. 44, 953 [1931].

Über diese beiden überragenden Leistungen hin-aus, Ammoniaksynthese und Hydrierungstechnik, hat *Bosch*, seit er im Jahre 1925 zum Vorsitzenden des Vorstandes der durch den Zusammenschluß der deutschen Teerfarbenfabriken entstandenen I. G. Farben-industrie berufen wurde, alle großen Arbeitsgebiete seiner Werke durch seine Initiative wissenschaftlich be-fruchtet.

Aber hierüber hinaus schulden deutsche Wissen-schaft und Technik *Bosch* Dank dafür, daß er unermüd-lich sich immer wieder einsetzt für die Bedeutung wissenschaftlicher Arbeit auf allen Lebens-gebieten. Deutschland soll seine großen wissenschaft-lichen Traditionen erhalten und pflegen, um unserem Vaterland auch künftig den hohen Rang zu sichern, den es im Wettbewerb mit allen Kulturvöl- kern einnimmt und der eine der ersten Voraussetzungen für sein wirtschaftliches Gedeihen bleiben wird.

Die deutsche chemische Industrie war von jeher ein Nährboden für das Heranwachsen von Führernaturen. Diese Industrie ist ihrerseits aus dem Nährboden der reinen Wissenschaft hervorgegangen, wie zur Genüge aus den Einzelheiten der Geschichte unserer chemischen Fabriken ersichtlich ist. Daher die Symbiose von Wissen-schaft und Technik, welche Deutschlands Volkswirtschaft großgemacht hat. *Carl Boschs* Lebenswerk liefert hierfür ein schlagendes Beispiel. Männer seiner Art, bei denen angeborener technischer Wagemut und geschäftlicher Scharfblick sich mit tiefer wissenschaftlicher Bildung und persönlichem Hochstand vereinigen, sie braucht Deutschland mehr denn je als Führer seiner Industrie.

[A. 103.]

## Die energetischen Verhältnisse im Periodischen System der chemischen Verbindungen vom Typ $A_m B_n$ <sup>1)</sup>.

### (5. Veröffentlichung über Atombau und Systematik chemischer Verbindungen.)

Von Prof. Dr. H. G. GRIMM,

(Eingeg. 4. Juli 1934.)

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

#### Einleitung.

In einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> über das Periodische System der Verbindungen (abgekürzt: P. S. d. V.) war fest-gestellt worden, daß ein enger Zusammenhang zwischen der Bindungsart einer Verbindung  $A_m B_n$ , der Stellung dieser Verbindung im P. S. d. V. und den Elektronen-verteilungszahlen beider Verbindungspartner besteht. Um diesen Zusammenhang tiefer zu verstehen, sollen im folgenden die energetischen Verhältnisse bei der Ver-bindungsbildung genauer betrachtet werden. Diese Auf-gabe wird dadurch erleichtert, daß eine Reihe von Einzelfragen bereits früher von verschiedenen Seiten be-handelt worden ist. Es handelt sich hierbei namentlich

<sup>1)</sup> Die Arbeit deckt sich zum Teil mit einem erstmalig am 25. 1. 34 vor der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg gehaltenen Vortrag. Vgl. auch den demnächst er-scheinenden Bericht über den internationalen Chemiekongreß, Madrid 1934, und den Bericht über die Tagung der Bunsen-gesellschaft, diese Ztschr. 47, 503 [1934]. Sie schließt sich eng an die erste Arbeit über das Periodische System der Verbin-dungen  $A_m B_n$  (diese Ztschr. 47, 53 [1934]) an; dementsprechend sind die Tabellen und Abbildungen in den beiden Arbeiten durchnummeriert.

<sup>2)</sup> H. G. Grimm, diese Ztschr. 47, 53 [1934], im folgenden als „1“ zitiert.

um die Arbeiten von *Kossel*<sup>3)</sup>, *Born* und *Landé*<sup>4)</sup>, *Born*<sup>5)</sup>, *Haber*<sup>6)</sup>, *Fajans*<sup>7)</sup> über die energetischen Verhältnisse bei der Bildung von Salzen, von *v. Weinberg*<sup>8)</sup>, *Fajans*<sup>9)</sup>, *Grimm* und *Wolff*<sup>10)</sup> über die Spaltungsarbeit von Atom-bindungen, von *Fajans* und Mitarbeitern<sup>11)</sup> über die De-formation von Ionen, von *Grimm* und *Sommerfeld*<sup>12)</sup> über diamantartige Stoffe und über einen Vergleich der ener-

<sup>3)</sup> *W. Kossel*, Ann. Physik 49, 229 [1916]. Ztschr. Physik 1, 395 [1920].

<sup>4)</sup> *M. Born* u. *A. Landé*, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1918, 1048. Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 20, 210 [1918].

<sup>5)</sup> *M. Born*, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 21, 13, 679 [1919]. Vgl. auch *M. Born*, Atomtheorie des festen Zustandes, Leipzig 1923.

<sup>6)</sup> *F. Haber*, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 21, 750 [1919].

<sup>7)</sup> *K. Fajans*, ebenda 21, 539, 549, 709, 714 [1919].

<sup>8)</sup> *A. v. Weinberg*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 52, 1501 [1919]; 53, 1347, 1519 [1920]; 56, 463 [1923].

<sup>9)</sup> *K. Fajans*, ebenda 53, 643 [1920]; 55, 2826 [1922]. Ztschr. physikal. Chem. 99, 395 [1921].

<sup>10)</sup> *H. G. Grimm* u. *H. Wolff*, Handbuch d. Physik 24, 536, Berlin 1927; 2. Aufl. 24, 1003 [1933].

<sup>11)</sup> *K. Fajans*, Naturwiss. 11, 165 [1923]. Ztschr. Krystallogr. Mineral. 61, 18 [1925]; 66, 321 [1928]. *K. Fajans* u. *G. Joos*, Ztschr. Physik 23, 1 [1924].

<sup>12)</sup> *H. G. Grimm* u. *A. Sommerfeld*, Ztschr. Physik 36, 36 [1926].

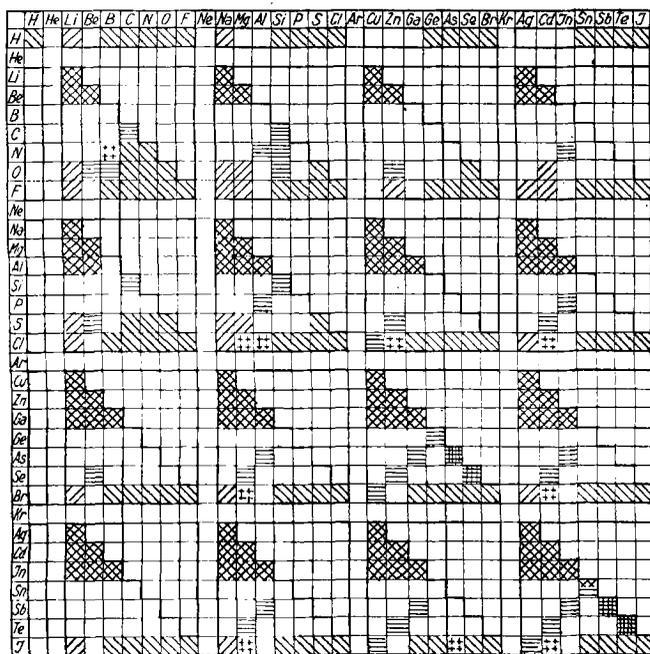
getischen Verhältnisse bei (Cl<sub>2</sub>) und [KCl], von *Grimm* und *Herzfeld*<sup>13)</sup> über die chemische Valenz als Energiefrage. Über die energetischen Verhältnisse bei der Metallbildung scheint einschlägige Literatur nicht vorzuliegen.

