

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, neue Folge)

56. Jahrgang, Nr. 1/2, Seiten 1—20, 9. Januar 1943

Über einige neuere Ergebnisse der anorganischen Chemie*)

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM, Anorganisch-chemisches Institut der T.H. Danzig-Langfuhr

In dem Vortrag¹⁾ bei der 50-Jahr-Feier des Vereins Deutscher Chemiker über „Neuere Probleme der anorganischen Chemie“ wurde bereits auf einige Gesichtspunkte von allgemeiner Bedeutung hingewiesen: Einmal ist dieser Zweig der chemischen Forschung, der am Ende des vorigen Jahrhunderts stark verkümmert war, seit einigen Jahrzehnten wieder zu kraftvollm Leben erwacht; zum anderen hat sich das Schwergewicht innerhalb der anorganischen Chemie weitgehend verlagert: Die Untersuchung des „Einzmoleküls“, wie es in Gasen und Lösungen vorliegt, ist in den Hintergrund getreten gegenüber der Erforschung des festen Zustandes, bei dem vielfach der Molekülbegriff bedeutungslos wird. Erneut zur Erörterung gestellt ist die früher schon als gelöst angesehene Frage nach den Gesetzen, die das chemische Verhalten der Elemente zueinander bestimmen. Zu ihrer Beantwortung ist eine systematische Neudurchforschung der verschiedenen Zwei- (und Mehr-) Stoff-Systeme erforderlich. Dabei tritt meist die Festlegung von Zustandsdiagrammen an Stelle der früheren rein präparativen Methoden. Bei diesen mußte es in der Regel dem Geschick des Experimentators und dem Zufall überlassen bleiben, welche der überhaupt möglichen Verbindungen erfaßt wurden. Es blieb ferner offen, ob irgendein Stoff, der hergestellt wurde, wirklich eine unter irgendwelchen Gleichgewichtsbedingungen stabile Verbindung war oder ob nicht nur auf dem Wege von einem instabilen System zu dem stabilen Endzustand das chemische Geschehen bei einem metastabilen Zwischenzustand eingefroren war. Nun soll keineswegs verkannt werden, daß für die Wissenschaft wie für die Technik die Darstellung solcher metastabilen Stoffe von allergrößter Bedeutung sein kann; schließlich gehören ja hierzu praktisch alle Stoffe der organischen Chemie, und auch in der anorganischen Chemie wird noch heute höchst erfolgreiche Arbeit geleistet, um mit Hilfe einer verfeinerten Experimentierkunst neue instabile Stoffe herzustellen und zu untersuchen. Aber auf der anderen Seite kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, daß für die Beurteilung der Frage nach den Grundgesetzen, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden, den im Zustandsdiagramm nachgewiesenen Verbindungen ein besonderes Gewicht zukommt.

Die Fortschritte in der Methodik wie in der Erkenntnis, die die Wiederbelebung der anorganischen Chemie bedingt und die es ermöglicht haben, die Erforschung der chemischen Grundprobleme mit Erfolg neu in Angriff zu nehmen, sind schon in dem ersten Bericht erwähnt worden, so daß es an dieser Stelle genügt, das Wichtigste mit Stichworten in Erinnerung zu rufen. Es sind dies: Die Entdeckung des Periodischen Systems; die Entwicklung der Thermodynamik, insbesondere der Lehre vom chemischen Gleichgewicht; die Schaffung einer Stereochemie anorganischer Verbindungen; die Entdeckung der Röntgenstrahlen und ihrer Wechselwirkung mit Kristallen und Einzmolekülen; der Ausbau einer Lehre vom Bau der Atome und damit der chemischen Bindung.

Besonders charakteristisch ist demnach das Eindringen physikalischer Methoden. Auf den verschiedensten Gebieten kann man es beinahe täglich feststellen, welche Befruchtung die anorganische Chemie der systematischen Anwendung physikalischer Arbeitsmethoden verdankt! Dazu kommen neue präparative Möglichkeiten durch die bequeme Herstellung und Messung tiefer und hoher Temperaturen, die Schaffung neuer Werkstoffe, die Entwicklung der Vakuumtechnik, die industrielle Herstellung seltener Elemente und schwer darstellbarer Verbindungen.

Einige der im Laufe dieser „Renaissance“ der anorganischen Chemie erzielten Ergebnisse wurden in dem am Anfang erwähnten Aufsatz besprochen. Der vorliegende Bericht stellt eine Ergänzung dieser ersten Mitteilung dar, wobei besonders

Ergebnisse der jüngsten Zeit berücksichtigt wurden. Er strebt in keiner Weise Vollständigkeit an. Ein alle Gebiete umfassender Bericht müßte sich in dem hier gegebenen Rahmen auf eine Aufzählung von Stichworten beschränken. Vielmehr sind einige Fragen, die mich im Zusammenhang mit eigenen Arbeiten besonders interessieren, so eingehend behandelt, daß, wie ich hoffe, das Wesentliche klar erkennbar wird.

I. Einige Probleme der intermetallischen Phasen.

Wenn man über die Gesetze, die die Zusammensetzung und den Aufbau der intermetallischen Phasen bedingen, Auskunft erhalten will, so gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Einmal kann man möglichst viele Systeme untersuchen und die Ergebnisse vergleichend betrachten. Man kann aber auch durch stetige Veränderungen aus dem Gebiet bekannter Verbindungen in das der intermetallischen Phasen vordringen und untersuchen, welche Veränderungen auftreten; denn bei derartigen neu auftretenden Einflüssen muß es sich ja schließlich um Dinge handeln, die für die intermetallischen Phasen kennzeichnend sind. Die Forschung ist vielfach den zweiten Weg gegangen; einige charakteristische Ergebnisse seien kurz erörtert.

A. Der Übergang von salzartigen Stoffen zu intermetallischen Phasen. E. Zintl²⁾ stellte sich die Frage: Was geschieht, wenn ich von einem und demselben unedlen Metall, etwa Li oder Mg, Verbindungen mit einer Reihe von Elementen herstelle, bei denen sich der Charakter allmählich vom Nichtmetall zum Metall ändert, also z. B. mit der Reihe J, Te, Sb, Sn, In, Cd, Ag? Findet sich eine scharfe Grenze zwischen salzartigen und intermetallischen Verbindungen oder ein allmäßlicher Übergang? Das Ergebnis einer solchen Untersuchungsreihe zeigt Tab. 1. Danach liegt eine klar erkennbare Grenze zwischen

Tabelle 1.

Lithium-reichste Verbindungen der Elemente 1—7 Stellen vor den Edelgasen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
Echte Metalle						Anionenbildner
Li ₃ Ag	LiZn Li ₃ Od Li ₆ Hg	LiIn Li ₄ Tl	(Li ₄ Sn) (Li ₄ Pb)	Li ₃ As Li ₃ Sb Li ₃ Bi	Li ₂ Se Li ₂ Te	LiBr LiJ
				?	LaF ₃ - oder BiF ₃ -Typ	CaF ₂ - Typ
Legierungsstrukturen						Valenzmäßig zusammengesetzte Verbindungen mit „nichtmetallischen“ Strukturen

den beiden Verbindungsklassen vor, der bei den Elementen in gewisser Beziehung der Übergang von den Nichtmetallen zu den Metallen entspricht. Freilich ist diese von E. Zintl gefundene Grenze nicht so scharf, wie es gelegentlich dargestellt worden ist, vielmehr finden sich auch hier — wie stets in der Natur — Übergänge. So wird z. B. bei einzelnen Verbindungen die volle negative Ladung der Anionen nicht erreicht: Statt der Verbindung Na₁₈Sn (bzw. Na₁₆Sn₄) bildet sich Na₁₅Sn₄. Außerdem sind die „salzartigen“ Verbindungen meist nicht die einzigen, die sich bilden; so kennt man z. B. im System Li/Sn noch die Verbindungen Li₃Sn₂ und Li₂Sn₅. Auch jenseits der Grenze gibt es im Gebiet der Legierungen noch Beziehungen zu den salzartigen Strukturen; so kristallisieren z. B. AuAl₂, AuGa₂ und AuIn₂ sowie die entsprechenden Pt-Verbindungen im CaF₂-Typ, d. h. also in einer typisch salzartigen Struktur. Auch hier muß man Al- usw. -Anionen annehmen, wobei die Höhe der Ladung offen ist.

Anionen liegen nach E. Zintl sogar bei den schon typisch „legierungsartigen“ Stoffen vom Typus NaTl vor. Auch hier gibt es Na⁺- und Tl³⁻-Ionen, aber diese letzteren sind zu einem sich über den ganzen Kristall erstreckenden Netzverband

*) Nacheinem Vortrag auf der Westdeutschen Vortragsveranstaltung des VDCh am 1./2. Mai 1942 in Straßburg.

