

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 49.

1. *Über Molekülbildung als Frage des Atombaues; von W. Kossel.*

Die Periodizität des Verhaltens, die früher, als das wesentlichste Charakteristikum in der Reihe der Elemente, allen Versuchen über Atomstruktur in erster Linie zugrunde gelegt wurde, ist durch die Resultate, die die letzten Jahre hierzu geliefert haben, stark in den Hintergrund gedrängt worden. Seit Lenards Entdeckung, daß die Kathodenstrahlenabsorption lediglich der Masse folge, zum erstenmal die Einheitlichkeit der Materie gegenüber elektrischen Phänomenen aufdeckte, hat die Zahl der dahin deutenden Tatsachen ständig zugenommen, bis schließlich die Gesetze der Röntgenstrahlspektren in schärfster Weise sicherstellten, daß wir in den Elementen eine kontinuierliche Reihe von Bauten gleicher Art vor uns haben, in denen von Schritt zu Schritt gleichartige Änderungen der Dimensionen sich vollziehen. Es ist darum mehr und mehr versucht worden¹⁾, sich auch in der Behandlung des chemischen Verhaltens einer Vorstellung anzunähern, die überall nur die Bestandteile desselben einheitlichen Baumaterials im Spiel sieht und alle Einführung von ad hoc angenommenen Bestandteilen spezieller Art vermeidet, und die in den periodischen Phänomenen nur die Äußerung der Anordnungen der äußersten unter den erwähnten Bestandteilen sieht. Zu diesem Thema soll die vorliegende Arbeit beitragen, indem sie die Frage untersucht, wie einfach die Grundannahmen sein dürfen, um die großen Züge der Molekülbildung damit darstellen zu können und welcherlei Annahmen von den Grundtatsachen unbedingt gefordert werden.

Das Ergebnis ist, daß ungemein wenig spezielle Annahmen von vornherein nötig sind, um eine Darstellung von eine Reihe von den Grundtatsachen des Gebietes derjenigen Verbindungen

1) Vgl. etwa aus letzter Zeit: A. v. d. Broek, *Physik. Zeitschr.* **14.** p. 32. 1913, sowie die zweite und dritte der Bohrschen Arbeiten: *Phil. Mag.* **26.** p. 476. 857. 1913.

zu geben, die polaren Charaktere sind. Da die überwiegende Mehrzahl der Verbindungen der anorganischen Chemie, die die Mannigfaltigkeit der Elemente behandelt, polaren Charakter tragen, schrumpft damit die Zahl der Verbindungen, die speziellere, den einzelnen Elementen eigentümliche Annahmen von vornherein unbedingt fordern — und damit auch speziellere Aussagen liefern werden — sehr zusammen. Hierher gehört neben anderen Homöopolaren anderer Elemente vor allem das Gebiet der Kohlenstoffverbindungen, auf dem Hrn. Starks speziellere Bilder über Elektronenlagerung schon so ausgezeichnete Erfolge davongetragen haben¹⁾, und wo die spezielleren Anforderungen offenbar schon bei der Struktur des Diamants zu beginnen scheinen.

Der Gang der Überlegungen ist kurz der folgende.

Nachdem kurz dargestellt ist, welche spezielle Frage gerade den Anstoß gab, diesen Versuch zu unternehmen (1.), wird (Teil I) zunächst kurz angegeben, welche Voraussetzungen über die Bestandteile des Atombaus als unbedingt gegeben zugrunde gelegt werden sollen. Hier ist besonders die van den Broeksche Zählung der Elektronen im Atom zu nennen, die auf den Tatsachen der Röntgenstrahlenstreuung beruht. Wird nun die Valenzbetätigung in polaren Verbindungen völlig als Elektrovalenz, als Austausch bekannter Elektronenzahlen, aufgefaßt, so führt, wie gezeigt wird, der Gang der Valenz im periodischen System zu einem sehr einfachen Satz, nach dem die sehr scharfen Valenzcharaktere der Elemente, die ein Edelgas umgeben, als Folge des Bestrebens aufzufassen sind, die Elektronenzahl dieser naheliegenden stabilen Atomform durch Addition oder Abgabe von Elektronen zu erreichen oder doch wenigstens nicht darüber hinaus zu gehen. Als Konsequenz dieser Feststellung taucht nun die Frage auf, bis zu welchem Grade die Aufladung allein die Kräfte zu liefern vermag, die in einem polaren Molekül zwischen den Teilnehmern wirken.

