Über Valenzzentren. III.

Das periodische System;

von

O. Hinsberg.

In meiner letzten Abhandlung¹⁾ habe ich den Versuch gemacht, einige Regelmäßigkeiten, welche sich durch die Anordnung der Elemente in der Form des periodischen Systems ergeben, vermittelt des Prinzips der mehrfachen Valenzzentren zu erklären.

Bekanntlich zeigt sich beim Übergang vom vierten zum fünften Element einer Reihe des periodischen Systems ein auffallender Sprung in der Schmelz- und Siedepunktskurve. Während die Elemente der vier ersten Gruppen mit steigender Ordnungszahl der Gruppe im Schmelz- und Siedepunkt zunehmen, findet in der nächsten, fünften Gruppe eine starke Erniedrigung von Siedepunkt (und Schmelzpunkt) statt. Neben dem sehr hoch schmelzenden und siedenden Kohlenstoff befindet sich der gasförmige Stickstoff, neben dem Silicium der niedrig siedende Phosphor, neben dem hoch schmelzenden und siedenden Germanium das leichtflüchtige Arsen. (Die Ausnahmen von dieser Regel in der dritten und fünften Reihe sollen später besprochen werden.) Diese Erscheinung steht, wie in der angeführten Abhandlung auseinander gesetzt wird, ohne Zweifel in Zusammenhang mit dem Auftreten eines neuen Valenzzentrums in dem Atom der Elemente der Gruppe V und der darauf folgenden Gruppen.

¹⁾ Vorhergehende Abhandlungen: Dies. Journ. [2] 93, 302 (1916); 94, 179 (1916); 95, 121 (1917).

Im nachfolgenden möge der Versuch gemacht werden, das damals Gesagte, sofern es sich auf das periodische System bezieht, zusammenzufassen und zu erweitern, und zwar in Form einer Besprechung der sechs ersten Reihen des periodischen Systems.

In der letzten der eben zitierten Abhandlungen habe ich Valenzzentrum = Atomkern (nach Rutherford) gesetzt. Es wird sich aber empfehlen, da über die Beschaffenheit der Atomkerne noch allzuwenig bekannt ist, hier vorläufig von Valenzzentren zu sprechen. Die Theorie der mehrfachen Valenzzentren basiert, wie bemerkt werden mag — unabhängig von jeder physikalischen Theorie —, auf Schlußfolgerungen, welche sich aus den, bei einigen Elementen (N, S) beobachteten Isomerieerscheinungen, sowie aus dem Studium der Erscheinungen der Ringäquivalenz und der Eigenschaften der Oniumverbindungen ergeben.

Erste Reihe. Die vier ersten Elemente der Reihe Li, Be, B und C haben ein Valenzzentrum, die Wertigkeit steigt von eins bis auf vier. Im vierwertigen Kohlenstoff ist die Maximalwertigkeit des Valenzzentrums erreicht; das nächste Element der Reihe, der Stickstoff, besitzt in seinem Atom zwei Valenzzentren¹⁾, von denen das eine vier-, das andere einwertig ist. Beim weiteren Fortschreiten in der Reihe von links nach rechts treffen wir auf den Sauerstoff mit einem vier- und einem zweiwertigen Valenzzentrum, ferner auf Fluor, dessen Atome ein vier- und ein dreiwertiges Valenzzentrum enthalten und schließlich in der achten Gruppe auf das Neon mit zwei vierwertigen Zentren. Die Valenzen der beiden Zentren können sich bei all diesen Elementen gegenseitig binden; die nach dieser intra-atomaren Bindung für die Außenwirkung des Atoms übrig bleibenden Valenzen, die sich besonders positiven Liganden gegenüber betätigen — die sogenannten Normalvalenzen oder besser Differential-

¹⁾ Über den Abstand der Valenzzentren in derartigen Atomen konnte beim Schwefelatom Aufschluß erhalten werden; er ist in diesem Falle ungefähr gleich dem Abstand der Mittelpunkte zweier doppelt gebundener C-Atome.

valenzen¹⁾ — nehmen der Zahl nach von links nach rechts um je eine Einheit ab.