¹⁾ W. Klemm, diese Ztschr., 50, 524 [1937].

²⁾ Vgl. dazu die Übersicht von E. Zintl, diese Ztschr., 52, 1 [1939].

von der Struktur des Diamanten vereinigt, in dessen Lücken dann die Na^+ -Ionen liegen. Das Ti -Atom müßte, um „edelgasähnlich“ zu werden, fünf negative Ladungen aufnehmen; das ist offenbar nicht möglich, es wird nur einfach negativ geladen. Die infolgedessen in ihrem äußersten Niveau nicht voll aufgefüllten Ti -Atome verbinden sich daher untereinander durch Atombindungen. Solche Atombindungen, die sich über das ganze Gitter erstrecken, sind offenbar etwas Kennzeichnendes für die intermetallischen Verbindungen in diesem Bereich des Periodischen Systems. Wir werden auf anderem Wege ganz ähnlichen Erkenntnissen kommen. Bemerkt sei an dieser Stelle, daß „Riesen anionen“, wie sie bei NaTl -Strukturen anzunehmen sind, auch sonst auftreten; wir kennen sie in zweidimensionaler Form in den Kohlenstoffebenen der Verbindungen des Graphits mit Rb , Cs , F , O , SO_4 usw., die von *O. Ruff, A. Schleede* und vor allem *U. Hofmann³⁾* untersucht worden sind.

B. Das Verhalten sehr unedler Metalle zueinander. Man kann das Problem einer Festlegung von Grenzen für das Auftreten intermetallischer Phasen aber auch noch auf einem anderen Wege angehen. Man kann sich nämlich fragen, wie sich die besonders typischen Metalle, d. h. also die Alkalium- und Erdalkalimetalle, zueinander verhalten. Grundsätzlich wird man dabei mit folgenden Möglichkeiten zu rechnen haben:

1. Die Metalle sind sehr ähnlich; dann ist Mischbarkeit im flüssigen und festen Zustande zu erwarten.
2. Sie sind etwas verschieden voneinander; dann wird sich die Mischbarkeit auf die Schmelze beschränken, im festen Zustand wird nur sehr beschränkte bzw. keine Mischbarkeit auftreten (eutektische Systeme).
3. Wird die Verschiedenheit noch größer, so sind zwei Möglichkeiten vorhanden:
 - a) Es tritt auch im flüssigen Zustand Nichtmischbarkeit auf.
 - b) Es bilden sich Verbindungen.

Die Fragestellung, die uns an dieser Stelle interessiert, ist also speziell die: Wann wird der Fall 3b realisiert?

Betrachten wir zunächst das Verhalten der Alkalimetalle zueinander (Tab. 2). Der Umstand, daß Kalium, Rubidium und Caesium völlige Mischbarkeit im festen Zustand zeigen, überrascht nicht und ist für unsere Betrachtungen ohne Interesse. Wichtig sind dagegen die natrium- und lithium-haltigen

Tabelle 2.
Verhalten der Alkalimetalle zueinander.

V_E		
11/16	Li/Na	flüssig nicht mischbar
27	K	desgl.
33	Rb	desgl.
40	Os	desgl.
16/27	Na/K	Eutektikum; Na, K als verd. Maximum
33	Rb	Eutektikum
40	Os	Eutektikum; vielleicht Na, Os als verd. Max.
27/33	K/Rb	Mischkristalle
40	Os	desgl.
33/40	Rb/Cs	desgl.

Systeme. Natrium bildet mit den schwereren Alkalimetallen eutektische Systeme und außerdem mit Kalium sicher und mit Caesium vielleicht eine intermetallische Verbindung. Diese intermetallischen Verbindungen sind jedoch sehr unbeständig; denn es liegen verdeckte Maxima vor. Die Struktur von Na, K ist kürzlich von *F. Laves⁴⁾* aufgeklärt worden. Der hier vorliegende MgZn_2 -Typ findet sich nach *F. Laves* als eine geometrisch besonders bevorzugte Struktur immer dann, wenn das Radienverhältnis einen bestimmten Wert hat, wobei es von untergeordneter Bedeutung ist, ob mit der Verbindungsbildung eine wesentliche Abnahme der freien Energie verbunden ist oder nicht. Bei energiearmen Verbindungen findet sich eine starke Kontraktion; bei Verbindungen, die sich ohne wesentliche Wärmetönung bilden, Raumadditivität. Da Na, K praktisch raumadditiv ist, liegt hier in Übereinstimmung mit der geringen Beständigkeit eine Verbindung vor, die man mehr als Überstruktur zu werten hat, denn als eine wirkliche Verbindung.

Betrachtet man die lithium-haltigen Systeme, so findet man durchweg Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustand. Die

³⁾ Vgl. dazu *U. Hofmann*, Ergebn. exakt. Naturwiss. 18, 229 [1939].

⁴⁾ *F. Laves u. H. J. Wallbaum*, Z. anorg. allg. Chem. 266, 110 [1942].

große Verschiedenheit des Lithiums von den übrigen Alkalimetallen führt also nicht zur Verbindungsbildung. Grundsätzlich kommen wir somit zu dem Ergebnis, daß die Tendenz der Alkalimetalle, miteinander Verbindungen zu bilden, sehr gering ist.

Fragt man sich, mit welchen Besonderheiten der Alkalimetalle dies zusammenhängen könnte, so drängt sich der Gedanke auf, daß das Entscheidende wohl der Umstand ist, daß das Volumen des Elektronengases bei diesen Elementen sehr groß ist. Man versteht nach *W. Biltz⁵⁾* unter dem Elektronengasvolumen den Raum, der übrigbleibt, wenn man von dem Atomvolumen das Eigenvolumen der positiven Ionen abzieht.

Wie Tab. 2 zeigt, liegt dieses Elektronenvolumen V_E bei den Alkaliatomen zwischen 11 und 40 $\text{cm}^3/\text{Grammatom}$. Es steigt vom Lithium zum Caesium sehr stark an, weil die Wechselwirkung zwischen den positiven Ionen und Elektronen in dieser Reihenfolge stark abnimmt. Für die Ausbildung intermetallischer Verbindungen scheint es demnach erforderlich zu sein, daß beide Komponenten einer Verbindung die Elektronen fest binden. Nur dann wird es möglich sein, daß sich in dem Elektronengas eine bestimmte Struktur ausbildet, gleichsam der erste Anfang der Ausbildung von Atombindungen, wie wir sie an der anderen Grenze der intermetallischen Verbindungen, z. B. beim NaTl , in so charakteristischer Weise in den Riesenionen vorfinden.

Für den soeben entwickelten Gedanken spricht, daß sich auch zwischen den Alkalimetallen und den Elementen der II. und III. Gruppe Verbindungen nicht ausbilden (Tab. 3). Das Elektronenvolumen ist zwar bei den Erdalkalimetallen schon etwas geringer; aber das genügt allein nicht, weil das Elektronenvolumen bei den Alkalimetallen zu groß ist. Eine Ausnahme bildet hier nur das Lithium, bei diesem ist das Elektronenvolumen eben klein genug, um mit den Erdalkalimetallen Verbindungen zu bilden.

Auch das Verhalten der Elemente der II. u. III. Gruppe zueinander paßt in diesen Rahmen (Tab. 4).

Daß Calcium, Barium und Strontium miteinander mischbar sind, liegt an ihrer Ähnlichkeit und überrascht nicht. Aber Magnesium bildet mit Calcium, Strontium und Barium Verbindungen; zwar ist beim CaMg_2 die Kontraktion bei der Verbindungsbildung ebenfalls noch gering; die Tatsache, daß CaMg_2 bei 713° unzersetzt schmilzt, zeigt jedoch, daß diese Verbindung schon wesentlich beständiger ist als Na, K . Nach unserer Auffassung liegt dies daran, daß die Elektronenvolumina jetzt schon kleiner werden. In der III. Gruppe ist nur das System Al/La untersucht, in dem sich zahlreiche Verbindungen finden.

Nicht überraschend ist, daß sich auch zwischen den Elementen der II. und III. Gruppe (Tab. 5) durchweg Verbindungen bilden. Hier haben eben beide Komponenten ein verhältnismäßig kleines Elektronenvolumen.

Tabelle 3.
Verhalten der Alkalimetalle zu den Elementen der II. und III. Gruppe.