**I. Die energetischen Verhältnisse im P. S. d. V.**

**1. Vereinfachungen am P. S. d. V.**

Um die Ergebnisse dieser Arbeiten und einige neue Überlegungen auf das P. S. d. V. bequem anwenden zu können, nehmen wir zunächst an der großen Tabelle des P. S. d. V.<sup>14)</sup> einige Vereinfachungen vor, durch welche die Tatsachen, die hier zur Diskussion stehen, schärfer hervortreten. Hierzu werden in Tabelle 8 a statt sämtlicher 92 Elemente nur diejenigen aufgetragen, die 1—7 Stellen vor einem Edelgas stehen. Man erhält eine Tabelle, die aus 36 Teiltabellen<sup>15)</sup> besteht, von denen die 25 Kombinationen der 2. bis 6. Periode untereinander Quadrate darstellen. Tabelle 8 b stellt eine gleich-

Tabelle 8 a.



berechtigte Ergänzung von Tabelle 8 a dar, indem hier die Elemente, die 1—4 Stellen vor einem Edelgas stehen, kombiniert sind mit denen, die 1—3 Stellen nach einem Edelgas stehen. Tabellen 8 a und 8 b unterscheiden sich somit nur dadurch, daß die Elemente der Tabelle 8 a

Cu Zn Ga  
Ag Cd In  
Au Hg Tl

in Tabelle 8 b ersetzt sind durch

K Ca Sc  
Rb Sr Y  
Cs Ba La

während die Elemente H bis Ne, Na bis Ar, Ge bis Kr, Sn bis X stehen bleiben. Da auch innerhalb dieser verkürzten Tabellen alle Verbindungen doppelt auftreten müßten, wurden jeweils nur die linken Hälften der qua-

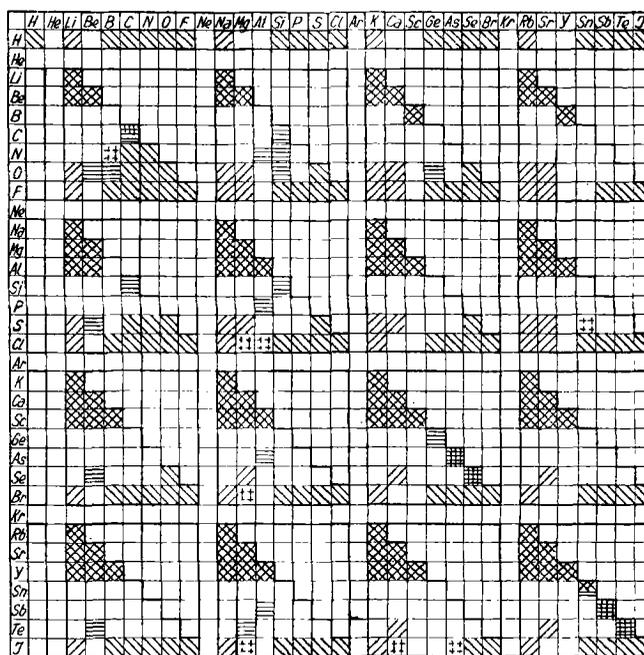
<sup>13)</sup> H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Ztschr. Physik 19, 141 [1923]. Diese Ztschr. 37, 249 [1924].

<sup>14)</sup> I, Tab. 2.

<sup>15)</sup> In Tab. 8 a und 8 b wurden die Elemente der 6. Periode weggelassen, weil über ihre Verbindungen nur wenig bekannt ist; diese beiden Tabellen bestehen daher nur aus 25 Teiltabellen.

dratischen Teiltabellen ausgefüllt; in dieser Anordnung treten dann nur noch die auf den Diagonalen der Teiltabellen liegenden Kombinationen doppelt auf. Tabellen 8 a und 8 b stellen somit das P. S. d. V. ohne die Übergangselemente und ohne die seltenen Erden dar.

Tabelle 8 b.

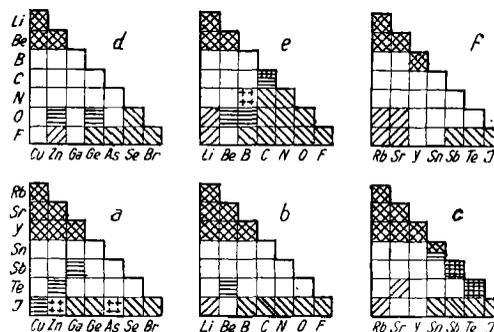


/// Salze  
Atemmoleküle  
Diamantart. St.  
Schichtengitter  
Halbmetalle  
Metalle

Zeichenerklärung zu Tab. 8 a und b, Tab. 9 a bis f.

Die beiden Tabellen lassen nun ohne weiteres erkennen, daß neben den Elektronenverteilungszahlen auch die sogenannten Deformationsverhältnisse eine Rolle spielen, die in den Regeln von *Fajans* und *Joos*<sup>16)</sup> zusammengefaßt sind. In den einzelnen Teiltabellen zeigt sich nämlich eine schon früher festgestellte<sup>17)</sup> Verschiebung der Grenzen zwischen Stoffen verschiedener Bindungspartner. Man sieht dies besonders, wenn man einige Extremfälle betrachtet, wie sie in Tabelle 9

Tabelle 9.



zusammengestellt sind. In Tabelle 9 a sind die am stärksten deformierenden kleinen „Kationen“ mit 18 Außenelektronen (A.-El.) Cu, Zn, Ga kombiniert mit den stärksten deformierbaren großen „Anionen“ Sn, Sb, Te, J, und man sieht, daß keine dieser Verbindungen im Zustand der Ionenverbindungen auftritt, sondern daß in allen Fällen die Deformation des Anions zum diamantartigen Stoff bzw. zum Atommolekül führt. In dieser Tabelle

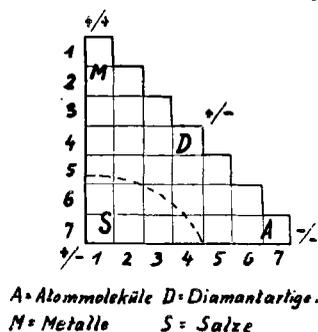
<sup>16)</sup> K. Fajans u. G. Joos, Ztschr. Physik 23, 1 [1924].

<sup>17)</sup> H. G. Grimm u. H. Wolff, Sommerfeld - Festschrift, Leipzig 1928, S. 173 ff. H. G. Grimm, Naturwiss. 17, 537 [1929]; 18, 884 [1930].

ist daher der Bereich der Stoffe mit Atombindung, d. h. der Atommoleküle (0a, 3z)<sup>18)</sup> der Stoffe mit Schichten- gittern (2a, 1z bzw. 2i, 1z), der diamantartigen Stoffe (3a, 0z) besonders groß, der der Salze besonders klein, nämlich Null. Geht man in Tabelle 9 b zu den Verbindungen der zwar sehr kleinen aber offenbar weniger stark deformierenden Kationen mit zwei A.-El. der 2. Periode über, dann sieht man ein Salz, das LiJ auftauchen. Der Bereich der Salze ist dann in den Tabellen 9 c, 9 d, 9 e schon größer geworden, bis er in 9 f besonders umfangreich ist, denn in dieser Tabelle sind große, wenig deformierende Kationen der 5. Periode<sup>19)</sup> mit 8 A.-El. kombiniert mit den kleinen weniger stark deformierbaren Anionen der 2. Periode. In der schon erwähnten Tabelle 9 e sind die kleinsten „Kationen“ mit den kleinsten „Anionen“, in der Tabelle 9 c die größten Kationen mit den größten Anionen kombiniert. Bei diesen Tabellen liegen die Grenzen, den Deformationsregeln entsprechend, zwischen den Extremfällen der Tabellen 9 a bzw. 9 b und 9 f.

## 2. Das „Dreieckschema“ des P. S. d. V.

Die bisherigen Ergebnisse über das P. S. d. V. lassen sich nach dem Gesagten, wenn man zunächst alle Komplikationen beiseite läßt, die durch das Auftreten der Übergangselemente, der seltenen Erden, der verschiedenen Valenzstufen (vgl. hierzu Abschn. II, 1) usw. entstehen, in das allgemeine Schema der Abb. 3 zusammendrängen.