Im Neonatom ist der Ausgleich der Valenzen der beiden vierwertigen Kerne vollständig; die inneren Bindungen sind so fest, daß Neon unter keinen Umständen mit einem anderen Element in Reaktion gebracht werden konnte. Neon ist ausschließlich nullwertig.

Die Gesetzmäßigkeit beim Aufbau der Elemente der ersten Reihe ist demnach einfacher Art: Anwachsen der Anzahl der Valenzen des ersten Zentrums von eins bis vier; hierauf Angliederung eines zweiten Valenzzentrums, dessen Wertigkeit ebenfalls von eins bis vier zunimmt. Das letzte Element der Reihe, dessen Atom zwei vierwertige Zentren umschließt, deren Valenzen sich innerhalb des Atoms ausgleichen, ist nullwertig.

Das gleiche Aufbauprinzip finden wir in der zweiten Reihe; auch hier finden wir die Angliederung eines zweiten Valenzzentrums bei dem fünften Element der Reihe, dem Phosphor; sein Atom enthält, wie das des Stickstoffs, ein vier- und ein einwertiges Zentrum. Nach ihm folgt der Schwefel, dessen Atome — vielleicht in zwei Formen, welche leicht ineinander übergehen (I und II), existieren; die experimentellen Resultate weisen hierauf hin.²⁾

Das Chloratom ist ohne Zweifel nach III gebaut, enthält also — entgegen meiner früher geäußerten Vermutung —

¹⁾ Unter Differentialvalenzzahl ist demnach die Differenz der Valenzahlen der beiden Zentren zu verstehen.

²⁾ Vgl. dies. Journ. [2] 93, 306 (1916).

nicht drei, sondern zwei Valenzzentren.¹⁾ Veranlassung zu dieser Vermutung gab die Ähnlichkeit der Chlorwasserstoffsäure mit der Cyanwasserstoffsäure, die besonders in gewissen Salzen der beiden Säuren hervortritt [AgCl , AgCN ; PbCl_2 , Pb(CN)_2 usw.]. Ich führte die Ähnlichkeit zurück auf das Vorhandensein von je drei Valenzzentren in Cl und CN . Sie läßt sich aber auch bis zu einem gewissen Grade erklären durch das Vorhandensein von je drei Bindungen in Cl und CN , drei intra-atomaren im Cl -Atom und drei intra-molekularen in der Cyangruppe.²⁾

Das letzte Element der Reihe, das Argon, ist, wie das entsprechende in der ersten Reihe, nullwertig, da die Valenzen der beiden Zentren sich vollständig neutralisieren.

Hier sei noch eine kurze Abschweifung auf das Gebiet der Elektronentheorie gemacht.

Bekanntlich spielen die Elemente der 5.—7. Gruppe in ihren Verbindungen mit den Elementen der ersten vier Gruppen oft die Rolle der Anionen, d. h. die Atome der negativen Elemente der 5.—7. Gruppe sind, sofern ihre Verbindungen mit den mehr positiven Elementen elektrolytisch dissoziiert sind, mit von diesen, den Kationen, abgegebenen Valenzelektronen geladen.³⁾ Die Gesamtzahl der Elektronen im Anion ist in diesen Fällen sehr oft gleich 8 (NaCl , Na_2S usw.). Da zwei Valenzzentren im Atom vorhanden sind, kommen also vier

¹⁾ Dies. Journ. [2] 94, 190 (1916).

²⁾ Für Br und J läßt sich dieselbe Betrachtung anstellen. Weshalb Salze, wie AgFl_2 und PbFl_2 , keine Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Halogene im engeren Sinne (und des Cyans) zeigen, bedarf noch einer näheren Erklärung.

³⁾ Die Anordnung der Elektronen im Anion und Kation ist eine ganz andere, wie die im nicht elektrolytisch dissoziierten Molekül. Formeln, wie die oben für AgCl gegebenen, gelten demnach nur für das elektrolytisch nicht dissoziierte Molekül.