V_E		
11/6	Li/Mg	LiMg_3
9,5	Ca	LiCa_3
16/6	Na/Mg	flüssig nicht mischbar
9,5	Oa	desgl.
27/6	K/Mg	desgl.
11/3,3	Li/Al	$\text{Li}_2\text{Al}, \text{LiAl}$
16	Na/Al	flüssig nicht mischbar
27	K/Al	desgl.

Tabelle 4.
Verhalten der Elemente der II. und III. Gruppe.

V_E		
6/9,5	Mg/Ca	Mg_2Ca
11	Sr	$\text{Mg}_2\text{Sr}; \text{Mg}_2\text{Ba};$ sonst?
10,5	Ba	$\text{Mg}_2\text{Ba}; \text{Mg}_2\text{Al}; \text{Mg}_2\text{Ca};$ sonst?
9,5/11	Ca/Sr	Mischkristalle
10,5	Ba	desgl., schmale Lücke
11/10,5	Sr/Ba	desgl.
3,3/4,7	Al/La	$\text{Al}_2\text{La}; \text{Al}_2\text{Os}; \text{Al}_2\text{Ca}$

⁵⁾ Vgl. *W. Biltz u. W. Klemm* in *W. Biltz*: Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934; *W. Biltz u. F. Weisse*, Z. anorg. allg. Chem. 233, 321 [1935]; *W. Biltz*, diese Ztschr. 47, 729 [1935].

Die eben genannten Regeln gelten natürlich nur für die intermetallischen Verbindungen selbst. Handelt es sich um salzartige Verbindungen, bei denen die Valenzelektronen der Kationen ganz zum Anion gezogen werden, dann liegen die Verhältnisse ganz anders. Hier sind ja bekanntlich die Verbindungen im allgemeinen um so beständiger, je lockerer die Valenzelektronen an die Kationen gebunden sind. In diesem Zusammenhang nehmen eine interessante Zwischenstellung Verbindungen aus ganz unedlen und ganz edlen Metallen ein, z. B. die Verbindungen der Alkalimetalle mit den Elementen der Ib-Gruppe (Tab. 5). Hier ist der „Elektronenhunger“ der edlen Atome so groß, daß sie ein vorhandenes Elektronengas weitgehend um sich herum konzentrieren, wobei sich, wie W. Biltz⁸⁾ es einmal ausgedrückt hat, gewissermaßen „Halbionen“ bilden. Es ist interessant, daß

hier noch die Beständigkeitsregeln für intermetallische Verbindungen gelten, d. h., daß die Caesium-Verbindungen unbeständiger sind als etwa die Natrium-Verbindungen. Man erkennt das besonders leicht bei den Gold-Verbindungen⁷⁾: Natrium bildet mit Gold verhältnismäßig stabile Verbindungen, während die Darstellung der Gold-Verbindungen der schweren Alkalimetalle bereits einige Experimentierkunst erfordert. Den Übergang zu den salzartigen Verbindungen zeigen diese Verbindungen dadurch, daß sie in ihren Eigenschaften nicht mehr metallisch sind, sondern mehr nichtmetallisch und von ganz bestimmten Eigenfarben. Bezeichnenderweise ist die Tendenz der weniger edlen Metalle Kupfer und Silber, Verbindungen zu bilden, geringer als die des Goldes.

Das Verhalten der Alkalimetalle zu den Elementen der IIb-Gruppe bietet grundsätzlich nichts Neues, so daß hier darauf nicht eingegangen zu werden braucht.

C. Das Verhalten der Halbmetalle zueinander. Man kann aber noch eine andere Grenzbetrachtung für die intermetallischen Verbindungen anstellen, nämlich den Übergang von den intermetallischen Verbindungen zu den Verbindungen der Nichtmetalle untereinander, wobei man jetzt also nicht das unedle Metall konstant läßt, sondern sich zwei Partner sucht, die beide an der Grenze zwischen Metall und Nichtmetall stehen, d. h. also die Halbmetalle. Man findet dann folgendes: Solange noch der nichtmetallische Charakter überwiegt, finden sich Verbindungen mit Atombindungen, d. h. also flüchtige oder diamantartige Stoffe, die nach den Regeln der Valenzlehre zusammengesetzt sind. Je metallischer die Komponenten werden, desto unbeständiger werden solche Verbindungen. Ihre Zusammensetzung folgt dann nicht mehr den Valenzregeln. Hierauf folgt aber nicht, wie man es erwarten könnte, ein Übergang zu intermetallischen Verbindungen, sondern es findet sich jetzt eine ziemlich breite Zone, in der eine Tendenz zur Verbindungsbildung überhaupt nicht zu erkennen ist, d. h. also, in der eutektischen Systeme oder Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande auftreten. Ein kennzeichnendes Beispiel hierfür bietet Tab. 7. In dieser ist das Verhalten von Silicium und Germanium zu den Elementen der V. Gruppe

Tabelle 7.

Verhalten von Silicium und Germanium zu den Elementen der Stickstoff-Gruppe.

	Si	Ge
N	Si ₃ N ₄ * farblos	Ge ₃ N ₄ farblos
P	SiP geißbraun	GeP schwarz
As	SiAs ₂ ; SiAs schwarz schwarz	GeAs ₂ ; GeAs schwarz schwarz
Sb	Eutektikum	Eutektikum
Bi	flüssig nicht mischbar	Eutektikum

* sowie Si₂N₃.

⁷⁾ Raumchemie, S. 224.

⁸⁾ W. Biltz, F. Weibke, U. Frhr. Quadt, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 297, 307 [1937].

⁹⁾ W. Klemm u. P. Pirscher, ebenda **247**, 211 [1941].

schwarz. Dem Arsen gegenüber finden sich schon mehrere Verbindungen, wobei die Silicium-Verbindungen noch stöchiometrisch zusammengesetzt sind, während die Germanium-Verbindungen breite Homogenitätsgebiete besitzen. Dann hört die Verbindungsbildung überhaupt auf. Es finden sich eutektische Systeme und bemerkenswerterweise beim System Silicium/Wismut sogar Nichtmischbarkeit im flüssigen Zustande. Obwohl also hier die Verschiedenheit der Elemente schon recht groß ist, langt es doch noch nicht zu einer Bildung von Verbindungen aus.

Wir könnten somit das Gebiet der intermetallischen Verbindungen nach drei Richtungen hin abgrenzen: nach den salzartigen Verbindungen, den unedlen Metallen und den Halbmetallen. Es sind offenbar ganz bestimmte Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit sich eine intermetallische Verbindung bildet. Leider ist die Bearbeitung dieser Grenzgebiete noch sehr lückenhaft. Es ist aber zu erwarten, daß eine weitere Untersuchung der Verhältnisse noch zu klareren Abgrenzungen und damit zu weiteren Einblicken in die Bedingungen führen wird, die für das Auftreten intermetallischer Verbindungen notwendig sind.

II. Thermochemie.

Der Nachweis, ob überhaupt Verbindungen bestehen oder nicht, genügt selbstverständlich nur für eine allererste Übersicht. Für tiefere Einblicke ist vor allem auch die Kenntnis der bei der Verbindungsbildung auftretenden Energieänderung erforderlich. Zum Teil kann man Messungen der Affinitätsgrößen mit der Aufnahme der Zustandsdiagramme verbinden, insbesondere dann, wenn eine Komponente leicht flüchtig ist. So hat z. B. W. Biltz⁹⁾ Daten für Ammoniakate, Sulfide und Phosphide ermittelt. Auch aus Messungen elektrometrischer Kräfte sind für Legierungen Wärmetönungen ermittelt worden (A. Ölander, F. Weibke¹⁰⁾). Die Mehrzahl der Systeme muß jedoch calorimetrisch untersucht werden. Und hier haben sich zum Teil erhebliche Schwierigkeiten ergeben, die zu beachtenswerten neuen thermochemischen Methoden geführt haben. Das klassische Verfahren ist ja das der Lösungscalorimetrie: Man mißt in geeigneten Lösungsmitteln die Lösungswärmen einmal der Komponenten, zum andern die der Verbindung, und zwar so, daß die gleichen Endzustände entstehen. Die Differenz der Lösungswärmen ergibt dann die gesuchte Bildungswärme. Dieses Verfahren ist für salzartige Verbindungen vielfach bewährt. Es können jedoch aus zwei Gründen Schwierigkeiten entstehen: Einmal findet sich oft kein geeignetes Lösungsmittel; manchmal kommt man dann durch Hochtemperaturcalorimeter weiter¹¹⁾. Schwerwiegender ist jedoch, daß die zu messenden Lösungswärmen meist sehr groß sind, etwa in der Größenordnung von 100 kcal/Grammatom; die zu bestimmende Bildungswärme ergibt sich also als Differenz von Einzelmessungen dieser Größenordnungen. Das ist ohne Bedeutung, wenn auch die Bildungswärmen groß sind, etwa also auch in der Größenordnung von 100 kcal/Mol liegen. Vielfach hat man aber kleine Bildungswärmen von 1–10 kcal/Mol zu messen. Dann können Unsicherheiten in den Lösungswärmen, die 1% betragen — und das läßt sich oft nicht vermeiden —, zu unerträglichen Unsicherheiten der Bildungswärmen führen, ja, unter Umständen kann sogar das Vorzeichen falsch herauskommen.