A = Atommoleküle D = Diamantartige Stoffe  
M = Metalle S = Salze

Abb. 3.

Aus diesem Schema ist folgendes zu ersehen: In allen bekannten Fällen liegen bei den Kombinationen von Atomen mit 1 bis 3 Valenzelektronen Metalle (M) vor, bei den meisten Kombinationen von Atomen mit 5 (4) bis 7 Valenzelektronen Atommoleküle (A). In den Fällen, in denen in  $A_m B_n$  die Summe der Valenzelektronen von A und B gleich  $8n$  ist, liegen im allgemeinen diamantartige Stoffe oder Salze, in einzelnen Fällen, z. B. bei  $CO_2$ ,  $CCl_4$ ,  $PCl_5$ ,  $SO_2$ , auch Atommoleküle vor. Der wirkliche Bereich der verschiedenen Stoffklassen S, M, A und D hängt jedoch ganz von der Periodenziffer und damit von der Größe, Wertigkeit und den Deformationseigenschaften beider Partner ab und verschiebt sich von Dreieck zu Dreieck in Tabelle 8 und 9. So wurde bereits gezeigt, daß der im Schema punktiert gezeichnete Bereich der Salze im Extremfall ganz verschwindet. So ist fernerhin festzustellen, daß der Bereich der Metalle mit wachsender Periodenziffer von A und B sich vergrößert und in den Bereich der D- und A-Verbindungen übergreift (z. B. System Bi—Te). Umgekehrt greifen bei niedriger Periodenziffer von A und B die Atommoleküle nicht nur in den Bereich der Salze ( $BF_3$ ), sondern auch in den der D-Stoffe über (z. B.  $CO_2$ ).

## 3. Die energetischen Verhältnisse<sup>19a)</sup>.

Die in dem Schema der Figur zusammengedrückten Tatsachen über die Verbindungen vom Typ  $A_m B_n$  führen

<sup>18)</sup> Erklärung dieser Symbole siehe bei Tab. 15.

<sup>19)</sup> Die Elemente der 6. Periode wurden auch hier nicht benutzt, weil das Halogen 85 noch unbekannt ist und weil auch über die Verbindungen des Poloniums nur sehr wenig Material vorliegt.

<sup>19a)</sup> Herrn Dr. H. Wolff danke ich bestens für die Ausführung der Berechnungen.

nun ohne weiteres zu der Frage, warum die einzelnen Stoffklassen gerade in der festgestellten Weise mit den Elektronenzahlen zusammenhängen und dementsprechend ganz bestimmte, sich immer wiederholende Plätze im P. S. d. V. einnehmen, und warum nicht z. B. auch Stoffe wie die Halogene oder die Metalle als Salze und umgekehrt auftreten können. Wenn man dieser Frage ge-

Tabelle 10.

Übergang	Im folgenden behandelt unter
1. Atommolekül — Ionenverbindung	A
2. Ionenverbindung — Atommolekül	
3. Ionenverbindung — D-Stoff*)	
4. D-Stoff — Ionenverbindung	B
5. D-Stoff — Atommolekül	
6. Atommolekül — D-Stoff	C
7. Metall — Ionenverbindung	
8. Ionenverbindung — Metall	D
9. Metall — Atommolekül	
10. Atommolekül — Metall	E
11. Metall — D-Stoff	
12. D-Stoff — Metall	F

\*) D-Stoff = Stoff mit diamantartiger Bindung.

recht werden will, muß man die in Tabelle 10 zusammengestellten zwölf Fälle der Übergänge zwischen den vier wichtigsten Verbindungsklassen<sup>20)</sup> (1. Tabelle 1) diskutieren und, wenn möglich, den Beweis führen, daß der uns tatsächlich bekannte Bindungszustand der Verbindungen der Zustand mit dem kleinsten Inhalt an freier Energie ist. Da dieser Nachweis infolge des Fehlens der nötigen thermodynamischen Daten nicht möglich ist, begnügen wir uns zunächst mit der Feststellung, ob der in der Tabelle und in den Beispielen aufgeführte Vorgang exotherm verläuft oder nicht. Die dazu nötige Kenntnis der Differenz der Energieinhalte existierender und hypothetischer Verbindungen gewinnen wir unter Benutzung verschiedener Kreisprozesse, insbesondere des Born-Haberschen, durch geeignete Schätzungen bzw. Berechnungen der Bildungswärmen der fraglichen Verbindungen aus gasförmigen Atomen<sup>21)</sup>. Die dazu nötigen Bildungswärmen sowie die Ionisierungsarbeiten I wurden im allgemeinen den Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth-Scheel entnommen, die Atombildungsarbeiten der Elemente einer Zusammenstellung von Grimm und Wolff<sup>22)</sup>, für welche wiederum eine Zusammenstellung von Rabinowitsch und Thilo<sup>23)</sup> Verwendung fand. Die Gitterenergien der Alkalihalogenide U und die Elektronenaffinitäten der Halogenatome E wurden einer Arbeit von J. E. Mayer und Helmholz<sup>24)</sup> entnommen.

### A. Übergang Atommolekül—Salz und umgekehrt<sup>25)</sup>.

Die Frage, warum das Element Chlor als Atommolekül ( $Cl-Cl$ ), das bei tiefen Temperaturen ein Mole-

<sup>20)</sup> Die Edelgase scheiden bei dieser Betrachtung aus, weil sie keine Verbindungen bilden.

<sup>21)</sup> Die Bildungswärmen aus gasförmigen Atomen sind im folgenden mit  $Q'$  bezeichnet zum Unterschied von den Bildungswärmen  $Q$  aus den Elementen im Normalzustand.

<sup>22)</sup> H. G. Grimm u. H. Wolff, Handbuch d. Physik, Bd. 24, 2, 2. Aufl., Berlin 1933, Kap. 6, Tab. 66.

<sup>23)</sup> E. Rabinowitsch u. E. Thilo, Ztschr. phys. Chem. (B) 6, 298 [1930].

<sup>24)</sup> J. E. Mayer u. L. Helmholz, Ztschr. Phys. 75, 19 [1932].

<sup>25)</sup> Zeichenerklärung für die folgenden Rechnungen:

U = Gitterenergie (Bildungswärme eines festen Stoffes aus gasförmigen Ionen),

$Q'$  = Bildungswärme aus gasförmigen Einzelatomen,

I = Ionisierungsspannung,

E = Elektronenaffinität. Sämtliche Größen in kcal pro Mol bzw. pro Gramm-Atom.

külgitter bildet, und nicht etwa als Salz (Cl+Cl<sup>-</sup>) auftritt, wurde bereits von *Grimm* und *Sommerfeld*<sup>26)</sup> beantwortet. Wir führen im folgenden in analoger Weise die Rechnung zunächst für Fluor, sodann für die übrigen Halogene durch. Die Bildungswärme  $Q'_{[F+F^-]}$  eines aus Ionen aufgebauten salzartigen Fluors aus Atomen berechnet sich zu:

$$Q'_{[F+F^-]} = U_{[F+F^-]} - I_F + E_F \quad (1)$$

Von den auf der rechten Seite von Gleichung (1) stehenden Größen ist nur  $U$  unbekannt. Wir machen nun die Annahme, daß  $U$  annähernd ebenso groß ist wie die Gitterenergie von NaF, da F<sup>+</sup> und Na<sup>+</sup> bei gleicher Ladung annähernd ähnliche Größe und Feldwirkung haben werden. In ähnlicher Weise setzen wir:

$$U_{[Cl+Cl^-]} \sim U_{[KCl]}, U_{[Br+Br^-]} \sim U_{[RbBr]}, U_{[J+J^-]} \sim U_{[CsJ]}$$

und erhalten die in Tabelle 11 zusammengestellten Daten.

