

**62. John Dobney Andrew Johnson: Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution, I. Mitteil.: Atomrefraktionen und einige Beobachtungen über den Parachor.**

[Aus d. Guy's Hospital Medical School, Universität London.]

(Eingegangen am 30. November 1931.)

Quantitative Beziehungen zwischen einer physikalischen Eigenschaft und der chemischen Konstitution sind von beträchtlichem Interesse und Nutzen, aber die Existenz von „Anomalien“ macht die Anwendung derartiger Beziehungen in kritischen Fällen von zweifelhaftem Wert. Augenblicklich stellt wahrscheinlich der Parachor<sup>1)</sup> die genaueste und nützlichste Beziehung zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften dar; aber auch hier treten „Anomalien“ auf, die unten diskutiert werden sollen. Die Entdeckung, daß semipolare Doppelbindungen einen ganz anderen Einfluß auf den Parachor haben als die gewöhnlichen unpolaren Doppelbindungen, ließ eine neue Betrachtung über die Anwendbarkeit der Molekularrefraktion als Führer bei Konstitutions-Forschungen nötig erscheinen.

Herz<sup>2)</sup> versuchte zu zeigen, daß zwischen Parachor und Molekularrefraktion einfache Proportionalität besteht, aber Sugden<sup>3)</sup> wies nach, daß die Beispiele für die Gesamtheit der organischen Verbindungen nicht richtig gewählt waren, und daß sogar in einfachen Fällen gar keine Proportionalität erkennbar ist. Aus zwei Gründen kann auch keine Proportionalität bestehen: Erstens sind die Atomrefraktions-„Konstanten“ im Gegensatz zum Atom-Parachor nicht konstant, selbst dann nicht, wenn die betreffenden Bindungen den gleichen Charakter haben. (Wie unten gezeigt wird, besteht die Möglichkeit einer Änderung des Atom-Parachors eines Elementes dann, wenn die Gruppe der Elektronen der höchsten Quantenzahl in verschiedenem Grad abgeschlossen ist, aber die Atom-Refraktionen sind auch nicht konstant, wenn das Maß der Vollständigkeit dieser Elektronengruppe sich nicht ändert.) Zweitens zeigt der Atom-Parachor periodische Änderungen, Minima treten in der 4. Gruppe des periodischen Systems auf, während bei dem periodischen Verlauf der mittleren Atomrefraktion Maxima in der 5. Gruppe liegen (soweit zuverlässige Daten vorliegen). Die Beziehung zwischen Atomgewicht und Atomrefraktion ist sehr unvollkommen untersucht; soweit zuverlässige Angaben vorhanden sind, stimmen die Ergebnisse im allgemeinen mit den Forderungen der Theorie von Sir J. J. Thomson<sup>4)</sup> überein. Die Refraktionen der Übergangs-Elemente — im weiteren Sinn des Ausdrucks — sind nicht mit Sicherheit bekannt, denn die flüssigen Derivate, deren Molekularrefraktion bestimmt worden ist, sind Substanzen, von denen die zur Berechnung der Atomrefraktionen nötigen Struktur-Eigenschaften unbekannt sind. Diese Beziehung soll in späteren Mitteilungen untersucht werden.

Trotz des Fehlens von Proportionalität zwischen Atomrefraktion und Parachor haben diese beiden Funktionen zwei Eigenschaften gemeinsam: beide sind „Oberflächen-Effekte“ und „Atomvolumina“. Man darf daher

<sup>1)</sup> Sugden, Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 [1924] u. folgende Arbeiten.

<sup>2)</sup> Herz, Ztschr. anorgan. Chem. **159**, 316 [1927].

<sup>3)</sup> Sugden, The Parachor and Valency, S. 39.

<sup>4)</sup> J. J. Thomson, The Electron in Chemistry, S. 26.

erwarten, daß die Molekularrefraktion, wenn sie auch nicht im einzelnen mit dem Parachor übereinstimmt, zur Erforschung derjenigen in den letzten Jahren bekannt gewordenen Felder herangezogen werden kann, die mit Hilfe des Parachors so erfolgreich untersucht werden sind.