Man hat sich daher bemüht, direkte Messungen der Bildungswärmen durchzuführen. Solche sind seit langem geläufig in der Berthelotschen Bombe, mit deren Hilfe z. B. W. A. Roth¹²⁾ die Bildungswärmen einer großen Anzahl von Oxyden bestimmt hat. Das sieht allerdings einfacher aus, als es in Wirklichkeit ist. Man ist von der organischen Thermochemie her gewöhnt, die Durchführung der Messung mit der Bombe als eine Aufgabe anzusehen, die jeder zuverlässige Laborant ausführen kann. Das ist für die Verbrennung organischer Substanzen auch richtig. Anders ist es bei der Bestimmung der Bildungswärme von Oxyden. Einmal werden hier vielfach so hohe Temperaturen erreicht, daß die Frage des Materials des Verbrennungsschälchens große Schwierigkeiten macht. Zum anderen ist hier bei jeder Einzelmessung eine genaue analytische Bestimmung erforderlich, in welchem

⁷⁾ Ammoniakate vgl. z. B. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **130**, 93 [1923]; Sulfide u. Phosphide vgl. W. Biltz, Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 10 [1941]; vgl. auch zahlreiche Untersuchungen von R. Schenck.

¹⁰⁾ Vgl. das Sammelreferat von O. Kubaschewski, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 559 [1942].

¹¹⁾ Vgl. z. B. W. Biltz, G. Rohlfs u. H. U. v. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 113 [1934].

¹²⁾ Vgl. z. B. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 335 [1939].

Umfange der Umsatz stattgefunden hat und welche Verbrennungsprodukte entstanden sind. Das kann unter Umständen eine sehr schwierige Aufgabe sein. So können z. B. bei der Verbrennung von Eisen FeO , Fe_3O_4 und Fe_2O_3 entstehen, deren Mengenverhältnis quantitativ bestimmt werden muß. Die Lösung derartiger analytischer Aufgaben ist aber letzten Endes entscheidend für den Wert der Messung überhaupt. Gelegentlich sind die Messungen in der Bombe auch auf Chloride, Sulfide u. ä. ausgedehnt worden.

Es ist nun in letzter Zeit gelungen, auch die Bildungswärmen vieler intermetallischer Verbindungen direkt zu messen. F. Körber u. W. Oelsen¹⁸⁾ haben dies zuerst für Eisen-Legierungen durchgeführt, W. Seith u. O. Kubaschewski¹⁹⁾ haben das Verfahren für andere Metalllegierungen ausgebaut. Und schließlich hat F. Weibke¹⁸⁾ auch die Bildungswärme von Phosphiden auf diesem Wege bestimmt. Das Verfahren etwa von Weibke benutzt ein von Kubaschewski¹⁸⁾ entwickeltes, bei 630° arbeitendes Hochtemperaturcalorimeter. In dieses führt man ein Quarzgefäß, z. B. mit einer Mischung von Kupfer und Phosphor, ein. Dadurch erwärmt sich die Masse und setzt sich quantitativ um. Dabei kühlte sich das Calorimeter ab, weil die Ausgangsstoffe und das Quarzgefäß erwärmt werden müssen, während andererseits die Reaktionswärme zu einer Temperaturerhöhung führt. Die Unsicherheit der Korrekturgroße für die spezifische Wärme beträgt hier höchstens Zehntel-Kilocalorien/Mol, so daß sie das Endergebnis nicht sehr stark belastet. Freilich gibt es auch hier kein auf alle Fälle übertragbares Rezept; man muß vielmehr das Verhalten der einzelnen Systeme sehr genau untersuchen, um brauchbare Ergebnisse zu erzielen.

Wie man bei der anorganischen Calorimetrie immer wieder neue Wege suchen muß, um vorwärts zu kommen, zeigt eine Untersuchung von H. v. Wartenberg¹⁷⁾ über die Bildungswärme von Chrom(III)-fluorid. Für diesen Stoff gibt es kein geeignetes Lösungsmittel. v. Wartenberg stellte aber fest, daß die Umsetzung mit Magnesium-Pulver entsprechend der Gleichung $2\text{CrF}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgF}_2 + 2\text{Cr}$ schon bei Zimmertemperatur glatt verläuft, wenn man mit einem elektrisch geheizten Draht, ähnlich wie in der Berthelotschen Bombe, zündet. Die gesuchte Bildungswärme ließ sich so sehr genau bestimmen.

Wenn hier an einigen Beispielen gezeigt ist, daß man in der anorganischen Thermochemie in hohem Grade Phantasie, Materialkenntnis und Fingerspitzengefühl haben muß, um weiterzukommen, so gilt dies für physikalisch-chemische Messungen an anorganischen Stoffen ganz allgemein. Meist liegt die Schwierigkeit viel weniger in der Beherrschung der physikalischen Meßtechnik als in der Behandlung des widerstreitigen Stoffes.

III. Chemie der Übergangselemente.

A. Halogenide. Ein Problemkreis, der früher die Chemiker verhältnismäßig wenig beschäftigt hat und in der Tat auch heute erst einer fruchtbaren Behandlung zugänglich ist, ist die Chemie der Übergangselemente. Merkwürdig ist ja hier schon das Auftreten verschiedener Wertigkeiten im Gegensatz zu den Elementen mit edelgasähnlichen Ionen. Man hat sich an diese verschiedenen Wertigkeiten gewöhnt, ohne daß man mit voller Bestimmtheit sagen könnte, warum sie auftreten. Der Atombau gibt in dieser Richtung keine unmittelbaren Anhaltspunkte.

Wir sind über-

zeugt, daß Berechnungen der Gitterenergien der verschiedenen Verbindungen und Betrachtungen nach Kreisprozessen später einmal aufklären werden, warum bestimmte Wertigkeiten bevorzugt auftreten. Durchführbar sind derartige Rechnungen heute noch nicht mit genügender Genauigkeit, weil wir die Gitterenergien dieser Verbindungen nicht ohne weiteres so berechnen dürfen, als ob reine Ionenbindungen vorlägen. Vielmehr ist schon bei den Halogeniden das Verhalten ein viel verwickelteres. Dies zeigt z. B. Abb. 1¹⁸⁾, in der die Molekulervolumina der Dihalogenide von Calcium bis Zink aufgezeichnet sind. Es fehlen hier nur noch die Scandiumdihalogenide. Die oft versuchte Darstellung niederer Scandium-Verbindungen wird jetzt ohne weiteres möglich sein, nachdem W. Fischer¹⁹⁾ die Darstellung von metallischem Scandium gelungen ist. Aus den Kurven kann man zweierlei ablesen:

1. Es findet sich eine Zweiteilung, die bei der Mehrzahl der Reihen beim Mangan liegt.
2. Die jeweiligen Teilkurven sind stark nach unten durchgebogen.

Über die Gründe, die die Sonderstellung der Mn(II)-Verbindungen bedingen, ist schon des öfteren berichtet worden²⁰⁾, so daß eine erneute ausführliche Behandlung nicht erforderlich ist. Es handelt sich um den Halbabschluß des 3d-Elektronen-Niveaus. Solche halbabgeschlossenen Elektronenkonfigurationen sind energetisch ausgezeichnet. Dieses Verhalten ist besonders für die Chemie der Lanthaniden von entscheidender Bedeutung.