Tabelle 11\*).

Halogen	$U_{[X+X^-]} - I_X + E_X = Q'_{[X+X^-]}$	$Q'_{(X-X)}$	$Q'_{(X-X)} - Q'_{[X+X^-]}$
(F <sub>2</sub> )	~213-397 + 95 = ~ -89	67	~ 156
(Cl <sub>2</sub> )	~165-300 + 86 = ~ -49	57	~ 106
(Br <sub>2</sub> )	~153-282 + 81 = ~ -48	45	~ 93
(J <sub>2</sub> )	~139-185** + 74 = ~ +28	36	~ 8

\* X bedeutet ein Halogenatom.

\*\* Leider ist die Ionisierungsspannung des J-Atoms noch nicht mit der wünschenswerten Sicherheit bekannt. Der wahrscheinlichste Wert 8,0 Volt = 184,6 kcal stützt sich auf Elektronenstoßmessungen von *H. D. Smyth* u. *K. T. Compton*, *Physical Rev.* 16, 50 [1920], sowie auf Potentialmessungen im Niedervoltbogen von *H. F. Fruth*, *Physical Rev.* (2) 31, 614 [1928]. Verschiedene Autoren geben Werte von 7,5 bis 8,5 Volt = 173 bis 196 kcal an, Literaturzusammenstellung siehe *Gmelin-Kraut*, *Jod*, Lieferung 1, S. 108/109 [1931]. *De Groot* u. *Penning* geben im Handbuch der Physik, 23/I [1933], S. 107, sowie Fußnote 7, S. 92, den Wert 10,4 Volt = 240 kcal an auf Grund einer spektroskopischen Arbeit von *Jyama* und einer theoretischen von *van Liempt*. Mit diesem Wert für  $I_J$  würde sich für die Bildungswärme von heteropolar gebautem Jod der Wert -27 kcal und daher für die Umlagerungsenergie in homöopolares Jod +63 kcal berechnen.

In der zweiten Spalte dieser Tabelle sind die nach (1) berechneten Atombildungsarbeiten der hypothetischen salzartigen Stoffe, in der dritten Spalte die Atombil-

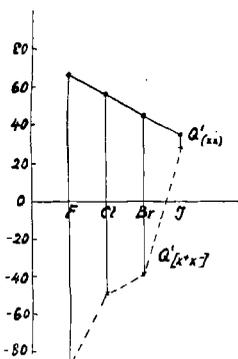


Abb. 4.

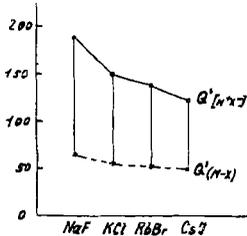


Abb. 5.

dingsarbeiten der existierenden Halogene (Dissoziationsarbeiten + eventl. Verdampfungswärmen), in der vierten die Differenzen beider Größen, also die beim Übergang  $[X+X^-] \rightarrow (X-X)$  freiwerdenden Energien, eingetragen. Die Zahlen der Tabelle 11 sind in Abbildung 4 veranschaulicht. Hier sind für jedes Halogen die Werte  $Q'_{(X-X)}$  und  $Q'_{[X+X^-]}$  eingetragen; die Abstände beider Punkte sind gleich der Umlagerungsenergie.

Tabelle 11 und Abbildung 4 zeigen, daß bei den Halogenen F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> die Herstellung des salzartigen Zustandes eine große Energiemenge erfordern würde,

<sup>26)</sup> *H. G. Grimm* u. *A. Sommerfeld*, *Ztschr. Phys.* 36, 36 [1926].

daß jedoch beim Jod ein verhältnismäßig geringer Energiebetrag genügen müßte<sup>27, 28)</sup>; für das Halogen 85 läßt sich vermuten, daß bei ihm der Aufbau aus Ionen möglicherweise vor dem aus Atomen bevorzugt ist!

Die umgekehrte Frage, warum Stoffe wie die Alkalihalogenide nicht als Atommoleküle vorliegen, läßt sich ähnlich beantworten. Da zur Überführung der Halogene in den Zustand einatomiger Gase etwa die gleichen Energien notwendig sind wie bei den entsprechenden Alkalimetallen (Tabelle 12), werden auch die Spaltungsarbeiten der hypothetischen Atommoleküle (NaF), (RbBr), (CsJ) von ähnlicher Größenordnung sein; wir setzen sie annäherungsweise gleich den Mittelwerten aus den Atombildungsarbeiten von Halogen und Alkalimetall (Tabelle 12, Spalte 3)<sup>29)</sup>.

Tabelle 12.

Atombildungsarbeiten $Q'_X$ der Halogene in kcal per Gramm-Molekül (Dissoziations- + Verdampfungswärmen)	Atombildungsarbeiten $Q'_M$ der Alkalimetalle in kcal per 2 Gramm-Atome ( $2 \times$ Sublimationswärme)	Atombildungsarbeiten der Moleküle (M-X) geschätzt in kcal/Mol = $\frac{1}{2}(Q'_X + Q'_M)$
(F <sub>2</sub> ) 67	Na 60	NaF 64
(Cl <sub>2</sub> ) 57	K 53	KCl 55
Br fl. 55	Rb 50	RbBr 53
[J] 51	Cs 48	CsJ 50

Mit diesen Daten ist dann in Tabelle 13 die Berechnung für die Alkalihalogenide in gleicher Weise durchgeführt worden wie in Tabelle 11 für die Halogene, Abbildung 5 zeigt die Verhältnisse graphisch. Spalte 2 von Tabelle 13 enthält die Bildungswärmen  $Q'_{[M+X^-]}$  der existierenden Salze  $[M+X^-]$  aus Atomen; sie sind, um den Vergleich mit Tabelle 11 zu ermöglichen, dargestellt als Summe der Gitterenergien  $U_{[MX]}$ , der Ionisierungsarbeiten  $I_M$  und der Elektronenaffinitäten  $E_X$ . Die 3. Spalte enthält die nach Tabelle 12 geschätzten Bildungswärmen der hypothetischen Atommoleküle (MX), die 4. Spalte die Umwandlungswärmen für die Vorgänge  $(MX) \rightarrow [M+X^-]$ .

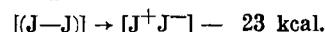
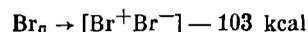
Es zeigt sich also, daß auch bei den Alkalihalogeniden der Übergang von dem hypothetischen Zustand, dem der Atommolekel, zum existierenden Zustand, dem der Ionenverbindung, mit beträchtlicher Energieabgabe ver-

Tabelle 13.

Stoff	$U_{[MX]} - I_M + E_X = Q'_{[M+X^-]}$	$Q'_{(M-X)}$ geschätzt	$Q'_{[M+X^-]} - Q'_{(M-X)}$	$Q'_{(M+X^-)} - Q'_{(MX)}$
NaF	213 - 118 + 95 = 190	+ 64	126	61
KCl	165 - 100 + 86 = 151	+ 55	96	44
RbBr	153 - 96 + 81 = 138	+ 53	85	36
CsJ	139 - 90 + 74 = 123	+ 50	73	26

<sup>27)</sup> Herr Geheimrat *Walden* machte mich in einer Diskussionsbemerkung in diesem Zusammenhang auf die Leitfähigkeit des Jods in geschmolzenem Zustand aufmerksam. Siehe *Ztschr. Elektrochem.* 40, 523 [1934].