Nasini<sup>5)</sup> stellte fest, daß die Atomrefraktion des Schwefels in einer Anzahl von Substanzen, von denen man heute weiß, daß sie semipolare Bindungen enthalten, beträchtlich abweicht von dem Wert, den die „Konstante“ dieses Elementes in seinen 2-wertigen Verbindungen annimmt. Er vermutete, daß eine Untersuchung von Verbindungen ähnlicher Natur beim Phosphor und Arsen ebenfalls von Interesse sein würde. In Mellors „Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry“, Bd. VIII, S. 764 findet man folgende Feststellung: „The very low refraction equivalent of phosphorus oxychloride is remarkable; it gives the atomic refraction of phosphorus as less than half that which the element has in the free state or when combined with chlorine alone.“ Weitere Untersuchungen der Refraktion von Verbindungen des Phosphors oder verwandter Elemente (mit Ausnahme von Stickstoff), in denen semipolare Doppelbindungen vorhanden sind, scheinen bis zum letzten Jahr, in dem ein Bericht über die Prüfung der physikalischen Eigenschaften, einschließlich der Molekularrefraktion, einer Reihe von Alkylphosphaten von Evans, Davies und Jones<sup>6)</sup> veröffentlicht wurde, nicht ausgeführt worden zu sein. Diese Autoren bemerken, daß man aus ihren Zahlen keinen Wert für die Refraktion des Phosphors ableiten kann, wenn man nicht den Wert für die Phosphor-Sauerstoff-Bindung kennt. Die Molekularrefraktion von Triäthylphosphit ist jedoch bekannt, und wenn man annimmt, daß die Sauerstoffatome in dieser Verbindung dieselbe Atomrefraktion haben wie in den Äthern, dann ergibt sich die Atomrefraktion des Phosphors zu 6.84, ziemlich nahe (bei Berücksichtigung der Schwierigkeit, diesen Ester in reinem Zustand zu erhalten) dem Mittelwert von 3-wertigem Phosphor in aliphatischen Verbindungen. Unter Benutzung desjenigen Wertes von Sauerstoff, der diesem Element in den Äthern zukommt, berechnet sich die mittlere Refraktion der Gruppe  $\geq P \rightarrow O$  in den Phosphaten zu 5.97 Einheiten. Es wurden nun die Molekularrefraktionen des Chlorids, sowie des Äthyl- und Butylesters der Methylphenyl-phosphinsäure<sup>7)</sup> bestimmt. Tabelle I gibt in ihren 4 Abteilungen den Wert der Atomrefraktion von 3-wertigem Phosphor in aliphatischen und aromatischen Stoffen und die Refraktion der Gruppe  $\geq P \rightarrow O$  in diesen beiden Klassen von Verbindungen an. Der Mittelwert der Atomrefraktion von 3-wertigem Phosphor in aliphatischen Verbindungen ist um 2.03 Einheiten kleiner als der von 3-wertigem Phosphor in aromatischen Verbindungen; dies röhrt von der normalen Exaltationswirkung der Phenylgruppe her. Ebenso ist der Wert der Refraktion der aliphatischen  $\geq P \rightarrow O$ -Gruppe um 1.59 Einheiten kleiner als der Wert der aromatischen  $\geq P \rightarrow O$ -Gruppe. Es ist klar, daß die semipolare Doppelbindung in den „5-wertigen“ Verbindungen die Molekularrefraktion erniedrigt. Nimmt man wieder an, daß der Sauerstoff der Gruppe  $\geq P \rightarrow O$  denselben Wert besitzt wie in den Äthern, so findet man den mittleren Beitrag der semipolaren Doppelbindung zu

<sup>5)</sup> Nasini, Gazz. chm. Ital. 10, 290 (1903).

<sup>6)</sup> Evans, Davies, Jones, Journ. chem. Soc. London 1930, 1310.

<sup>7)</sup> vergl. Gibson und Mitarbeiter, Journ. chem. Soc. London 1912, 1928, 92.

-3.92 Einheiten in aliphatischen und zu -4.36 Einheiten in aromatischen Verbindungen.

Tabelle I.

Substanz	[R <sub>L</sub> ] <sub>D</sub>	P	Substanz	[R <sub>L</sub> ] <sub>D</sub>	$\geq P \rightarrow O$
PBr <sub>3</sub> .....		9.72	(CH <sub>3</sub> .O) <sub>3</sub> PO .....	27.87	5.79
P <sub>2</sub> J <sub>4</sub> .....		9.92	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .O) <sub>3</sub> PO .....	41.87	5.93
CH <sub>3</sub> .O.PCl <sub>2</sub> .....	26.93	7.64	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .O) <sub>3</sub> PO .....	55.85	6.06
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .O.PCl <sub>2</sub> .....	32.03	8.12	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .O) <sub>3</sub> PO ..	69.62	5.97
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .O.PCl <sub>2</sub> .....	36.33	7.80	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .O] <sub>3</sub> PO ..	69.67	6.02
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .O.PCl <sub>2</sub> .....	41.17	8.02	(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> .O) <sub>3</sub> PO .....	83.57	6.07
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH.CH <sub>2</sub> .O.PCl <sub>2</sub> .....	45.30	7.53		(Mittel	5.97)
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .O) <sub>3</sub> P .....	42.78	6.84			
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P .....	39.68	8.67			
	(Mittel	8.25)			
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .P(CH <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	74.50	10.15	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\   \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} >P \nearrow O \\ \searrow Cl \end{array}$	44.63	7.74
p-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .P(CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	84.24	10.65			
p-CH <sub>3</sub> .O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .P(CH <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	71.69	10.31	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\   \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} >P \nearrow O \\ \searrow O.C_2H_5 \end{array}$	50.30	7.40
p-CH <sub>3</sub> .O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .P(CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	80.82	10.21			
p-CH <sub>3</sub> .O.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .P(C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> .....	90.48	10.63	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\   \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} >P \nearrow O \\ \searrow O.CH_2.CH_2.C_2H_5 \end{array}$	59.69	7.55
$\begin{array}{c} >P.C_6H_5 \\ < \end{array}$ .....	53.55	9.87		(Mittel	7.56)
$\begin{array}{c} >P.C_6H_5 \\ < \end{array}$ .....	58.35	10.05			
$\begin{array}{c} >P.C_6H_4.CH_3(p) \\ < \end{array}$ .....	63.27	10.36			
	(Mittel	10.28)			