Näher einzugehen ist dagegen an dieser Stelle auf die Durchbiegung der Kurven nach unten. Es bedeutet das, daß zwischen den Gitterbausteinen einzelner Verbindungen irgendwelche zusätzliche Kräfte wirksam sind. Es liegen sehr viel Gründe für die Annahme vor, daß es sich dabei um Atombindungen zwischen den Metallionen handelt. Die Metallionen dieser Verbindungen besitzen ja eine nicht abgeschlossene Konfiguration und werden daher Neigung haben, miteinander Bindungen zu bilden, ebenso wie es etwa bei zwei Wasserstoff-Atomen der Fall ist, die ein H_2 -Molekül bilden. Der Unterschied ist jedoch der, daß diese Atombindungen z. B. bei H_2 und O_2 zu abgeschlossenen Molekülen führen, während sie sich bei den festen Verbindungen der Übergangselemente ungeordnet über das ganze Gitter erstrecken. Die Annahme solcher Atombindungen ist durchaus nichts Neues. Seit W. Heisenberg²¹⁾ macht man sie für das Auftreten von Ferromagnetismus bei Metallen verantwortlich. Dann liegt allerdings der Sonderfall vor, daß die Spinnmomente in einem bindenden Elektronenpaar parallel gerichtet sind. Der viel häufigere Fall, daß die Spinnmomente antiparallel sind — wie es z. B. auch beim H_2 -Molekül der Fall ist —, ist früher wenig beachtet worden, weil er nicht zu so auffälligen Erscheinungen wie dem Ferromagnetismus führt. Magnetisch macht sich vielmehr dieses Verhalten nur dadurch bemerkbar, daß die Spinnmomente dieser Elektronen in ihrer Wirkung nach außen verschwinden und daß dadurch der Paramagnetismus kleiner erscheint, als wenn freie Ionen vorhanden wären.

Ist diese Annahme richtig, so müssen sich aus dem magnetischen Verhalten Schlüsse über die Stärke dieser Bindungen ziehen lassen, die vernünftige Zusammenhänge zeigen. Daß dies der Fall ist, zeigt Tab. 8²²⁾. In dieser ist für einige Dihalogenide der aus den magnetischen Messungen abzuleitende Prozentsatz an freien Ionen angegeben, d. h. also solchen Ionen, deren Elektronen nicht durch Atombindungen mit antiparallelem Spin festgelegt sind. Je größer dieser Prozentsatz ist, desto weniger Atombindungen sind vorhanden. Die Tabelle zeigt zunächst, daß mit steigender Temperatur die Atombindungen abnehmen; das ist zu erwarten, weil durch die Temperaturbewegung diese verhältnismäßig lockeren Atombindungen aufbrechen werden. Ferner zeigt sich, daß die Zahl der freien Ionen vom Chlorid zum Jodid zunimmt.

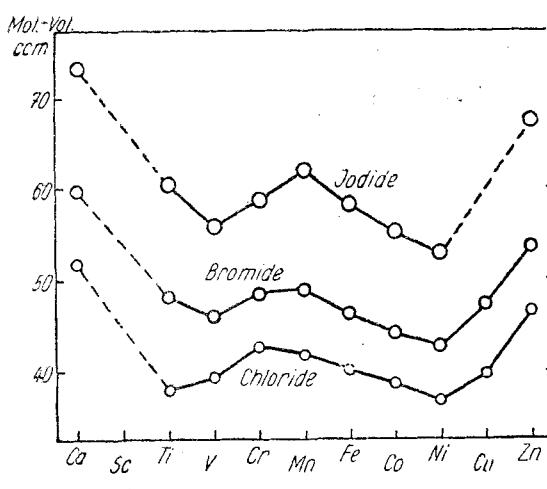


Abb. 1. Molvolumina der Dihalogenide.

Tabelle 8.
Prozentgehalt an freien Ionen.

	-183°	-78°	$+15^\circ$
TiCl_3	8	13	17
Br_2	8	15	21
I_2	7	35	52
VCl_3	15	28	38
Br_2	22	40	51
I_2	45	59	69
CrCl_3	40	60	70

¹⁸⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf **18**, 109 [1936], **19**, 209 [1937].

¹⁹⁾ Z. Elektrochem., angew. physik. Chem. **43**, 743 [1937].

²⁰⁾ F. Weibke u. G. Schrag, ebenda **47**, 222 [1941].

²¹⁾ O. Kubaschewski u. A. Walter, ebenda **45**, 630 [1939].

²²⁾ Z. anorg. alg. Chem. **249**, 100 [1942].

¹⁸⁾ Nach W. Klemm u. L. Grimm, Z. anorg. alg. Chem. **249**, 198 [1942].

¹⁹⁾ W. Fischer, K. Brünger u. H. Griessisen, ebenda **231**, 54 [1937].

²⁰⁾ Vgl. z. B. W. Klemm, Chemiker-Ztg. **66**, 365 [1942].

²¹⁾ Z. Physik **49**, 619 [1928].

²²⁾ W. Klemm u. L. Grimm, Z. anorg. alg. Chem. **249**, 209 [1942].

Auch das ist verständlich; denn bei sonst ähnlichen Umständen werden die Atombindungen um so schwächer sein, je größer die Abstände zwischen den Metall-Ionen sind. Bis hierhin sind die Verhältnisse leicht zu übersehen.

Nicht ohne weiteres zu erklären ist jedoch, warum die Festigkeit der Atombindungen von den Titan- zu den Chromhalogeniden abnimmt. Hier können wir jedoch an Ergebnisse anschließen, die die theoretische Physik ent-

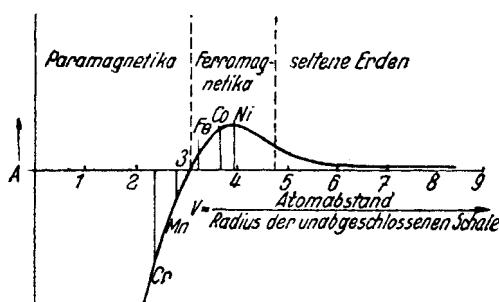


Abb. 2. Das Austauschintegral A in Abhängigkeit vom Verhältnis Atomabstand zu Schalenradius. (Schematische Darstellung.)

parallellem Spin. Je größer die Absolutwerte der A-Werte sind, desto fester sind die Atombindungen. Die Abbildung zeigt, daß die Art und Stärke der auftretenden Atombindungen von dem Verhältnis des Abstandes der bindenden Atome zu dem Durchmesser ihrer Außenelektronen abhängt. Ist dieser Quotient klein, so bilden sich sehr feste Atombindungen mit antiparallelem Spin. Wird er größer, so nimmt die Festigkeit dieser Atombindungen ab. Bei einem gewissen Grenzwert gehen die Atombindungen mit antiparallelem Spin in solche mit parallelem über. Mit wachsendem Quotienten wird die Festigkeit dieser Bindungen zunächst größer. Sie nimmt dann schließlich ab, weil die Abstände der Atome voneinander zu stark anwachsen. Die Abbildung 2 ist zunächst für Metalle entwickelt. Es wäre eine starke Stütze für die Annahme, daß auch in Halogeniden solche Atombindungen vorhanden sind, wenn sich zeigen ließe, daß auch hier eine ähnliche Gesetzmäßigkeit gilt. Daß das tatsächlich der

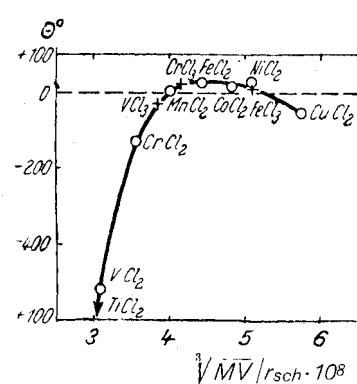


Abb. 3.
Verlauf von Θ gegen $\sqrt{MV/r_{\text{sch}}} \cdot 10^8$.

sätzen berechnen. Der Abstand der Metallatome voneinander ist hier nicht ohne weiteres anzugeben; denn einmal sind die Gitter zum Teil noch nicht aufgeklärt, und zum anderen hat im allgemeinen in derartigen Schichtengittern ein Metallatom gleichartige Nachbarn in verschiedenen Abständen, die alle zu derartigen Atombindungen beitragen können. Bei der grundsätzlich nicht großen Verschiedenheit dieser Gitter wird man jedoch keinen großen Fehler begehen, wenn man als ein ungefähres Maß für den Abstand die dritte Wurzel aus dem Molekularvolumen einsetzt. Tut man das, dann erhält man in der Tat eine Kurve, die der Abbildung 2 sehr ähnlich ist. Damit ist gezeigt, daß die Annahme von Atombindungen auch in energetischer Beziehung zu vernünftigen Ergebnissen führt. Über Einzelheiten der Abbildung 3 ließe sich freilich noch mancherlei sagen, z. B. wird man vielfach von einem Nebeneinander von Atombindungen mit parallelem und antiparallelem Spin rechnen müssen²³⁾. Das im einzelnen auszuführen, würde jedoch hier zu weit gehen. Wesentlich ist vielmehr für unsere Betrachtungen, daß es sich schon bei diesen Halogeniden nicht mehr um reine Ionenbindungen handelt, sondern daß darüber hinaus noch ein Netz von Atombindungen zwischen einem Teigitter, nämlich dem

²³⁾ Vgl. z. B. B. H. Schultz, Physica 7, 413 [1941].

der Metall-Ionen, vorhanden ist. Wir sehen hier eine Parallele zwischen dem Aufbau von Verbindungen wie NaTl . Der Unterschied liegt im wesentlichen darin, daß dort das Atombindungssystem offensichtlich fester und lückenlos ist, während es hier nur teilweise ausgebildet ist und mit steigender Temperatur immer mehr zusammenbricht.