Dementsprechend behandelt der *zweite Teil* die Molekülbildung selbst. Es wird untersucht, ob die denkbar einfachste Darstellungsweise für polar konstituierte Verbindungen, die

1) Vgl. etwa Hrn. Starks zusammenfassende Darstellung in: Die Prinzipien der Atomdynamik, Bd. III. Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig 1915.

den Atomen lediglich eine ihrer (Haupt-)Valenz entsprechende Ladung zuschreibt, von allen speziellen Annahmen über Gestalt der Atome aber absieht, indem sie sie als glatte Kugeln idealisiert und die Ladung in den Mittelpunkt verlegt, das Verhalten derartiger Moleküle wiederzugeben vermag. Die Konsequenzen eines solchen Bildes sind trotz seiner Einfachheit schon sehr mannigfaltig — sie beziehen sich in erster Linie auf Aufbau und Eigenschaften anorganischer Komplexe. Es wird hier zunächst der Fall des Ammoniums und daran das Verhalten dieser Auffassung zu anderen, besonders zur Abegg'schen, Theorie der komplexen Verbindungen erläutert. Dann wird der allgemeine Fall der komplexen Verbindung aufgestellt (31) und die wichtigsten Klassen an Beispielen erläutert. Hierunter liefert der spezielle Fall der Doppeloxyde, auf deren einer Seite Wasserstoff steht (Hydroxyde) wegen des charakteristischen Überganges von basischer zu saurer Funktion ein Beispiel von besonderer Deutlichkeit (44). Darauf werden die Konsequenzen der erwähnten Auffassung für die Einlagerung von Wasser (349) und Ammoniak (53) behandelt, in denen (wie schon bei den Hydroxyden) eine eigentümliche Folgerung, die die vorgeschlagene, gewöhnliche Feldkraft verwendende Theorie von jeder Einzelkrafthypothese unterscheidet, zutage tritt. Die charakteristischsten Folgerungen werden schließlich verdeutlicht, indem die Eigenschaften des verwandten Schemas in einfachster Form zahlenmäßig verfolgt werden (63).

Der III. Teil kehrt schließlich zu den Fragen des I. Teiles zurück, indem nunmehr, da im II. Teil besondere unbedingte Anforderungen an die Elektronenanordnung sich nicht herausstellten, sondern eine völlig symmetrische Ladungsanordnung schon recht brauchbar war, die ihrem Wesen nach zahlenmäßige Feststellung des I. Teiles benutzt und einige Konsequenzen der nunmehr naheliegendsten Elektronenanordnung gegeben werden.

1. Sucht man den erfolgreichen Versuch Hrn. Bohrs¹⁾, die Konstitution der Atome darzustellen, in seiner jetzigen Form auf Atome mit mehreren Elektronen streng anzuwenden, so stellen sich, wie Hr. Bohr schon in seiner ersten Darstellung andeutete,

1) N. Bohr, *Phil. Mag.* **26.** p. 1, 476, 857. 1913.

Schwierigkeiten heraus. Es läßt sich zwar zeigen, daß die Größenordnung der K-Eigenfrequenzen sämtlicher Atome sehr gut wiedergegeben wird, wenn man sie dem innersten Elektronenring zuordnet, und damit ist gesichert, daß an den Grundvorstellungen über die Größe der Zentralladungen allgemein festzuhalten ist. Indes wird, wenn man die beim Wasserstoff so ausgezeichnet bewährten Ansätze zur Gewinnung zahlenmäßiger Daten weiter zu verwenden sucht, schon beim Helium eine unzutreffende Ablösungsspannung (27 statt 20,5 Volt) erhalten, und bei den darauf folgenden Elementen müssen zum Teil, um dem chemischen Verhalten zu genügen, Annahmen über die Elektronenlage gemacht werden, die nicht mit dem übereinstimmen, was nach den vorher verwendeten Ansätzen für die stabilste Anordnung gehalten werden muß. Während beim Wasserstoff, besonders nach der strengen Behandlung der Dispersion durch Hrn. Debye¹⁾, der größere Teil der vorliegenden Fragen vom gegenwärtigen Entwicklungsstadium des Bohrschen Modelles befriedigend beantwortet wird, muß demnach für die komplizierteren Atome noch durchaus mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß im einzelnen eine Modifikation oder Erweiterung der Ansätze nötig werden wird.