Mit Hilfe dieser Ergebnisse ist die Struktur des Diäthylphosphits, die sich als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O)<sub>2</sub>P-OH oder als (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O)<sub>2</sub>HP → O darstellen läßt, zu bestimmen. Wenn man die erste Konstitutionsformel als richtig annimmt, ergibt sich die Atomrefraktion des Phosphors zu 5.17, d. h. um 3.08 Einheiten kleiner als der Mittelwert für aliphatischen 3-wertigen Phosphor; legt man dagegen die zweite Konstitutionsformel zugrunde, so ergibt sich die Refraktion der Gruppe  $\geq P \rightarrow O$  zu 6.69 in guter Übereinstimmung mit dem Wert für diese Gruppe in 5-wertigen aliphatischen Verbindungen. Der etwas zu hohe Wert weist vielleicht darauf hin, daß geringe Mengen vom „3-wertigen“ Isomeren vorhanden sind; die Differenz zwischen dem für die  $\geq P \rightarrow O$ -Gruppe beobachteten Wert und dem mittleren Wert ist jedoch nicht groß. Auch in den Verbindungen SP(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub>.S.PO(O.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sollten semipolare Doppelbindungen vorhanden sein. Wenn man für Schwefel in diesen Verbindungen den Wert 7.9 Einheiten annimmt, sind die Refraktionen der semipolaren Doppelbindungen -3.03 bzw. -3.64 Einheiten.

Eine ähnliche Beziehung gilt für den Fall der von Nasini erwähnten Schwefelverbindungen. Die Molekularrefraktion von Äthylsulfit und -sulfat für die D-Linie beträgt 31.83 bzw. 31.75 Einheiten. Das extra „doppelt“ gebundene Sauerstoffatom im Sulfat verursacht eine Abnahme

der Molekularrefraktion. Überträgt man die bei den Phosphor-Derivaten angestellten Überlegungen auf die vorliegenden Verbindungen, so ergibt sich, daß in beiden die semipolare Doppelbindung  $-1.67$  bzw.  $-1.69$  Einheiten zur Molekularrefraktion beiträgt. Analog beträgt der entsprechende Wert im Methylsulfat  $-1.75$  Einheiten.

Da die Refraktion einer semipolaren Doppelbindung keine Konstante ist — sie beträgt für Phosphorverbindungen  $-4$ , für Schwefelverbindungen  $-1.7$  Einheiten —, so wäre eine Untersuchung geeigneter Derivate anderer Elemente, welche Abkömmlinge mit semipolaren Doppelbindungen bilden, von Interesse. Stickstoff, dessen Derivate von vielen Forschern untersucht worden sind, scheint den Einfluß der Polarität dieser Bindung auf Null zu reduzieren. Verbindungen anderer Elemente mit semipolarer Doppelbindung und bekannter Molekularrefraktion sind nicht häufig. Eines der in diesem Zusammenhang interessantesten Elemente ist Arsen, aber leider sind seine Abkömmlinge von diesem Gesichtspunkt aus nicht leicht zu untersuchen. Flüssige organische Arsenverbindungen sind zwar ziemlich zahlreich, häufig aber schwer zu handhaben. Grysakiewicz-Trochimowski und Sikorski<sup>8)</sup> haben einige Angaben über die Refraktion von 3-wertigem Arsen gemacht, die durch die jetzt erhaltenen und in Tabelle II zusammengestellten Ergebnisse ergänzt werden. Jede Substanz wurde 3-mal destilliert, Anfangs- und Endfraktion wurden vernachlässigt. Die zur ersten Destillation angewandte Substanzmenge betrug mindestens 300 g außer bei den Vinylarsinen, wo in jedem Fall der Größenordnung nach 100 g als Ausgangsmaterial dienten, das nach der Vorschrift von Gibson und Johnson<sup>9)</sup> gereinigt war. Die zur Berechnung der Molekularrefraktion verwendeten Dichten sind alle auf Vakuum reduziert. Die Ergebnisse einer Untersuchung von

Tabelle II.