B. Sulfide. Wesentlich verwickelter werden die Verhältnisse, wenn wir von den Halogeniden zu den Chalkogeniden übergehen. Hier wußte man bisher über die existierenden Verbindungen zum großen Teil noch nicht genügend Bescheid. Man nahm es eigentlich immer als selbstverständlich an, daß man bei den Oxyden und Sulfiden usw. genau dieselben Wertigkeitsstufen finden würde wie bei den Halogeniden bzw. in wässriger Lösung. Es ist das Verdienst von *W. Biltz*, durch eine große Zahl von Einzelarbeiten für zwei Stoffklassen, nämlich die Sulfide und Phosphide, systematische Untersuchungen angestellt zu haben, um festzustellen, welche Verbindungen im Zustandsdiagramm tatsächlich auftreten. Für die erhaltenen Ergebnisse hat *W. Biltz*²⁴⁾ eine eigenartige Darstellung gegeben, die aus Abb. 4 zu ersehen ist. Er trug nämlich

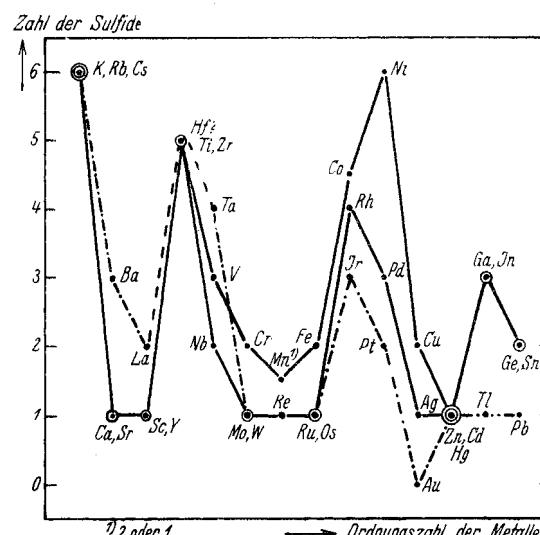


Abb. 4. Häufigkeitsperiodizität der Sulfide

auf, wieviel Verbindungen von jedem einzelnen Element vorhanden sind. Wie Abb. 4 zeigt, erhält man so eine Kurve einer bestimmten Periodizität. Diese Kurve lässt sich leicht aufspalten in zwei Teilkurven, wie es in Abb. 5 angedeutet

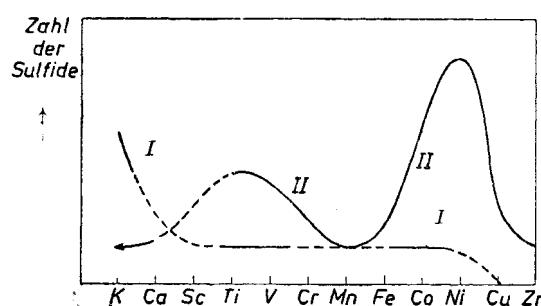


Abb. 5. Zur Deutung der Häufigkeit der Sulfide

ist: Die Kurve I, die von den Alkalihalogeniden ziemlich kontinuierlich abfällt, und die Kurve II, die zwei Maxima und ein ausgeprägtes Minimum beim Mangan zeigt.

Kurve I entspricht den Verbindungen mit Polyanionen. Solche Polyverbindungen sind von den Alkalisulfiden seit langem geläufig. Es war früher übersehen worden, daß es viel mehr solche Verbindungen gibt, so z. B. $\text{TiS}_3^{25})$ und $\text{VS}_4^{26})$. Daß diese Kurve der Polyverbindungen mit steigender Wertigkeit des Kations abfällt, ist leicht zu erklären: Die Einlagerung von neutralen Atomen in das Gitter wird um so leichter erfolgen, je kleiner die Gitterenergie ist, und diese fällt mit abnehmender Wertigkeit des Kations, d. h. also mit fallender Gruppenzahl.

²⁴⁾ Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 10 [1941]; diese Ztschr. **54**, 320 [1941].

²⁵⁾ W. Biltz, P. Ehrlich u. K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 97 [1937].

²⁶) W. Biltz u. A. Köcher, ebenda 241, 324 [1939]; vgl. auch W. Klemm u. E. Hoschek, ebenda 226, 362 [1936].

Ist somit der Grundcharakter der Kurve I leicht zu deuten, so ist es auf der anderen Seite eine noch weitgehend ungeklärte Frage, wie diese Polyanionen räumlich und in bezug auf ihre Elektronenbindungen aufgebaut sind. Der einzige Fall, bei dem man wirklich gut Bescheid weiß, sind die Polyoxyde. Für deren Aufbau kommen außer dem O_2^{2-} -Ion noch, wie röntgenographische und magnetische Messungen gezeigt haben, O_2^{1-} -Ionen in Frage²⁷). So versteht man die Existenz von Verbindungen wie K_2O_2 und KO_2 (früher als K_2O_4 bezeichnet). Die außerdem beim Rubidium und Caesium auftretenden Sesqui-oxyde sind entsprechend der Formel Rb_4O_6 ($= 2 \cdot Rb_2O_3$) als $(Rb^+)_4(O_2^{1-})_2O_2^{2-}$ aufgebaut, wie sich durch eine Bestimmung des Kristallgitters beweisen ließ²⁸). Diese Konstitution trifft jedoch nicht für die Tetrasulfide Me_2S_4 zu; denn bei diesen gibt es, wie das Fehlen von Paramagnetismus zeigt, S_2^{1-} -Ionen nicht²⁹).

Die Erklärung der Kurve II ist — zum mindesten für die Reihe Sc/Zn — bezüglich des Minimums einfach. Es handelt sich hier wieder um die Sonderstellung des Mn^{2+} -Ions, das, wie schon früher betont, energetisch durch die Halbbesetzung des 3d-Niveaus bevorzugt ist. Da das Mn^{2+} - und das S^{2-} -Ion gerade gut aufeinander abgestimmt sind, gibt es eine beständige Verbindung einer anderen Wertigkeitsstufe nicht; auch das Polysulfid MnS_2 kommt zwar in der Natur vor, ließ sich im Laboratorium jedoch noch nicht herstellen. Wenn in der ersten Hälfte der Kurve bei Titan, Vanadin und Chrom ziemlich viele Sulfide auftreten, so überrascht das nicht, da hier auch in wässriger Lösung bzw. gegenüber Halogeniden zahlreiche Wertigkeitsstufen bekannt sind. Auffällig ist dagegen das erneute Maximum der zweiten Hälfte der Kurve; denn nach dem sonstigen Verhalten hat man bei diesen Elementen das Auftreten von mehreren Wertigkeitsstufen nicht zu erwarten. Prüft man nun an Hand der Tabelle 9, um welche Verbindungen

Tabelle 9.
Stabile Sulfide (Auswahl).

TiS ₄	V ₂ S ₄		(MnS ₂)	FeS ₂	CoS ₂	NiS ₂	
Ti ₂ S ₃	V ₂ S ₃	Cr ₂ S ₃		FeS _{1.15} 1.69	Co ₃ S ₄	(Fe,Ni) ₉ S ₄	
Ti ₃ S ₃	V ₂ S	CrS	MnS	FeS	CoS	NiS	CuS
Subsulfid					Co ₄ S ₃	(Ni,Fe) ₆ S ₈	
					Co ₆ S ₅	Ni ₆ S ₅	
					~Ni ₄ S ₃	Ni ₃ S ₂	Cu ₂ S
ZrS ₃		(MoS ₃)		RuS ₂	Rh ₂ S ₃	PdS ₂	
Zr ₂ S ₃	Nb ₂ S ₃	MoS ₂			Rh ₂ S ₃	PdS	
Zr ₃ S ₃	NbS				Rh ₃ S ₄		
~Zr ₃ S					Rh ₄ S ₃		Ag ₂ S
	TaS ₃	(WS ₃)	(Re ₂ S ₃)		Ir ₃ S ₈	PtS ₂	
	Ta ₂ S ₃	WS ₃	ReS ₃	OSS ₂	Ir ₂ S ₂	PtS	
	zwei Subsulfide				Ir ₂ S ₃		

es sich eigentlich handelt, so erkennt man, daß hier „Subverbindungen“ eine wesentliche Rolle spielen, d. h. also Verbindungen, die metallreicher sind, als man es nach den sonstigen Weitigkeitsverhältnissen erwarten sollte. Bei einer Verbindung, die so metallreich ist wie Pd_4S , wird man wohl mit größeren Gruppen aus Metallatomen zu rechnen haben, die in gewisser Weise den Polyanionen der Kurve I entsprechen würden, nur daß es sich nicht um Polyanionen, sondern um Polykationen handelt. Solche Polykationen treten bekanntlich gelegentlich auch bei Halogeniden auf, z. B. bei Ag_2F und Hg_2Cl_2 . Die Gründe, warum sie sich gerade am Ende der Reihen der Übergangselemente bevorzugt bilden, kennen wir noch nicht.