Wo die Schwierigkeiten liegen, läßt sich am besten übersehen, wenn man die Gesetze der Linienspektren betrachtet. Zunächst sind, wenn die Emissionsfrequenzen, nach dem Grundgedanken der Bohrschen Auffassung, den Energien zugeordnet sind, die bei Lagenänderungen von Elektronen in einem Potentialfeld frei werden, gewisse allgemeine Wechselbeziehungen zwischen den Linienfrequenzen verschiedener Serien zu erwarten. Für diese Wechselbeziehungen sind in der Tat in den verschiedensten Frequenzbereichen experimentelle Belege zu finden; sie scheinen für den Zusammenhang der verschiedenen X-Strahlenspektren eines Atoms maßgebend zu sein²⁾ und nehmen im Gebiet der optischen Frequenzen die wohlbekannte Form der Rydberg-Schusterschen Regel über den Zusammenhang der Seriengrenzen allgemeiner des Ritzschen Kombinationsprinzips an. Da diese Fälle die verschieden-

1) P. Debye, Sitzungsber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915.

2) W. Kossel, Verh. d. D. Physik. Ges. 16. p. 953. 1914; ferner die in S. 126 Anm. angeführten Arbeiten, die Prüfungen der Beziehung geben.

sten Frequenzen, in denen Elektronen tätig zu denken sind, umfassen (von der K-Serie bis zur Bergmannserie), ist anzunehmen, daß die erwähnten Wechselbeziehungen allgemein gelten. Danach ist die erwähnte Grundvorstellung allgemein, auch in den verwickelteren Atomen, beizubehalten. Auch hier darf mit einem Feld gerechnet werden, das Potentialeigenschaften besitzt.

Sobald indessen nun die Frequenz der einzelnen Spektrallinie absolut berechnet werden soll, tritt die Frage hinzu, welches die Ruhelagen (stationären Lagen) sind, zwischen denen das strahlende Elektron sich bewegt. Ist überhaupt nur das eine Elektron da (Balmerreihe des H-Atoms, Pickeringreihe des He), so gibt das Bohrsche Prinzip der multiplen Winkelmomente die Emission in vollendeter Weise wieder. In allen anderen Fällen muß auf die Einwirkungen Rücksicht genommen werden, die die anderen Elektronen auf das bewegte ausüben. Gewisse Fälle, in denen diese Einwirkung gering zu denken ist, lassen wenigstens eine Ableitung der Größenordnung nach zu, — so erscheint auf der einen Seite die „Wasserstoffähnlichkeit“ höherer Glieder der Bergmannserie verständlich in der Rücksicht, daß hier das Elektron so weit vom Atom entfernt gedacht werden muß, daß die verschiedene Wirkung der in größerer Nähe des Kernes liegenden übrigen Elektronen in erster Näherung vernachlässigt werden darf — während andererseits die Größenordnung der K-Frequenzen deswegen ausgezeichnet wiedergegeben wird, weil hier die emittierenden Elektronen, als innerste, in erster Linie von der Anziehung des vielfach aufgeladenen Kernes beherrscht zu denken sind, so daß hier die Einwirkung der anderen Elektronen überhaupt eine geringere Rolle spielt. Dies ist indes für die L-Frequenzen nicht einmal mehr der Größenordnung nach der Fall, da hier die anderen Elektronen aufs stärkste mitbestimmend sind, und so fehlt für diese (und ebenso für jede weitere zu erwartende Reihe niedrigerer Frequenz) und entsprechend für die damit zusammenhängenden genauen Werte der einzelnen K-Frequenzen noch jede genaue Ableitung des einzelnen Zahlenwertes. Solche Ableitung kann nur unternommen werden, wenn man die Lage der einzelnen Elektronen im Atom kennt. Diese Lage wäre die Verteilung der vorhandenen Elektronen auf die Ringe, die als stabile Lagen erlaubt sind. Nun ist aber nicht einmal mit Sicherheit

bekannt, welche Ansätze für die Bedingungen der stabilen Lagen hier zu machen sind ¹⁾, — noch weniger, welche Stabilitätsbedingungen die Zahl der Elektronen, die jeder solche Ring aufzunehmen vermag, begrenzen. Die theoretische Verfolgung dieser Möglichkeiten hat in jedem einzelnen Fall, für jede einzelne Annahme, auf mehr oder weniger verwickelte numerische Rechnungen einzugehen, so daß die Methode, Ergebnisse deduktiver Überlegungen durch Probieren zu prüfen, mindestens zunächst sehr umständlich zu handhaben ist.