Substanz	[R <sub>L</sub> ] <sub>D</sub>	Refraktion des Arsens
Phenyl-dichlorarsin . . . . .	48.50	11.36
<i>m</i> -Chlorphenyl-dichlorarsin . . . . .	53.50	11.49
<i>p</i> -Bromphenyl-dichlorarsin . . . . .	56.66	11.75
<i>m</i> -Bromphenyl-dichlorarsin . . . . .	56.27	11.36
$\beta$ -Chlorvinyl-dichlorarsin . . . . .	38.16	11.49
$\beta,\beta'$ -Dichlor-divinyl-chlorarsin . . . . .	47.64	12.20
$\beta,\beta',\beta''$ -Trichlor-trivinyl-arsin . . . . .	56.68	12.47

organischen Derivaten des 5-wertigen Arsens sollen später beschrieben werden; hier sei nur kurz das Triäthylarsenat<sup>10)</sup> erwähnt. In dieser Verbindung beträgt die Refraktion der Gruppe  $\geqslant \text{As} \rightarrow \text{O}$  9.0 Einheiten. Setzt man für die Atomrefraktion von Arsen 10.9 (Mittelwert der von Grysakiewicz-Trochimowski und Sikorski bei aliphatischen Arsenverbindungen gefundenen Zahlen, so findet man als Beitrag der semipolaren Doppelbindung zur Molekularrefraktion den Wert  $-3.5$ .

<sup>8)</sup> Grysakiewicz-Trochimowski, Sikorski, Rocz. Chem. 7, 54 [1927], 8, 405 [1928]; Bull. Soc. chim. France [4] 41, 1570 [1927].

<sup>9)</sup> Gibson, Johnson, Journ. chem. Soc. London 1931, 753.

<sup>10)</sup> vergl. Hall, Journ. chem. Soc. London 51, 751 [1887].

Daß die Refraktion der semipolaren Doppelbindung sich ändert, ist nicht eigentlich verwunderlich. Es ist häufig darauf hingewiesen worden, daß diese Bindung in verschiedenem Grade polar ist, und daß der Wert ihres mittleren Dipolmomentes im gegebenen Falle von den relativen Perioden der beiden Elektronen in der Nähe der beiden Kerne abhängt. Wenn die beiden durch die semipolare Doppelbindung verbundenen Atome überhaupt deformierbar sind, dann muß der Wert für das Refraktionsäquivalent (das in Wirklichkeit ein „Molekularvolumen“ ist) dieser Bindung eine variable Größe sein, wenn auch der Betrag der Änderung klein sein könnte. Wenn man es mit einem solchen Dipol zu tun hätte, daß die Substanz wie in einem Salz vollständig ionisiert wäre, so könnte eine beträchtliche Abweichung von dem üblichen Wert der Atomrefraktion auftreten. Dasselbe gilt für den Parachor. Wenn bei Einführung einer semipolaren Doppelbindung in ein Molekül die Abnahme des Molekularvolumens (Parachor) auf einer dichteren Packung der Atome als Folge polarer Anziehung beruht, dann muß man erwarten, daß diese Abnahme von verschiedener Größe ist. In dem extremen Falle eines Salzes wäre zu erwarten, daß die Ionen-Parachore ganz verschieden von den Atom-Parachoren sind, und daß ferner die Werte der Ionen-Parachore mit der Größe des anderen Ions, mit dem das Element verbunden ist, variieren. Kurz, je größer die Deformierbarkeit eines Kations ist, desto größer ist die Differenz zwischen Ionen- und Atom-Parachor; aber die Deformation eines Anions könnte verursachen, daß der Anionen-Parachor sich dem Wert des Atom-Parachors nähert. Die von Jaeger erhaltenen und von Sugden<sup>11)</sup> zitierten Ergebnisse an einfachen Metallsalzen sind in Übereinstimmung mit dieser Vorstellung<sup>12)</sup>. Die von Mumford und Phillips<sup>13)</sup> gegebene Erklärung der Anomalie beim geschmolzenen Salz entspricht den Tatsachen nicht so gut wie es nach den Zahlen scheint. So variiert die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten des Parachors bei den Fluoriden der Alkalimetalle zwischen -1.5 (LiF) und +8.1 (CsF), bei den Chloriden zwischen +1.6 und -0.7, bei den Bromiden zwischen +0.2 und +0.5 und bei den Jodiden zwischen +4.2 und -3.4. Bei den Chloriden und Bromiden ist die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten gut; während aber die Differenz zwischen theoretischen und experimentellen Werten beim Übergang von Lithium zu Caesium bei den Fluoriden um 9.6 Einheiten steigt, fällt sie um 7.6 Einheiten bei den Jodiden. Diese Zahlen liegen außerhalb der Fehlergrenzen der Versuche. Es folgt also daraus, daß, da der Atom-Parachor ein Maß des Atomvolumens ist, er für ein gegebenes Atom mit dem Grad der Abgeschlossenheit der Gruppe der Valenz-Elektronen variiert. Um die Anwesenheit von Singulett-Bindungen in den Koordinationsverbindungen der β-Diketone zu beweisen, erschien es Sugden<sup>14)</sup> nötig zu zeigen, daß der Parachor sich in diesen nicht ändert. Seine auf die Thalliumverbindungen gegründeten Argumente wurden von Sidgwick und Sutton<sup>15)</sup> widerlegt, die gezeigt haben, daß diese Substanzen assoziiert und komplex sind, und