<sup>28)</sup> Für flüssiges Brom und festes Jod erhöhen sich die Zahlen der Tab. 11, Spalte 4, noch um die Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme, daher:



<sup>29)</sup> Würden wir statt dieser Werte etwa die Mittelwerte zwischen den Dissoziationsarbeiten der Halogenmoleküle und der bekannten zweiatomigen Alkalimetallmoleküle (Tab. 14) einsetzen, so ergäben sich noch wesentlich größere Umwandlungswärmen für den Übergang  $(MX) \rightarrow [M+X^-]$ .

bunden sein muß. Der Vergleich von Tabelle 13 Spalte 2 mit Tabelle 11 Spalte 2 zeigt ferner, daß es lediglich auf die I-Werte ankommt. Die leichtere Ablösbarkeit der s-Elektronen der Alkaliatome im Vergleich zu den p-Elektronen der Halogene bewirkt, daß bei den Alkalihalogeniden die Ionenverbindung, bei den Halogenen die Atommolekel bevorzugt ist. Um den Einfluß der I-Werte besonders zu zeigen, wurden in

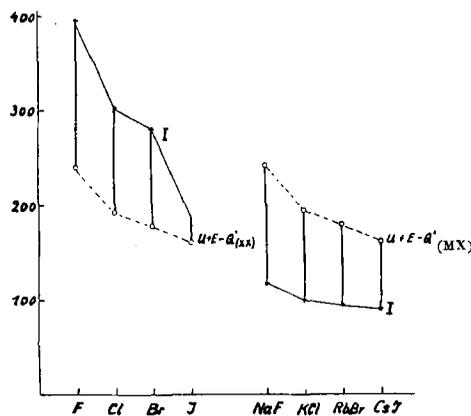


Abb. 6.

Abb. 6 für Halogene und für Alkalihalogenide die Größen  $Q'_{[M+X^-]} - Q'_{(MX)} = U_{MX} - I_M + E_X - Q'_{(MX)}$  dargestellt als geometrische Differenz von  $U_M + E_X - Q'_{(MX)}$  einerseits und  $I_M$  andererseits. Man ersieht aus der Abbildung ferner das verschiedenartige Absinken der I-Werte bei den Halogenen von 397 auf 185, bei den Alkalimetallen von 118 auf 90, das zur Folge hat, daß man bei den Halogenen viel näher an den Umwandlungspunkt  $A \rightleftharpoons S$  heranrückt als bei den Alkalihalogeniden.

Wie die 5. Spalte von Tabelle 13 zeigt, sind auch die Umwandlungen  $(MX) \rightarrow (M+X^-)$  noch exotherm, wenn auch weniger stark als die Vorgänge  $(MX) \rightarrow [M+X^-]$ . Das steht in Übereinstimmung mit dem Befund von Franck, Kuhn und Rollefson<sup>30)</sup>, daß in den Dämpfen der Alkalihalogenidmoleküle Ionenmoleküle  $(M+X^-)$  vorliegen.

Die Werte der Spalte 5 wurden erhalten durch Subtraktion der Sublimationswärmern der Salze<sup>31)</sup> (65, 52, 49, 47 kcal/Mol) von den Werten der Spalte 4. Auf ganz anderem Wege kam Pauling<sup>32)</sup> zu einer Schätzung der Energiedifferenzen zwischen Atom- und Ionenmolekülen der Alkalihalogenide. Er schätzte für LiF, NaCl, CsF den Verlauf der Potentialkurven für beide Zustände und fand Energiedifferenzen zwischen 50–75 kcal/Mol, also durchaus in der Größenordnung der Werte von Spalte 5 der Tabelle 13.

### B. Übergang Salz — diamantartiger Körper und umgekehrt.

Wir fragen weiter: Warum tritt NaCl nicht als diamantartiger Stoff auf, sondern als Ionenverbindung, warum tritt umgekehrt CuCl nicht als Ionenverbindung, sondern diamantartig auf? Da sich aus den kristallchemischen Verhältnissen schließen läßt, daß die Feldwirkungen von  $Na^+$  und  $Cu^+$  nicht sehr verschieden sind und in erster Näherung gleich zu setzen sind, ist die Gitterenergie eines  $[Cu+Cl^-]$  mit nicht deformierten Ionen annähernd gleich der von NaCl anzunehmen; ebenso setzen wir in erster Annäherung die Spaltungsarbeit der Na-Cl-Bindung in einem diamantartigen NaCl gleich der der Cu-Cl-Bindung.

<sup>30)</sup> J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, Ztschr. Physik 43, 155 [1927].

<sup>31)</sup> J. E. Mayer u. L. Helmholz, ebenda 75, 19 [1932].

<sup>32)</sup> L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 988 [1932].

Wir haben dann in kcal/Mol

$$Q'_{[Na+Cl^-]} = U_{[Na+Cl^-]} - I_{Na} + E_{Cl}; \quad Q'_{[NaCl]_D} \sim Q'_{[CuCl]} = 137^{33}$$

$$183 - 118 + 87 = 152$$

$$[NaCl]_D \longrightarrow [Na^+Cl^-] + 15$$

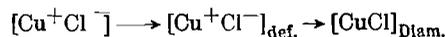
$$Q'_{[Cu+Cl^-]} = U_{[Cu+Cl^-]} - I_{Cu} + E_{Cl}; \quad Q'_{[CuCl]_D} = 137^{33}$$

$$ca. 183 - 177 + 87 = 93$$

$$[Cu^+Cl^-] \longrightarrow [CuCl]_D + ca. 44$$

Man sieht wieder, daß der existierende Zustand energetisch bevorzugt ist, und daß der Unterschied der Bindungsarten im wesentlichen wiederum auf den Unterschied der I-Werte zurückzuführen ist.

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß man sich vorzustellen hat, daß im salzartigen  $[Cu+Cl^-]$  die gegenseitige Deformation der Ionen erheblich und größer ist als im  $[NaCl]$ , so daß  $[Cu+Cl^-]_{def.}$  eine wesentlich höhere Gitterenergie besitzt als  $[NaCl]$ .



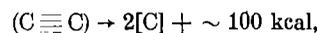
Die oben berechnete „Übergangsenergie“ von etwa 44 kcal wird daher um den Betrag der Deformationsenergie D geringer sein, so daß die „energetische Bevorzugung“ des diamantartigen Zustandes vor dem Zustand der Ionenbindung gering sein kann. Dazu paßt, daß man in gewissen Fällen, z. B. bei AgJ, wahrscheinlich sowohl eine salzartige als eine diamantartige Form kennt, und zwar tritt es als Mischkristall mit AgBr salzartig<sup>34)</sup> und oberhalb 146° in einer vermutlich heteropolaren Form von komplizierterem, noch nicht erforschtem Gitterbau<sup>35)</sup>, sonst aber diamantartig auf. Dabei beträgt die Umwandlungswärme der Tieftemperaturform (Gemisch von Diamant- und Wurtzit-Typus) in die bei hoher Temperatur beständige Form nur 1,5 kcal<sup>36)</sup>.

### C. Übergang diamantartiger Stoff — Atommolekül und umgekehrt.

Wir fragen ferner: Warum existiert [C] als Diamant und nicht als Atommolekül ( $C \equiv C$ )? Aus dem Gang der Spaltungsarbeiten der Bindungen<sup>37)</sup>.

C—C	C=C	C≡C
71	125	164

läßt sich die Spaltungsarbeit von  $C \equiv C$  zu etwa 200 kcal extrapolieren. Andererseits beträgt die B.W. von zwei Grammatomen Diamant aus C-Atomen des <sup>5</sup>S-Zustandes etwa 300 kcal. Diese Größe folgt sowohl aus den Angaben über die Verdampfungswärme des Diamanten<sup>38)</sup> wie aus den Atombildungsarbeiten und Bildungswärmen von CO und O<sub>2</sub><sup>39)</sup> sowie von (CN)<sub>2</sub> und N<sub>2</sub><sup>40)</sup>. Damit folgt:



d. h., daß der D-Stoff vor der Atommolekel C<sub>2</sub> stark bevorzugt ist. Ein ähnlicher Fall, bei dem man jedoch beide Zustände tatsächlich beobachtet hat, liegt beim

<sup>33)</sup> Berechnung aus der Bildungswärme aus den Elementen = 33 kcal + Sublimationswärme des Cu = 76 kcal + ½ Dissoziationswärme der Cl<sub>2</sub>-Molekel = 28 kcal.