Der Punkt, auf den es hier für die Weiterbildung dieser speziellen Vorstellungen ankommt, ist also bezeichnet: Unter Wahrung der angegebenen allgemeinen Grundzüge sind die Wechselwirkungen der um den Kern gruppierten Elektronen auf die Bedingungen ihrer Ruhelagen zu fassen. Es erscheint deshalb wünschenswert, alles, was über die tatsächlichen Lagen und Gleichgewichtsverhältnisse der Elektronen zu erfahren ist, zusammenzutragen, um ihre Wechselwirkungen danach beurteilen zu können. Im folgenden werden zu diesem Zweck die Valenzeigenschaften der Atome betrachtet, die, wie es scheint, ganz bestimmte Schlüsse über einige Stabilitätsverhältnisse der äußersten Elektronen zu ziehen erlauben und bestimmte Anschauungen über den gesamten Atombau nahelegen, wenn man sie im Zusammenhang des periodischen Systems und im Vergleich mit den X-Strahlspektren betrachtet. Die Absicht ist also, ganz ohne Rücksicht auf die Aussagen, die irgendeine der möglichen allgemeinen Annahmen über die Stabilität bestimmter Elektronenkonfigurationen machen würde, möglichst auf Grund empirischer Daten zu einer Annahme darüber zu gelangen, wie diese Konfigurationen tatsächlich beschaffen sind. Da die Betrachtung der allgemeinen Valenzeigenschaften von den spezielleren Annahmen des Bohrschen Modells, die das Wirkungsquantum einführen, unabhängig ist, sehen wir auch von diesen zunächst ab.

I.

2. *Grundannahmen.* Wir werden uns im folgenden keines der einzelnen bisher vorgeschlagenen, ins einzelne ausgeführten Atommodelle bedienen, vielmehr nur solche allgemeinere Voraussetzungen zugrunde legen, die experimentell ausreichend

1) Vgl. etwa N. Bohr, l. c. p. 398 ff. 1915.

begründet erscheinen. Wir knüpfen damit naturgemäß an wohlbekannte Überlegungen wieder an.

Als das Wesen der Molekülbildung sehen wir das Ineinandergreifen der Elektronenaufbauten verschiedener Atome an. Damit wird die Erfahrung verallgemeinert, an der Helmholtz¹⁾ seinerzeit den Begriff des elektrischen Elementarquantums entwickelte: In der elektrolytischen Dissoziation sind Molekültrennungen bekannt, in denen eine Anzahl von Elementarquanten, die mit der Zahl der nach chemischer Erfahrung in Tätigkeit zu denkenden Valenzeinheiten übereinstimmt, von einer der Komponenten an die andere abgegeben worden ist. Da frei bewegliche Elementarquanten nur mit negativer Ladung bekannt sind, wird der Ladungsaustausch speziell auf diese bezogen; ein Übergang von Elektronen wird angenommen, während die positive Ladung — deren Struktur vorläufig offen bleibe — bei der Masse des Atoms verbleibt. Die Zahl der im Atom vorhandenen Elektronen und die Bedingungen, unter denen es ihnen möglich ist, das Atom zu verlassen, werden als bestimmend angesehen für das chemische Verhalten des Atoms. Was zunächst die Gesamtzahl der Elektronen im Atom angeht, so nehmen wir Hrn. van den Broeks²⁾ Hypothese an, der sie der Ordnungszahl des Elementes im periodischen System gleich setzt. Diese Annahme erscheint nötig, um den Resultaten der Untersuchungen über Röntgenstrahlenstreuung — speziell auch den scharfen Resultaten, die bei der Wechselwirkung verschiedener Atomarten in der Kristallinterferenz über deren relative Elektronenzahl erhalten werden — zu genügen, falls nicht die genauere Ausführung der heute noch etwas lückenhaften Theorie dieses Vorganges ganz wesentliche Änderungen in den Resultaten mit sich bringt. Da, wie es scheint, niemals mehr als acht Valenzeinheiten an einem Atom tätig sind, ist in den meisten Fällen nur mit dem Austausch eines kleinen Teiles der vorhandenen Elektronen zu rechnen, und damit taucht die Frage auf, wie die Anordnung der Elektronen im Atom zu denken ist, um verstehen zu können, daß nur eine scharf bestimmte Anzahl unter ihnen in den Austausch einzutreten vermag.