<sup>11)</sup> Sugden, Journ. chem. Soc. London 1929, 1291.

<sup>12)</sup> Die Daten für Rubidiumchlorid sind wahrscheinlich ungenau; der Parachor muß in Analogie zu den andern Salzen 173 Einheiten sein.

<sup>13)</sup> Mumford, Phillips, Journ. chem. Soc. London 1929, 2131.

<sup>14)</sup> Sugden, Journ. chem. Soc. London 1929, 316.

<sup>15)</sup> Sidgwick, Sutton, Journ. chem. Soc. London 1929, 1461.

daß, wenn es auch nötig ist, in ihnen die Anwesenheit von Singulett-Bindungen anzunehmen, die Unveränderlichkeit des Atom-Parachors des Thalliums nicht bewiesen ist. Wenn Quecksilber in flüssigem Zustand assoziiert ist, ist das auf Quecksilber und Diphenylquecksilber gestützte Argument hinfällig, aber der Einwand läßt sich aus anderem Grunde erheben. Wenn Natrium im flüssigen Zustand 1-wertig ist, dann müßte nach Sugden der Parachor derselbe sein wie in den Derivaten, aber wie Sugden selbst gezeigt hat, ist der beobachtete Parachor von Natrium (97.4) größer als der von Natrium und Fluor im Natriumfluorid (82.7). Wenn die Parachore der Halogen-Ionen dieselben sind wie die Parachore der kovalent gebundenen Halogenatome, dann ergibt sich unter Vernachlässigung des Wertes für die Ionen-Bindung der Ionen-Parachor von Natrium in seinem Fluorid zu 57.0, im Chlorid zu 70.5, im Bromid zu 75.8 und im Jodid zu 79.8. Im Jodid muß die Deformation gering sein und der Wert des Ionen-Parachors für das undeformierte Natrium-Ion dem Wert für das Natrium-Atom sehr nahe kommen. Ist dem aber so, dann muß für den Fall der Anionen das Entgegengesetzte gelten, nämlich daß die Ionen-Parachore größer sind als die Atom-Parachore. Berücksichtigt man dies, so sind die oben angeführten Zahlen sämtlich zu groß, was die gezogenen Schlußfolgerungen noch bekräftigt.

Es ist demnach klar, daß der Parachor des Natriums abhängt von dem Maße, bis zu dem die Valenzgruppe abgeschlossen ist. Man kann natürlich einwenden, daß die Differenzen zwischen Atom- und Ionen-Parachor bei den Halogenen und beim Natrium auf verschiedene Kern-Ladungen zurückzuführen sind, die negative Ladung der Halogen-Ionen schwächt die Kraft, mit der die Valenz-Elektronen gebunden werden, und die positive Ladung des Natrium-Ions bindet die vollständige Achterschale fester. Wenn dies richtig wäre, dann müßte der Ionen-Parachor von Natrium kleiner sein als der Parachor von Neon (25.1), denn die beiden Elektronen-Systeme sind gleich, der Unterschied besteht nur darin, daß das eine eine positive Ladung von 11, das andere aber eine Ladung von 10 Einheiten umgibt. Verfolgt man diesen Gedanken weiter, so wird man wieder zu der Unhaltbarkeit der Ansichten von Mumford und Phillips bezüglich der Erklärung der Anomalie bei geschmolzenen Salzen geführt. Nach diesen Autoren müssen für den Fall ähnlich gebauter Atome und Ionen, wie z. B. Neon und Fluor-Ion, die Radien den effektiven Kern-Ladungen umgekehrt proportional sein; die Parachore der Edelgase und der benachbarten Halogen-Ionen müßten sich wie 1 : 1.46 verhalten. Danach berechnet sich bei Anwendung von Jaegers Daten der Parachor des Natrium-Ions zu 45. Man kann jedoch beweisen, daß die Parachore von Natrium-Ion und Neon im Verhältnis 8<sup>3</sup> : 9<sup>8</sup> stehen müssen, d. h. der Parachor des Natrium-Ions ist etwa 18. Entweder ist die quantitative Berechnung von Atom- und Ionen-Parachor auf dieser Grundlage unrichtig, oder man muß einen anderen Faktor bei der Deutung der Anomalie beim geschmolzenen Salz berücksichtigen. Die große Differenz zwischen dem zu erwartenden Ionen-Parachor des Natriums und den beiden berechneten Werten spricht dafür, daß ein anderer Faktor von Bedeutung ist. Da die Berechnung der Ionen-Radien in dieser Weise zulässig ist<sup>16)</sup>, müssen die Ionen-Parachore noch von etwas außer den Ionen-Radien<sup>17)</sup> abhängen. Die