Elektronen auf jedes Zentrum. Dies entspricht der von mir formulierten Gesetzmäßigkeit, derzufolge ein Valenzzentrum höchstens vier Valenzelektronen festhalten kann. Daß diese Annahme aber nicht allgemein für sämtliche Reihen des periodischen Systems gültig ist, wird die Betrachtung der dritten Reihe ergeben.

Die Elemente der dritten Reihe zeigen bekanntlich zum Teil einen anderen Typus, wie die der beiden vorhergehenden Reihen; sie verläuft anormal. Die sämtlichen Elemente der dritten Reihe sind Metalle; mit den Metalloiden fehlt der starke Abfall von Schmelz- und Siedepunkt beim Übergang vom vierten zum fünften Element der Reihe (Ti, Va). Die Zahl der Elemente ist gleich zehn, ist also um zwei größer wie die der beiden vorhergehenden Reihen. Ein nullwertiges Element fehlt — die Reihe schließt mit dem zweiwertigen Nickel.

Die Eigenschaften der Elemente der dritten Reihe lassen sich vielleicht wie folgt auf die Anordnung der Valenzzentren und Valenzen im Atom der Elemente zurückführen.

Es wird angenommen, daß sich in diesen Atomen ein Valenzzentrum befindet, welches maximal sechswertig sein kann. Dementsprechend wächst die Zahl der von dem Zentrum ausgehenden Valenzen vom ersten Element der Reihe, dem Kalium, an bis zum sechsten, dem Chrom, von eins bis sechs. Die Sechswertigkeit des Chroms zeigt sich bekanntlich in seiner höchsten stabilen Sauerstoffverbindung¹⁾, dem Chromtrioxyd, und zwar hat CrO_3 , ähnlich wie CO_2 und SO_2 , wenig Neigung, Hydratformen zu bilden. Dies läßt auf eine gleichartige Bindung der drei O-Atome und damit auf eine symmetrische Verteilung der sechs Valenzen im Raume schließen.

Das nächste Element der Reihe, das Mangan, umfaßt in seinem Atom neben dem sechswertigen Zentrum ein zweites einwertiges Valenzzentrum. Dieser Forderung entsprechend

¹⁾ Riesenfeld hat eine Reihe von Perchromaten beschrieben, welche sich von den Säuren H_2CrO_8 , H_3CrO_7 und HCrO_5 ableiten. R. nimmt in ihnen zum Teil siebenwertiges Chrom an. Da die Verbindungen äußerst labil sind, dürfen sie hier außer Betracht bleiben (Ber. der naturforschenden Ges. zu Freiburg XVIII, 1).

ist es — in seiner Sauerstoffverbindung — maximal siebenwertig. In den beiden ersten Reihen ist der Eintritt eines neuen Valenzzentrums mit dem starken Abfall von Schmelz- und Siedepunkt verbunden. Das gleiche zeigt sich auch hier, wenn auch nicht in so prägnanter Weise: Chrom, Schmelzpunkt 2200° , Siedepunkt sehr hoch; Mangan, Schmp. 1225° , Siedep. 1900° .

Das nun folgende Eisen muß nach der Theorie ein sechswertiges und ein zweiwertiges Valenzzentrum besitzen. Seine maximale Wertigkeit gegenüber Sauerstoff ist aber nur 6 (in der Eisensäure), nicht 8, wie die Formel es verlangt. Nur im Eisentetracarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, ist das Eisen vielleicht achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen.¹⁾

Nun folgt Kobalt mit einem dreiwertigen neben dem sechswertigen Valenzzentrum. Es ist in seinen Sauerstoffverbindungen drei- und zweiwertig, was darauf hinweist, daß nur die Differentialvalenzen mit O in Bindung treten. Auch das letzte Element der Reihe, das Nickel, ist in seiner Sauerstoffverbindung NiO nur zweiwertig, betätigt dem O gegenüber also gleichfalls die Differentialvalenz. Doch zeigt Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, daß das Ni-Atom wahrscheinlich eine große Zahl von Valenzen (mindesten 8) besitzt. Nach dem hier gegebenen Bilde sollte Nickel höchstens zehnwertig sein.