<sup>34)</sup> T. Barth u. G. Lunde, Ztschr. physikal. Chem. 122, 293 [1926].

<sup>35)</sup> R. Bloch u. H. Möller, ebenda (A) 152, 245 [1931]. Aminoff, Geol. Förening. Stockholm, Förhandl. 44, 1444 [1922].

<sup>36)</sup> Landolt-Börnstein 1923, II, S. 1486.

<sup>37)</sup> Siehe Fußnote 38).

<sup>38)</sup> K. Fajans, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 643 [1920]; 55, 2826 [1922]. Ztschr. physikal. Chem. 99, 395 [1924]. H. G. Grimm u. H. Wolff, Handbuch d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl., Berlin 1933, Kap. 6, S. 999.

<sup>39)</sup> H. G. Grimm u. H. Wolff, loc. cit.

<sup>40)</sup> G. B. Kistiakowsky u. H. Gershinowitz, Journ. physical Chem. 1, 432 [1933].

AgJ vor, das bei tiefen Temperaturen als diamantartiger Körper (s. oben), bei hohen Temperaturen als Atom- molekül existiert<sup>41)</sup>. In diesem Falle ist die Übergangs- energie Atommolekül → diamantartig gleich der Sublima- tionswärme, die etwa auf die Größenordnung 30 kcal zu schätzen ist.

Die umgekehrte Frage, warum ein Stoff als Atom- molekül und nicht als diamantartiger Stoff existiert, läßt sich etwa bei CO<sub>2</sub> stellen und beantworten. Dieser Körper könnte ja auch ähnlich wie SiO<sub>2</sub> als diamantartiger oder hier als „quarartiger“ Stoff aufgebaut sein, in welchem entsprechend dem SiO<sub>2</sub>-Gitter jedes C-Atom von vier O-Atomen umgeben wäre, während zu jedem O-Atom zwei C-Atome in Beziehung zu stehen hätten. Die Bil- dungswärmen eines solchen Stoffes aus Atomen ist gleich den Bildungswärmen von vier C-O-Bindungen, für welche wir den aus den Äthern ermittelten Wert 76<sup>42)</sup> einsetzen, also 4 · 76 = 304. Andererseits berechnet sich die Bildungs- wärme von (CO<sub>2</sub>) aus Atomen = 94 (Bildungswärme aus den Elementen) + 150 (Sublimationswärme des Kohlen- stoffs) + 118 (Dissoziationswärme von O<sub>2</sub>) = 362 kcal/Mol. Damit folgt [CO<sub>2</sub>]<sub>D</sub> → (CO<sub>2</sub>) = 362 - 304 = 58 kcal/Mol.

Ein analoger Fall liegt bei Stickstoff vor, bei dem man fragen kann, warum N<sub>2</sub> nicht wie [As] gebaut ist. As ist allerdings selbst kein diamantartiger Stoff, son- dern besteht aus Schichten, innerhalb deren Atombin- dung herrscht und die vermutlich durch schwache *van der Waalssche* Kräfte zusammengehalten werden<sup>43)</sup>. Wenn nun [N] ebenso gebaut wäre, so wäre die Bildungs- wärme für zwei Grammatome gleich der Energie von drei N-N-Bindungen vermehrt um die zwischenmoleku- laren Kräfte. Aus der Bildungswärme von Hydrazin, Phenylhydrazin und ähnlichen Verbindungen berechnet sich die Energie der N-N-Bindung zu etwa 40 kcal, die zwischenmolekularen Kräfte schätzen wir sehr hoch ge- nommen zu 20 kcal, damit folgt

$$Q_{[N]_{As}} = 3 \cdot 40 + 20 = \sim \text{ca. } 140 \text{ kcal/Mol.}$$

Andererseits ist  $Q_{(N \equiv N)} = 208$ , daher:

$$[N]_{As} \rightarrow (N \equiv N) + \sim 68 \text{ kcal/Mol.}$$

#### D. Übergang Metall — Salz.

Die Frage lautet hier: Warum existieren die Alkali- metalle nicht als Salze [Li<sup>+</sup>Li<sup>-</sup>] usw.?

Für die Gitterenergie von [Li<sup>+</sup>Li<sup>-</sup>] nehmen wir als obere Grenze die von [Li<sup>+</sup>H<sup>-</sup>] (219 kcal<sup>44)</sup>), da Li<sup>-</sup> zweifellos größer ist als H<sup>-</sup>, ebenso wird die Gitter- energie von [Na<sup>+</sup>Na<sup>-</sup>] kleiner sein als die von [Na<sup>+</sup>F<sup>-</sup>]. Die Elektronenaffinität der Alkaliatome ist sehr wahr- scheinlich klein oder negativ, da sogar H nur eine Elek- tronenaftinität von höchstens + 16 kcal hat<sup>45)</sup>.

Wir führen jedoch keine Rechnungen an, da in beiden Fällen die gestellte Frage aus Mangel an genaueren Daten noch nicht eindeutig zu beantworten ist.

#### E. Übergang Metall — Atommolekül und umgekehrt.

Bei einigen Alkalimetallen kennen wir aus spektro- skopischen Daten die homöopolar gebundenen Moleküle M<sub>2</sub> und ihre Dissoziationsarbeiten. Die Wärmetönung Q'

<sup>41)</sup> J. Franck u. H. Kuhn, Ztschr. Physik 43, 164 [1927].

<sup>42)</sup> H. G. Grimm u. H. Wolff, loc. cit.

<sup>43)</sup> W. Hume-Rothery, Philos. Magazine [7] 9, 65 [1930]. J. D. Bernal, Fortschr. d. techn. Röntgenkunde II, S. 208, Leip- zig 1931, nimmt metallische Kräfte zwischen den Schichten an (vgl. Tab. 15).

<sup>44)</sup> J. Kasarnowsky, Ztschr. Physik 33, 12 [1926]; 43, 512 [1927]. Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 311 [1928]. E. A. Hylleraas, Ztschr. Physik 60, 624 [1930]; 63, 771 [1930]. H. Bethe, ebenda 57, 815 [1929].

des Vorgangs  $(M_2) \rightarrow 2[M] + Q'$

ist gleich 2 S—D, wenn S die Sublimationswärme des Metalls, D die Dissoziationsarbeit des Moleküls M<sub>2</sub> in normale Atome ist.

Tabelle 14 zeigt für einige Metalle, daß diese Um- wandlungswärme mehr oder weniger hohe positive Werte besitzt, der Zustand des kondensierten Metalls also ener- getisch vor dem der Atommolekel bevorzugt ist.

Tabelle 14.

M	2 S	D <sup>45)</sup>	Q'
Li	92	26	66
Na	60	18	42
K	53	12	45

Für die Frage, warum ein Stoff, der als Atommolekül bekannt ist, nicht als Metall existiert, d. h. warum der metallische Zustand nicht vor dem Zustand der Atom- moleküle energetisch bevorzugt ist, könnte man Stickstoff in Vergleich setzen zu Bi, doch fehlt die Möglichkeit einer Abschätzung der Bildungswärme einer metallischen N-Modifikation.

#### F. Übergang Metall — diamantartiger Stoff und umgekehrt.

Auch hier fehlen völlig die Möglichkeiten plausibler Schätzungen. Die Fragestellungen könnten lauten: Warum existiert Si nicht in einer rein metallischen Modi- fikation wie etwa weißes Sn oder Pb? Warum treten um- gekehrt Pb, Al, Ti, TiC nicht als diamantartige Stoffe auf?