<sup>16)</sup> vergl. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 765 [1927].

<sup>17)</sup> Ionen-Radius = Radius der normalen Bahn der Valenz-Elektronen-Gruppe.

Kationen eines geschmolzenen Salzes nähern sich nicht nur den Anionen, was eine Deformation zur Folge hat, sondern sie nähern sich auch anderen Kationen, und der Grad der Annäherung hängt von den Restfeldern beider Kationen ab. Je stärker das Feld außerhalb der Bahn der Valenz-Elektronen ist, desto weniger dicht werden die Kationen sich nähern. Der Parachor wird demnach zunehmen, ein ähnliches Ergebnis folgt aus der Betrachtung der Anionen.

Zusammenfassend läßt sich über die Faktoren, die den Wert des Parachors eines Salzes bestimmen, sagen: a) daß die „wahren“, aus den Kationen-Radien berechneten Kationen-Parachore kleiner als die Atom-Parachore und sogar kleiner als die Atom-Parachore der benachbarten Edelgase sind, b) daß die „wahren“ Anionen-Parachore größer als die Atom-Parachore sind, c) daß die auf der interionischen Anziehung beruhende Deformation die „molekularen“ Parachore vermindern muß und d) daß die Abstoßung gleicher Ionen den „molekularen“ Parachor vergrößern muß.

Es ist klar, warum der beobachtete Ionen-Parachor von Natrium in seinen Halogeniden nicht so niedrig wie der oben berechnete Wert 18 ist und nicht einmal so niedrig wie der von Mumford und Phillips (l. c.) berechnete Wert 45. Daß er geringer sein muß als der Atom-Parachor des Natriums erklärt sich aus der Tatsache, daß der Effekt d) nicht größer ist als der Effekt a).

Man muß annehmen, daß elektrische Restfelder einen wesentlichen Einfluß auf den beobachteten Parachor haben. Selbst in neutralen Molekülen treten Restfelder auf, die jedes Atom umgeben, nur die große Abschirmungs-Wirkung der Oktett-Anordnung der Elektronen macht die Felder um Atome, in denen diese Anordnung vorhanden ist, zu einem zu vernachlässigenden Faktor. Wenn jedoch die Gruppe der Valenz-Elektronen eines gebundenen Atoms aus 2, 4 oder 6 Elektronen besteht, so reicht die Abschirmungs-Wirkung dieser Elektronen nicht aus, um zu verhindern, daß der Kern teilweise „exponiert“ wird; das vorhandene elektrische Feld kann dann stark sein und einen anomalen Parachor hervorrufen.

Betrachten wir eine Substanz, in deren Molekül sich ein Atom befindet, dessen Valenz-Elektronen-Gruppe nur 6 Elektronen enthält. In der Umgebung dieses Atoms muß ein positives Feld vorhanden sein, das die Elektronen der Nachbaratome anzieht, d. h. das Molekularvolumen wird aus diesem Grunde abnehmen. Die Größe der zwischen den einzelnen Elektronen des Sextetts vorhandenen Abstoßungskräfte muß kleiner sein als die in einem Atom mit einem Oktett herrschende, und die Anziehungskraft, die der Kern auf die Elektronen ausübt, muß sich in einer Abnahme des Atom-Radius auswirken. Das Molekül als ganzes würde ein merkliches elektrisches Moment aufweisen. Eine Ketten-Anordnung des Moleküls wäre dann möglich und damit eine leichte Deformation; der einzige Faktor, der eine Erhöhung des Molvolumens bewirken könnte, wäre in diesem Fall die Abstoßung zwischen gleich geladenen Teilen des Moleküls, wie z. B. zwischen Atomen, die nur Sextetts besitzen. Eine unvollständige Valenzgruppe muß daher den Parachor verkleinern.