Bei den Phosphiden liegen die Verhältnisse nicht so übersichtlich. Insbesondere fehlt hier die Sonderstellung des Mangans. Dies dürfte einmal daran liegen, daß dem 3wertigen Mangan eine bevorzugte Sonderstellung nicht zukommt, zum andern aber auch daran, daß der Aufbau der Phosphide sich von den rein salzartigen Verbindungen schon wesentlich stärker entfernen dürfte als der der Sulfide.

C. Oxyde. Als am weitest gehend salzartig dürften von den Chalkogeniden der Übergangselemente die Oxyde anzusehen sein, die z. T. immer noch erstaunlich wenig erforscht sind. Auch hier finden sich schon Verhältnisse, die von den gewohnten Vorstellungen über den Aufbau salzartiger Verbindungen stark abweichen. So gibt z. B. Abb. 6 eine

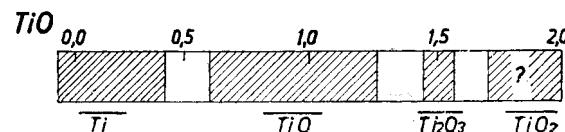


Abb. 6. Phasen im System Titan/Sauerstoff

Übersicht über die Phasenverhältnisse bei den Titanoxyden, wie sie P. Ehrlich³⁰⁾ bestimmt hat. Charakteristisch ist, daß die Homogenitätsgebiete äußerst breit sind. Dies ist besonders bei der TiO-Phase der Fall. Bemerkenswert ist darüber hinaus, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs im metallischen Titan außerordentlich groß ist. Es dürfte dies ein Grund dafür sein, daß die an Titan und an verwandten Metallen bestimmter physikalischen Daten untereinander z. T. sehr schlecht übereinstimmen. Schließlich zeigt sich noch eine dritte Besonderheit, die wiederum bei der TiO-Phase besonders ausgeprägt ist: Das Gitter — es handelt sich um ein einfaches NaCl-Gitter — ist außerordentlich lückenhaft besetzt. Solche lückenhaften Besetzungen findet man bei Chalkogeniden der Übergangselemente auch sonst vielfach. Die Lückenstellen können wie es z. B. beim TiO mit einer Fehlbesetzung von etwa einem Sechstel der Fall ist, statistisch über das Gitter verteilt sein. Es kann damit aber auch die Ausbildung einer Überstruktur vorhanden sein, wie es bei CrS und FeS der Fall ist. Eine besonders charakteristische Überstruktur fand G. Brauer³¹⁾ beim Niob(II)-oxyd, bei dem die lückenhafte Besetzung sogar 25% beträgt; das so entstehende Gitter ergibt sich aus Abb. 7.

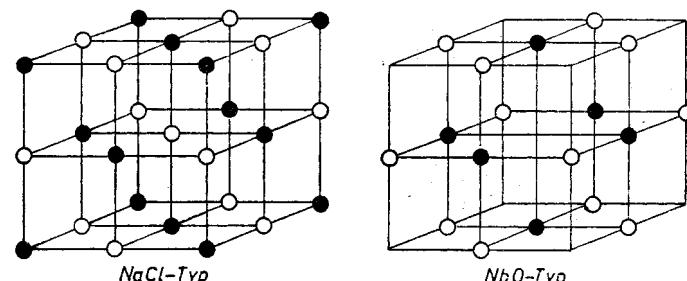


Abb. 7. Beziehungen zwischen NaCl- und NbO-Typ.

Worauf diese lückenhafte Besetzung im einzelnen zurückzuführen ist, ist noch nicht anzugeben.

Die große Phasenbreite, die man bei derartigen Verbindungen oft findet, hat offenbar ihren Grund in folgendem³²⁾

- Energetisch unterscheiden sich die verschiedenen Wertigkeitsstufen bei diesen Verbindungen nicht sehr voneinander.
 - Die Ionen der verschiedenen Ladungsstufen sind im Bezug auf ihre Größe nicht stark voneinander verschieden.

Für die Aufklärung dieser Verhältnisse sind Modellversuche von sehr großer Bedeutung, bei denen man mit Ionen eindeutig definierter Ladung — d. h. also mit edelgasähnlichem Bau — Versuche über Mischkristallbildung durchgeführt hat. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Gitter z. T. von einer erstaunlichen Indifferenz gegenüber der Ladung der Ionen sind; das Entscheidende sind offenbar die Größenverhältnisse. So ist es für den Chemiker eine höchst überraschende Tatsache, daß Verbindungen wie Li_2TiO_3 ³³⁾ und Na_2CeO_3 ³⁴⁾ Kochsalzgitter besitzen. Auch lückenhafte Besetzung tritt dabei vielfach auf. Dies ist besonders gut untersucht beim Flußpatgitter. Hier bleibt nach E. Zintl³⁵⁾ im allgemeinen das Kationengitter bestehen, während das Anionengitter entweder lückenhaft besetzt ist (Mischkristalle aus CeO_2 und La_2O_3) oder aber auf Zwischenitterplätzen weitere Anionen enthält (SrF_2 und YF_3). Über diese allgemeine Feststellung hinaus erwächst der Forschung

²⁷) E. W. Neumann, J. chem. Physics **2**, 31 [1934]; W. Klemm u. H. Sodomann, Z. anorg. allg. Chem. **225**, 273 [1935]; W. Kassatotschkin u. Kotow, J. chem. Physics **4**, 458 [1932]; A. Helm u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. **941**, 98 [1939].

²⁸) A. Helms u. W. Klemm, ebenda **242**, 201 [1936].

²⁹⁾ W. Klemm, H. Sodomann u. P. Langmesser, ebenda **241**, 280 [1939].

³⁰) Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 362 [1939].

³¹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **248**, 1 [1941].

³²⁾ Vgl. W. Klemm, Atti X Congr. int. Chim., Roma 2, 696 [1938].

³³⁾ E. Kordes, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **92**, 139 [1935].
³⁴⁾ E. Zintl u. W. Meissner, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 96 [1940].

²⁴⁾ E. Zintl u. W. Morawietz, Z. anorg. allg. Chem.

die wichtige Aufgabe, festzustellen, wie weit diese Toleranz im einzelnen geht. Daß sie ihre Grenzen hat, ergibt sich z. B. aus der Tatsache, daß Lanthanoxyfluorid, LaOF, das ebenfalls im Flußspattyp kristallisiert³⁶⁾, zwar mit LaF₃ weitgehend Mischkristalle bildet, aber nur in sehr geringem Umfange mit La₂O₃. Solche Versuche über die Toleranz der einzelnen Gitter gegenüber systematischen Variationen einzelner Gitterbausteine erscheinen von großer Bedeutung für die Aufklärung der aktiven Stoffe (R. Fricke, G. F. Hüttig, W. Jander) sowie der Reaktionen im festen Zustande (A. Hedvall, G. Tammann, W. Jander), bei denen ja während der Umsetzung auch irgendwelche gestörten Gitterzustände durchschritten werden müssen.

Auch sonst ist das Problem der Oxyd-Chemie noch keineswegs so abgeschlossen, wie man es vielleicht angenommen hat. Erinnert sei hier z. B. an die schöne Entdeckung neuer Orthosalze durch E. Zintl³⁷⁾, d. h. den Nachweis von Verbindungen wie Na₃NO₄, Na₂NO₃ und anderen. Man sollte sich auch dieses Ergebnisses systematischer annehmen, die Kationen variieren und vor allem auch die Anionen. So sollte man Sulfide untersuchen und ferner vor allem aber auch Doppelsalze aus Halogeniden. Es werden sich dabei sicher sehr interessante Einblicke gewinnen lassen.