#### 4. Ergebnis der Rechnungen und Folgerungen daraus.

Das Ergebnis sämtlicher Überlegungen und Rech- nungen ist somit, daß in den der Diskussion zugäng- lichen Fällen der Bindungszustand, in dem die chemi- schen Verbindungen tatsächlich vorliegen, vor allen andern bekannten Bindungszuständen als energieärmster Zustand stark bevorzugt ist. Hierbei ist jedoch zu be- achten, daß vornehmlich Extremfälle behandelt wurden, und daß es in einen ganzen Zahl von Fällen möglich sein kann, daß ein und dieselbe Verbindung in zwei (oder mehr) energetisch wenig verschiedenen Zuständen mit verschiedener Bindungsart auftritt. Es liegt nahe, hierbei an die verschiedenen allotropen Zustände einer Reihe von Elementen wie C, P, S, As, Sb und an das schon er- wähnte AgJ<sup>46)</sup> usw. zu denken. Tabelle 15 zeigt für einige Beispiele, welche Bindungsarten auf Grund der vorhandenen Eigenschaften bei den verschiedenen Modi- fikationen anzunehmen sind.

Neben dem Auftreten verschiedener Modifikationen, die verschiedenen Stoffklassen zuzuordnen sind, ist aber auch das Vorkommen echter Übergangsfälle nicht auszu- schließen. So wird von vielen Seiten<sup>47)</sup> angenommen, daß in gewissen Stoffen, wie etwa AgJ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, die Bindung sowohl durch homöo- wie durch heteropolare Kräfte bedingt wird, so daß diese Stoffe als zwischen Atom- und Ionenverbindungen stehend aufzufassen wären. Erst die weitere Entwicklung experimenteller Methoden zur Unterscheidung der verschiedenen Bin- dungsarten, die in Angriff genommen wurde, wird auch in solchen Fällen eine Entscheidung ermöglichen.

<sup>45)</sup> Entnommen dem zusammenfassenden Bericht von W. Weizel, Physikal. Ztschr. 34, 425 [1933].

<sup>46)</sup> Siehe 3 B.

<sup>47)</sup> Z. B. K. Fajans, Ztschr. Elektrochem. 34, 502 [1928]. W. Klemm, Ztschr. physikal. Chem. (B) 12, 1 [1931]. L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 988 [1932].

Es wäre außerdem eine Aufgabe der präparativen Chemie, die Herstellung mehrerer Modifikationen mit verschiedenen Bindungsarten etwa bei folgenden Verbindungen zu versuchen:

Ti, Pb (diamantartige Modifikation),  
CO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-artige Modifikation).

Tabelle 15.

Stoff	Modifikation bzw. Aggregatzustand	Eigenschaften	Bindungsart*)
Kohlenstoff.	Diamant	Kubisch, durchsichtig Isolator . . . . .	3a
	Graphit	Hexagonal, schwarz, leitend . . . . .	2a, 1m
Zinn . . .	grau	Kubisch, D-Gitter . . . . .	3a
Arsen . . .	weiß	Tetragon., Gitter . . . . .	3m ?
	gelb grau	Kubisch, lösl. in CS <sub>2</sub> Trigonal (?), metallglänzend . . . . .	3z, 0a ? 2a, 1m ?
Antimon . .	gelb	Lösl. CS <sub>2</sub> . . . . .	3z, 0a ?
Selen . . .	grau	Trigonal (?), silberw. Lösl. CS <sub>2</sub> u. and. org. Flüss., Mischkrist. mit S . . . . .	2a, 1m
	rot monoklin α	Lösl. CS <sub>2</sub> u. and. org. Flüss., Mischkrist. mit S . . . . .	3z, 0a
	rot monoklin β	Lösl. CS <sub>2</sub> u. and. org. Flüss., Mischkrist. mit S . . . . .	3z, 0a
	grau A	Sehr wenig lösl. CS <sub>2</sub> , Nichtleiter . . . . .	?
	grau B	Sehr wenig lösl. CS <sub>2</sub>	2m, 1a ?
AgJ . . . .	< 135°	Zinkblende- gitter } Leitet 4000 × } schlecht. } als } Wurtzitgitt. } „α“—AgJ } Kompliz. kub. Gitter, } guter elektrolytisch. } Leiter . . . . . } Atomoleküle } Schichtengitter, leitet } um Größenordnung- } besser als Schmelze } Schlechter Leiter . . } Gut.elektrolyt. Leiter } Weitgehend } in Ionen } dissoziiert }	3a 3i a
	135—146° „α“ > 146°		
AlCl <sub>3</sub> . . .	Dampf		
	Fest		
	Schmelze		
	Lösung		

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

### 5. Die chemische Valenz als Energiefrage.

Im Zusammenhang mit dem Periodischen System der Verbindungen und insbesondere mit dem Schema der Abbildung 3 erhebt sich noch die wichtige Frage, warum die Valenzzahlen derjenigen Elemente, die den Edelgasen folgen, im Gegensatz zu vielen anderen Elementen so unterschieden sind und fast immer mit der Zahl der Valenzelektronen übereinstimmen, während dies z. B. bei Cu und Au, ferner bei den Übergangselementen nicht der Fall ist. Diese und verwandte Fragen wurden bereits 1923 in einer Arbeit „Die chemische Valenz als Energiefrage“<sup>48)</sup> so eingehend behandelt, daß es genügt, die damaligen Ergebnisse, die durch das Periodische System der Verbindungen in einen größeren Rahmen eingefügt werden, kurz zu wiederholen.

α) Im Einklang mit der Erfahrung berechnen sich für zahlreiche bisher vergeblich gesuchte Verbindungen mit unbekanntem Valenzstufen, wie Edelgashalogenide, Erdalkalihalogenide usw., negative Bildungswärmen oder so kleine positive Bildungswärmen, daß Zerfall in bekannte Verbindungen stattfinden muß.

<sup>48)</sup> H. G. Grimm u. K. F. Herzfeld, Ztschr. Physik 19, 141 [1923]. Diese Ztschr. 37, 249 [1924].

β) Bei Ionenverbindungen ist die Valenzzahl der Metalle dadurch bestimmt, wie viele Elektronen durch die „treibenden chemischen Kräfte“, das sind hauptsächlich die Gitterenergien, daneben auch die Elektronenaffinitäten, soweit sie positiv sind, abgetrennt werden können. Diese Zahl ist an den Periodenanfängen im allgemeinen deshalb identisch mit der Zahl geometrisch ausgezeichneter „Valenzelektronen“, weil die „chemischen Kräfte“ zum Angriff der Edelgasschale nicht mehr ausreichen. Bei der 18-Schale des Cu<sup>+</sup>-Ions reichen jedoch diese Kräfte ausnahmsweise aus, auch eine „stabile“ Schale anzugreifen und Cu<sup>++</sup> zu bilden.

γ) Wenn man eine Reihe von Verbindungen verschiedener Valenzstufen desselben Kations vergleicht, z. B. Mg<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Mg<sup>+++</sup> . . ., dann zeigt die Rechnung, daß sich ein scharfes Maximum für die Bildungswärme derjenigen Verbindung ergibt, deren Kation gerade alle außerhalb einer stabilen Schale liegenden Elektronen abgegeben hat, in dem gewählten Beispiel also bei Mg<sup>++</sup>. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Erfahrung und läßt die Tatsache der Entschiedenheit der Wertigkeit der meisten an den Anfängen von Haupt- und Nebenreihen des Periodischen Systems stehenden Elemente nun auch zahlenmäßig verstehen.

δ) In einer Reihe von Fällen sind Verbindungen mit „anomaler Wertigkeit“ zu erwarten, z. B. MgX, CaX, SrX, BaX, ZnX, CdX (X=F, Cl, Br, J), AlCl<sub>2</sub>, was in einigen Fällen durch die Erfahrung bestätigt wird.

ε) Die Periodizität der chemischen Eigenschaften, d. h. die mehrfache Wiederkehr ähnlicher Valenzverhältnisse im Periodischen System der Elemente, hat ihren Grund nicht nur in der Wiederkehr außen ähnlicher Elektronenanordnungen, sondern vornehmlich darin, daß die Ionisierungsarbeiten homologer Elemente mit steigender Größe der Atomrümpfe in ähnlicher Weise abnehmen wie die Gitterenergien, und daß dadurch die Bildungswärmen von gleicher Größenordnung bleiben.