Im Falle eines Atoms, dessen Valenzgruppe größer als ein Oktett ist — wenn das als möglich erachtet werden kann —, wird dieses Atom von einem starken negativen Feld umgeben, was durch Abstoßung der Elektronen benachbarter Atome ein erhöhtes Molekularvolumen erzeugt. Gleichzeitig muß aus den oben dargelegten Gründen der Atom-Radius zunehmen; aber der

Einfluß des in dem Molekül induzierten elektrischen Momentes wird genau derselbe sein wie bei dem Atom mit 6 Valenz-Elektronen: ein vermindertes Molekularvolumen infolge von Deformation und ein vergrößertes Molekularvolumen infolge der Abstoßung gleich geladener Teile des Moleküls. Der Einfluß des elektrischen Momentes wird geringer sein als der entsprechende Effekt bei einer ionisierten Substanz, und das Gesamtergebnis bei einer Vergrößerung der Valenzgruppe ist eine Zunahme des Parachors.

Nach Sidgwick müßte eine Erhöhung der Zahl der Elektronen in der Valenzgruppe über das Oktett hinaus eine Abnahme des Parachors zur Folge haben; die Grundlage des Beweises ist dabei die, daß das Volumen abnimmt, wenn man die 8 Elektronen, die den Valenz-Elektronen des Calciums am nächsten sind, durch die 18 Elektronen des Zinks ersetzt. Die verminderte Abschirmungs-Wirkung der 18 Elektronen wird als Ursache dafür angesehen. Zwischen diesen beiden Fällen besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied: Die Zunahme der Elektronengruppe der höchsten Quantenzahl bei den zweiwertigen Ionen des Calciums und Zinks von 8 auf 18 wird von einer Zunahme der Kernladung begleitet, wodurch die äußeren Elektronen fester gebunden werden als es bei der Ausdehnung der Valenzgruppe von 8 auf 18 der Fall wäre, wobei keine Erhöhung der Kern-Ladung stattfindet.

Sicherlich ist die auf der Änderung der Valenzgruppe beruhende Änderung des Parachors keine invariable Größe. Die Abnahme des Parachors von Wasserstoff, wenn dessen Kovalenz 2 wird<sup>18)</sup>, scheint der Feststellung zu widersprechen, daß die Ausdehnung der Valenzgruppe über die normale (2 beim Wasserstoff) eine Erhöhung des Parachors des Elementes zur Folge haben soll. Die experimentellen Ergebnisse stehen jedoch in voller Übereinstimmung mit der oben entwickelten Theorie, denn die Zunahme des Parachors bei Ausdehnung der Valenzgruppe kann durch Deformation des Wasserstoffatoms infolge der Polarität der semipolaren Doppelbindung in eine Abnahme umgewandelt werden.

### Beschreibung der Versuche.

Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid wurde, wie früher<sup>19)</sup> beschrieben, dargestellt und in den Äthylester übergeführt. Die Ausbeute schien von der zur Reaktion mit dem Säurechlorid angewandten Menge Alkohol abhängig zu sein. Wurde zuviel Alkohol verwendet, so war die Ausbeute an Ester klein, und der Rückstand im Destillationskolben bestand aus Methyl-phenyl-phosphinsäure. Dies beruhte nicht auf Spuren von Wasser im verwendeten Alkohol, obgleich Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid sehr empfindlich gegen Wasser ist, denn bei Verwendung von sorgfältig getrocknetem Äthylalkohol und wasser-freiem Methylalkohol wurden keine besseren Ergebnisse erzielt. Die Anwendung von wasser-freiem *n*-Butylalkohol führte zum selben Resultat, aber in diesem Fall ging während der Destillation des Reaktionsproduktes eine niedrig siedende Fraktion bei einer dem Siedepunkt des Di-*n*-butyläthers entsprechenden Temperatur über. Ein Überschuß von Alkohol verursacht daher die Zersetzung des gebildeten Phosphinsäure-esters in ähnlicher Weise wie Diäthyläther aus Äthylalkohol und Phosphorsäure gebildet wird. Die Neigung des Esters, thermischer Zersetzung in Olefin und

<sup>18)</sup> Sidgwick, Bayliss, Journ. chem. Soc. London 1930, 2027.

<sup>19)</sup> Gibson, Johnson, Journ. chem. Soc. London 1928, 92.

Methyl-phenyl-phosphinsäure zu unterliegen, scheint gering zu sein, denn die einmal gebildeten Ester lassen sich ohne Zersetzung destillieren.

Methyl-phenyl-phosphinsäure-*n*-butylester, Sdp.<sub>11</sub> 166°, wird wie der Äthylester und das Chlorid viscos und läßt sich in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton nicht krystallisieren (Gef.: C 61.3, H 8.1; ber. für C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P: C 62.2, H 8.1).