IV. Flüchtige Subverbindungen.

Ein Gebiet, das ebenfalls noch nach intensiver Bearbeitung verlangt, ist die Untersuchung der thermischen Eigenschaften hochschmelzender Stoffe, d. h. also der Schmelz- und Siedepunkte sowie der Umwandlungerscheinungen. Freilich ist gerade dieses Gebiet in stärkstem Maße von der Materialfrage abhängig. Nur durch besondere Kunstgriffe ist es möglich gewesen, Systeme aus sehr hoch schmelzenden Oxyden thermisch zu untersuchen (O. Ruff³⁸⁾, H. v. Wartemberg³⁹⁾). Aber es lassen sich doch auch mit verhältnismäßig einfachen Hilfsmitteln große Fortschritte erzielen. Gedacht sei hier z. B. an die Entdeckung und Untersuchung des Siliciummonoxyds, SiO, durch W. Biltz⁴⁰⁾ und E. Zintl⁴¹⁾. Die Existenz dieses leicht flüchtigen Stoffes war vorherzusehen, da sowohl die zweiwertigen Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis (z. B. GeO, PbS) als auch die

³⁶⁾ W. Klemm u. H.-A. Klein, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 167 [1941].

³⁷⁾ E. Zintl u. W. Morawietz, ebenda **230**, 372 [1938].

³⁸⁾ Vgl. z. B. O. Ruff, F. Ebert u. W. Loerper, ebenda **207**, 308 [1932] und zahlreiche frühere Mitteilungen.

³⁹⁾ Vgl. z. B. H. v. Wartemberg u. H. J. Reusch, Z. anorg. allg. Chem. **208**, 380 [1932] und früheren Mitteilungen.

⁴⁰⁾ W. Biltz u. P. Ehrlich, Naturwiss. **28**, 188 [1938].

⁴¹⁾ E. Zintl u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **245**, 1 [1940].

einwertigen des Galliums, Indiums und Thalliums leicht flüchtig sind, was z. T. auch technische Auswirkungen gefunden hat. Es war daher auch nicht überraschend, daß E. Zintl⁴²⁾ auch niedervwertige Oxyde des Bors und Aluminiums herstellen konnte.

Das Gebiet solcher flüchtigen „Subverbindungen“ erstreckt sich aber noch weiter. So haben z. B. W. Biltz und P. Ehrlich⁴³⁾ ein niederes Titanulfid gefunden, das sich ebenfalls durch große Flüchtigkeit auszeichnet. Besonders auffällig ist der Befund von P. Ehrlich⁴⁴⁾, daß Lösungen von Sauerstoff in Titan etwa der Zusammensetzung TiO_{0.2} besonders leicht verdampfen. Ähnliches gilt im System Vanadin/Sauerstoff⁴⁵⁾. Das Wesentliche zur Erklärung hat W. Biltz⁴³⁾ hervorgehoben: Durch die Einlagerung der Nichtmetallatome werden die Gitterkräfte des Metalls gelockert und die Flüchtigkeit steigt, vorausgesetzt, daß nur wenig Nichtmetall eingelagert wird. Nimmt die Menge des eingelagerten Nichtmetalls zu, dann treten elektrostatische (Ionen-) Kräfte auf, und die Flüchtigkeit nimmt wieder ab. Offen bleibt freilich die Frage, was eigentlich bei diesen niederen Titanoxyden verdampft. Das zu klären, wird allerdings mühsamer Arbeit bedürfen.

* * *

Mit dem Vorstehenden konnten von dem großen Bereich der anorganisch-chemischen Forschung der Gegenwart nur einige Teilgebiete behandelt werden. Immerhin dürfte aber dieser Ausschnitt gezeigt haben, welch eine Fülle von Problemen der Bearbeitung harrt, die z. T. Grundfragen der Chemie überhaupt betreffen. Zu ihrer Lösung gehören Mittel und Menschen. Die Mittel wird eine verantwortungsbewußte Forschungsführung zur Verfügung stellen, dessen sind wir gewiß. Sehr viel ernster ist die Frage des wissenschaftlichen Nachwuchses. Die anorganische Chemie Deutschlands hat innerhalb ganz kurzer Zeit in E. Zintl, F. Weibke und W. Jander drei besonders zukunftsreiche Forscher auf der Höhe ihrer Schaffenskraft verloren. Es ist daher heute mehr denn je die Aufgabe, junge Menschen für die Probleme der anorganischen Chemie zu begeistern, damit sie die vielen wichtigen Aufgaben, die auf diesem Gebiet zu lösen sind, in Angriff nehmen.

Eingeg. 13. November 1942. [A. 50.]

⁴²⁾ BO vgl. E. Zintl, W. Morawietz u. E. Gasinger, Z. anorg. allg. Chem. **245**, 8 [1940]; AJO vgl. den Nachruf auf E. Zintl von H. W. Kohlschütter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. A **75**, 45 [1942]. ⁴³⁾ W. Biltz, P. Ehrlich u. K. Meisel, Z. anorg. allg. Chem. **234**, 97 [1937].

⁴⁴⁾ Ebenda **247**, 53 [1941].

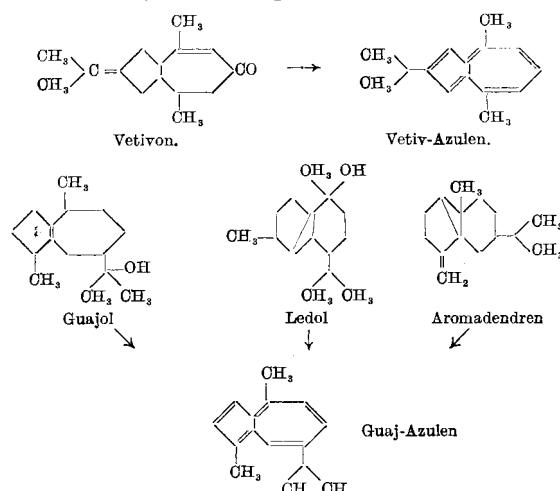
⁴⁵⁾ W. Klemm u. L. Grimm, ebenda **250**, 42 [1942].

Die Azulene

Von Dr. HERBERT ARNOLD, Forschungsinstitut für Chemothерапie zu Frankfurt a. M.

Als Azulene werden blau bis violett gefärbte, in zahlreichen ätherischen Ölen sowie in bestimmten Teerarten (im Braunkohlen-Generator-Teer und im synthetischen Cuprent-Teer) enthaltene Kohlenwasserstoffe bezeichnet. Sie liegen entweder als solche vor und bedingen die Farbe vieler ätherischer Öle, wie z. B. beim blauen Kamillenöl, oder sie finden sich als farblose Sesquiterpen-Vorstufe und können aus dieser durch chemische Umwandlung in die Farbstoffe übergeführt werden, z. B. schon durch bloßes Erhitzen auf höhere Temperaturen oder durch Säurebehandlung, besonders aber durch Anwendung von Dehydrierungsmitteln. Die Bezeichnung „Azulen“ hat S. Piesse¹⁾ erstmalig für den Blauanteil des Kamillenöls gebraucht. Für die bisher in der Natur aufgefundenen Azulene sind vorwiegend Namen gewählt worden, die ihre pflanzliche Herkunft erkennen lassen. So werden das Azulen der Kamille (Matricaria Chamomilla L.) Cham-Azulen, das des Vetiveröls Vetiv-Azulen, die aus Guajol und Elemol durch Dehydrierung gewonnenen Kohlenwasserstoffe Guaj- und Elem-Azulen genannt. Das neben dem Laktar-Azulen aus dem echten Reizker (Laktarius deliciosus L.) isolierte Verd-Azulen wurde seiner grünen Farbe entsprechend bezeichnet. Die verschiedenen Azulene unterscheiden sich z. T. schon durch ihre Farbe. Diese ist entweder rein blau, blau-violett, violettblau-violett oder im Falle des Verd-Azulens grün. Bei den durch Dehydrierung entstehenden Azulenen kann die Art des angewandten Dehydrierungsmittels für die Farbe des Azulens von Bedeutung sein. So wird z. B. aus dem Guajol mit Schwefel ein rein blaues, das S-Guaj-Azulen, mit Selen ein violettes,

das Se-Guaj-Azulen erhalten. Eine ganze Reihe von aus verschiedenen Ölen durch Dehydrierung dargestellten Azulenen gehören dem Guaj-Azulen-Typ an.



Die nahe Verwandtschaft der Azulene mit den Sesquiterpenen, die vor allem durch L. Ruzicka u. Mitarbeiter in zahlreichen Untersuchungen festgestellt werden konnte, kommt auch in ihrer Summenformel: C₁₅H₁₈ zum Ausdruck. Mit Rudolph u. Haagen-Smit²⁾ zusammen hat Ruzicka vor allem neben dem

¹⁾ Chem. News **8**, 245 [1863].

²⁾ Helv. chim. Acta **9**, 120 [1926]; **14**, 1104 [1931].