Die Elemente der dritten Reihe zeichnen sich, wie schon hervorgehoben wurde, durch manche Eigenheiten von den Elementen der vorhergehenden Reihen aus. Der metallische Charakter²⁾ sämtlicher Elemente bis zum Ende der Reihe hängt wohl mit dem Vorwiegen des sechswertigen Valenz-

¹⁾ Im Pentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wäre das Eisen dann allerdings zehnwertig.

²⁾ Und damit das (von Ti ab) niedrige Atomvolumen.

zentrums zusammen. Daß die Reihe nicht mit einem nullwertigen Element endet — wie die beiden vorhergehenden Reihen —, wird hier erklärt durch die Ungleichartigkeit der beiden Valenzzentren, von denen das erste maximal sechs, das zweite nur vier Valenzen betätigen kann. Unerklärt bleibt vorläufig die Vorliebe für die Dreiwertigkeit in den Salzen und den Sauerstoffverbindungen vom Titan an (Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3), sowie die starke Färbung der Salze und Oxyde vom Titan ab.

Vierte Reihe. Das Kupfer wird in der Regel als erstes Element der vierten Reihe angeführt; seinem hohen Schmelz- und Siedepunkt entsprechend kann es ebensogut als letztes Element der dritten Reihe betrachtet werden. Ich fasse es als Übergangselement von der dritten zur vierten Reihe auf, über dessen Atom, bezüglich der Anordnung der Valenzen und Zentren, vorläufig noch nichts ausgesagt werden kann. Von dem zweiwertigen Zink ab ist die Entwicklung der vierten Reihe normal. Die Zahl der Valenzen des ersten Zentrums steigt im Germanium bis zu vier, dann wird das zweite Valenzzentrum angegliedert, dessen Wertigkeit von eins (im Arsen) bis zu vier steigt. Das letzte Element der Reihe, Krypton, ist dementsprechend nullwertig.

Die fünfte Reihe ist, wie die dritte, in ihrer Entwicklung anormal; die Atome ihrer Elemente bauen sich auf einem Valenzzentrum auf, welches im Maximum sechswertig wird (Molybdän), und dem ein zweites Valenzzentrum sich anschließt, dessen Wertigkeit bis vier steigt. Das dem Mangan entsprechende Element ist in der fünften Reihe nicht bekannt. Dem Eisen entspricht hier das Ruthenium, dessen Atome ein sechs- und ein zweiwertiges Zentrum enthalten; in seiner höchsten Sauerstoffverbindung ist es achtwertig, betätigt also seine sämtlichen Valenzen. Das nun in der Reihe folgende, dem Kobalt entsprechende Rhodium ist in seinen Salzen und seiner beständigen Sauerstoffverbindung dreiwertig, betätigt also wesentlich die Differentialvalenzen. Deshalb gilt für das letzte Element der Reihe, das Palladium, dessen beständiges Oxyd die Formel PdO besitzt.

Das in der Reihe der Elemente folgende Silber entspricht dem Kupfer; es darf als Übergangselement von der fünften

zur sechsten Reihe aufgefaßt werden. Letztere, mit dem zweiwertigen Cadmium beginnend, verläuft normal und endet mit einem nullwertigen Element, Xenon.

Die nun im periodischen System nach dem Vorhergang von Cs und Ba folgenden Elemente der seltenen Erden sind bezüglich ihrer chemischen Eigenschaften noch wenig durchforscht, auch ist die Art ihrer Einreihung in das System noch nicht endgültig festgestellt.

Es wäre daher verfrüht, sie in die hier gemachte Betrachtung einzubeziehen, welche also hiermit ihren Abschluß finden möge.

Freiburg i/B.