ζ) Die Tatsache, daß die Mehrzahl aller Elemente Kationen liefert, beruht darauf, daß es nach Satz β nicht grundsätzlich auf die Erreichung von im Bohrschen Sinne abgeschlossenen Schalen mit ganz bestimmten Elektronenzahlen ankommt. Die Elemente geben vielmehr so viele Elektronen ab, als ihnen durch die „chemischen Kräfte“ (siehe β) entrissen werden können. Besonders bei den Übergangselementen treten häufig Ionen mit nicht abgeschlossenen Schalen auf; damit steht auch der Wechsel der Wertigkeit bei diesen Elementen in Zusammenhang.

Vergleicht man diese Sätze mit den obigen Ergebnissen über den Zusammenhang zwischen der Bindungsart (Stoffklasse) und den energetischen Verhältnissen und den sonstigen Ergebnissen dieser Arbeit, dann erkennt man, daß es immer wieder die energetischen Verhältnisse des Einzelatoms und bei diesem im wesentlichen die Ablösearbeiten für die einzelnen Elektronen sind, welche maßgeblich die Valenzzahl, die Bindungsart und damit die Stoffklasse, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungen und die Stellung im Periodischen System der Verbindungen bestimmen. Wir belegen dies in Tabelle 16 nochmals besonders am Beispiel von verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten aus m(Na)- und n(Cl)-Atomen, das die starke Bevorzugung von [Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] deutlich erkennen läßt.

Tabelle 16.

Angegeben sind für verschiedene Reaktionsmöglichkeiten von m Na- und n Cl-Atomen die dabei freiwerdenden Wärmemengen in kcal.

1 Na + 1 Cl	1 Na + 2 Cl	1 Na + 3 Cl
[Na] + 1/2 (Cl <sub>2</sub> ) + 58	[Na] + (Cl <sub>2</sub> ) + 87	[Na] + 1,5 (Cl <sub>2</sub> ) + 115
[Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] + 156	[Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] + 1/2 (Cl <sub>2</sub> ) + 184	[Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ] + (Cl <sub>2</sub> ) + 213
	[Na <sup>++</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] - 450	[Na <sup>++</sup> Cl <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] + 1/2 (Cl <sub>2</sub> ) - 422
		[Na <sup>+++</sup> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] - ca. 1330
[NaCl] <sub>p</sub> + 141		
(Na <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ) + 100		
(Na - Cl) ca. + 60		

II. Ergänzungen zur ersten Arbeit über das P. S. d. V.

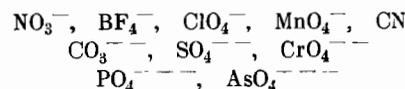
1. Die verschiedenen Valenzstufen im P. S. d. V.

In der ersten Arbeit über das Periodische System der Verbindungen war zunächst darauf verzichtet worden, die verschiedenen Valenzstufen der einzelnen Elemente, namentlich der Übergangselemente zu berücksichtigen. Es ist selbstverständlich, daß dies bei weiterer Durcharbeitung des ganzen Materials nachzuholen ist, beispielsweise in der durch Tabelle 17 gekennzeichneten Weise. In dieser Tabelle ist für die Fluoride, Chloride, Oxyde, Sulfide der Übergangselemente der vierten Periode die Bindungsart in Abhängigkeit von der Valenz-

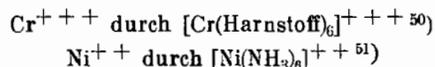
berücksichtigt wurden. Die nächstliegende Erweiterung, die man hier vornehmen kann, ist naturgemäß die, daß man zu den Verbindungen A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>C<sub>o</sub> übergeht, wobei man statt der zweidimensionalen Tabellen 8a und 8b räumliche Tabellen erhält, die von 4 Flächen begrenzt sind. Eine andere Erweiterung, mit der man sich dem vorhandenen Tatsachenmaterial besser anpassen kann, ist die, daß man neben den Atomen bzw. Ionen A und B auch Komplexionen, Radikale usw. zuläßt. Diese Erweiterung ist auch von direkter praktischer Bedeutung, weil man damit bei systematisch angestellten Experimenten die Größe, die Ladungen und Deformationseigenschaften der Verbindungspartner erweitern kann, indem man z. B. außer den Atom-Anionen



die vielfach weniger deformierbaren<sup>49)</sup> Komplexionen wie



in die Betrachtung einbezieht, oder indem man durch Komplexbildung die deformierende Wirkung von Kationen herabsetzt, z. B. beim Ersatz von



Als Ersatz und Ergänzung für die Atome A und B hat man weiterhin die Pseudoatome des Hydridverschiebungssatzes<sup>52)</sup> in Betracht zu ziehen, indem man z. B. in Atommoleküle mit F, Cl die Radikale OH, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> und deren Homologe SH, PH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub> usw. einführt.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Folgerungen aus dem Periodischen System der Verbindungen wurden durch einige Vereinfachungen in ein übersichtliches Schema zusammengefaßt (Abb. 3).

Die Frage, warum die einzelnen nach der Bindungsart geordneten Stoffklassen in der durch dieses Schema gekennzeichneten Weise mit den Elektronenzahlen zusammenhängen, wurde durch einfache energetische Überlegungen und Schätzungen dahin beantwortet, daß die tatsächlich in einer bestimmten Bindungsart auftretenden Verbindungen energetisch im allgemeinen stark bevorzugt sind vor hypothetischen Verbindungen gleicher chemischer Zusammensetzung, aber anderer Bindungsart.

[A. 94.]

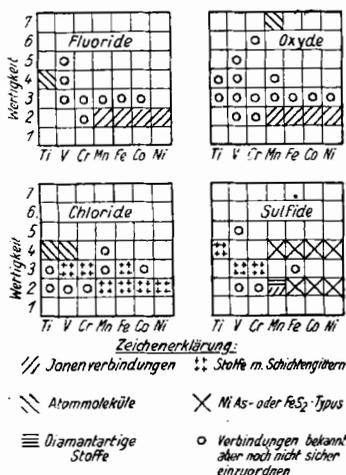
<sup>49)</sup> Vgl. K. Fajans, Ztschr. Krystallogr. Mineral. 66, 327 [1928].

<sup>50)</sup> Vgl. E. Wilke-Dörfurt u. G. Balz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 159, 213 [1927].

<sup>51)</sup> Vgl. V. M. Goldschmidt, Norske V. d. Akad. Oslo Skr., Mat.-Nat. Kl. Nr. 2, S. 76 [1926].

<sup>52)</sup> H. G. Grimm, Ztschr. Elektrochem. 31, 474 [1925]. Naturwiss. 17, 541 [1929].

Tabelle 17.



zahl dargestellt. In Tabelle 17 sind auch die Stoffe vom NiAs- bzw. FeS<sub>2</sub>-Typus durch eine besondere Kennzeichnung hervorgehoben; sie nehmen eine noch nicht geklärte Zwischenstellung zwischen Salzen, diamantartigen Stoffen und Metallen ein. Man sieht aus Tabelle 17, daß mit steigender Wertigkeit sich der Übergang von Ionenverbindungen bzw. Stoffen mit Schichtengittern zu Atommolekülen vollzieht. Man hat also damit zu rechnen, daß bei den verschiedenen Valenzstufen ein und desselben Elementes verschiedene Bindungsarten auftreten, und es ist möglich, daß das gleiche Element Verbindungen sämtlicher Stoffklassen zu liefern vermag, z. B.

- Mn Metall
- MnO Ionenverbindung
- MnTe Diamantartiger Stoff
- Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Atommolekül

2. Erweiterung des P. S. d. V.

Eine weitere Beschränkung, die wir uns bei der Aufstellung des Periodischen Systems der Verbindungen auferlegt hatten, bestand darin, daß nur Verbindungen vom Typ A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>, also Verbindungen aus nur 2 Atomarten