Zur Bestimmung der Dichte wurden kalibrierte Gewichte angewandt, die Angaben sind alle in g pro ccm, bezogen auf Vakuum, gemacht. Das Flüssigkeitsvolumen im Pyknometer betrug etwa 10 ccm mit Ausnahme von dem oben erwähnten *n*-Butylester, wo es etwa 5 ccm betrug. Die Brechungsindices wurden mit einem Pulfrich-Refraktometer bestimmt, das mir zu diesem Zwecke freundlichst von Hrn. Prof. J. R. Partington zur Verfügung gestellt wurde. Wegen der großen Neigung zur Unterkühlung war es in vielen Fällen nötig, die organischen Arsenverbindungen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton zur Krystallisation zu bringen.

Methyl-phenyl-phosphinsäurechlorid: d<sub>4</sub><sup>20</sup>(vac): 1.2656; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5606.  
— Methyl-phenyl-phosphinsäure-äthylester: d<sub>4</sub><sup>20</sup>(vac): 1.1090; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5179. — Methyl-phenyl-phosphinsäure-*n*-butylester: d<sub>4</sub><sup>20</sup>(vac): 1.0608; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.5087.

Phenyl-dichlorarsin: d<sub>4</sub><sup>24</sup>(vac): 1.6460; n<sub>D</sub><sup>24</sup>: 1.6277; n<sub>D</sub><sup>24</sup>: 1.6353; n<sub>F</sub><sup>24</sup>: 1.6541; Schmp.: 19.5°. — *p*-Bromphenyl-dichlorarsin: d<sub>4</sub><sup>22</sup>(vac): 1.9978; n<sub>D</sub><sup>22</sup>: 1.6735; Schmp.: 11.8°. — *m*-Bromphenyl-dichlorarsin: d<sub>4</sub><sup>20</sup>(vac): 2.0030; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1.6697; Schmp.: 8.7°. — *m*-Chlorphenyl-dichlorarsin: d<sub>4</sub><sup>21.2</sup>(vac): 1.7399; n<sub>C</sub><sup>24.2</sup>: 1.6360; n<sub>D</sub><sup>24.2</sup>: 1.6432; n<sub>F</sub><sup>24.2</sup>: 1.6615; Schmp.: 4.2°.

β-Chlorvinyl-dichlorarsin: d<sub>4</sub><sup>23.7</sup>(vac): 1.8819; n<sub>D</sub><sup>23.7</sup>: 1.6025; n<sub>D</sub><sup>23.7</sup>: 1.6092; n<sub>F</sub><sup>23.7</sup>: 1.6251; Schmp.: 0.1°. — β.β'-Dichlor-divinylchlorarsin: d<sub>4</sub><sup>23.4</sup>(vac): 1.6936; n<sub>C</sub><sup>23.4</sup>: 1.6014; n<sub>D</sub><sup>23.4</sup>: 1.6080; n<sub>F</sub><sup>23.4</sup>: 1.6250; n<sub>G</sub><sup>23.4</sup>: 1.6401. — β.β'.β''-Trichlortrivinyl-arsin: d<sub>4</sub><sup>23.7</sup>(vac): 1.5664; n<sub>C</sub><sup>23.7</sup>: 1.5939; n<sub>D</sub><sup>23.7</sup>: 1.6005; n<sub>F</sub><sup>23.7</sup>: 1.6158.

Hrn. Prof. C. S. Gibson F. R. S. möchte ich für Überlassung der Materialien und für sein Interesse an der Arbeit aufrichtigen Dank aussprechen.

### 63. Friedrich Klages: Die Hydrolyse der Polysaccharide, Bemerkungen zu einer gleichnamigen Abhandlung von K. Freudenberg, W. Kuhn und Mitarbeitern.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 7. Januar 1932.)

W. Kuhn und K. Freudenberg<sup>1)</sup> kommen auf Grund von Messungen der Hydrolysiergeschwindigkeit von Cellulose zu der Überzeugung, daß durch diese Messungen die Entscheidung zwischen Hauptvalenz-Kette und kleinem Molekül für die Konstitution von Cellulose und Stärke zugunsten der Ketten-Konstitution gefallen ist. Nach ihren Ausführungen hat sich für die Wiedergabe des Hydrolysenverlaufes eine Gleichung<sup>2)</sup> „als die beste Grundlage ... erwiesen“, die unter der Voraussetzung abgeleitet wird, daß die Bindungen von 2- und 3-gliedrigen Bruchstücken schneller aufgespalten werden (Reaktionskonstante k<sub>2</sub>) als sämtliche Bindungen der längeren Ketten

<sup>1)</sup> W. Kuhn, B. 63, 1503 [1930]; K. Freudenberg, W. Kuhn, W. Dürr, F. Bolz u. G. Steinbrunn, B. 63, 1510 [1930]. <sup>2)</sup> I. c. Gleichung 10.