1) Faraday-Vorlesung 1881; Journ. Chem. Soc. **39**. 1881; Vorträge und Reden, Bd. 1.

2) A. v. d. Broek, Physik. Zeitschr. **14**. p. 32. 1913.

Allgemein genommen, werden freilich die elektrostatischen und elektromagnetischen Kräfte, denen sie unterliegen, für sämtliche Elektronen eines Atoms durch die Annäherung eines anderen modifiziert werden. Die Erfahrung zeigt aber, daß diese Einwirkung, nach dem Verhalten der Emissionsfrequenzen geurteilt, für verschiedene Elektronen von völlig verschiedener Größenordnung ist. Wir sind gezwungen, anzunehmen, daß die Bedingungen, von denen ihre Frequenz bestimmt wird, für einige der Elektronen eines schwereren Atoms durch den Eintritt in einen Molekularverband nur in verschwindender Weise, für andere (die „optische“ Frequenzen emittieren) von Grund aus geändert werden. Sowohl durch Wertigkeitseigenschaften, wie durch dies Verhalten in der Emission wird also gefordert, daß jedem Element ein bestimmter Atomaufbau zukomme, dessen verschiedene Elektronen in verschiedenem Maße von außen zugänglich und beeinflussbar seien. Das einfachste Bild ergibt sich, indem man die unbeeinflussbaren Elektronen, deren hohe Frequenz jedenfalls in irgendeiner Form (quasielastisch oder quantenhaft) auf scharfe Bindung zurückzuführen sein wird, im Innern, die Valenz- und die in optischen Frequenzen tätigen Elektronen, die locker gebunden und beeinflussbar sind, an der Oberfläche des Atoms liegend denkt.

3. Wir fassen also weiterhin, aus den Gründen, an die wir soeben erinnerten, die Valenzeigenschaften ausdrücklich als eine Aussage über das Verhalten der äußersten Elektronen des Atoms auf und verfolgen sie nunmehr durch die Reihe der Elemente, von unten auf. Jedes folgende Element soll, der van den Broekschen Annahme gemäß, ein Elektron und ein Elementarquant positiver Ladung mehr enthalten als das vorhergehende. Zunächst zeigt allgemein die Tatsache des periodischen Wechsels der Valenzzahl, daß beim Durchschreiten der Elemente von niederen zu höheren Gewichten die Konfiguration sich nicht gleichförmig ändert (also die neu hinzukommenden Elektronen nicht etwa, wenn man annähme, daß sie einfach der schon gebildeten Anordnung außen angefügt werden, auf einer Spirale anzuordnen sind). Vielmehr werden in regelmäßigem Wechsel Konfigurationen erreicht, in denen die Zahlen der zur Valenztätigkeit fähigen Elektronen sich wiederholen, u. a. auch solche, in denen praktisch keine Neigung zum Austausch besteht, die Edelgase. Um näher auf

die hierdurch nötig werdenden Annahmen eingehen zu können, beschränken wir uns nun zunächst auf das Gebiet der zwei kleinen Perioden und den Anfang der ersten großen, das Gebiet von He bis Ti.¹⁾ Hier wiederholen sich nach je acht Stellen Elemente gleichen chemischen Charakters, gleicher Maximalvalenz. Nach Hinzufügung von acht Elektronen erhalten wir also wieder dieselbe Oberflächenanordnung im Atom. Die Kontinuität, mit der die K-Frequenzen im ganzen periodischen System von der Grundzahl (Nummer des Elementes im periodischen System) abhängen, beweist, daß die einzuführende Periodizität der Anordnung keineswegs auf das ganze Elektronengebäude zu erstrecken, sondern auf die Oberfläche zu beschränken ist. Wir können demnach der einfachsten Vorstellung folgen, die sich überhaupt denken läßt: Die Anordnung der inneren Elektronen bleibe bei aufeinander folgenden Elementen stets einander ähnlich und werde nur in ihren Dimensionen durch die kontinuierliche Zunahme der Ladungen kontinuierlich in dem Sinne geändert, der der Zunahme der charakteristischen Frequenzen entspricht. Das beim im Atomgewicht folgenden Element neu hinzukommende Elektron werde stets außen addiert und bei seiner Anordnung so verfahren, daß die beobachtete Periodizität ihrer Zugänglichkeit von außen herauskommt. — Das führt dazu, diese Elektronen, die neu hinzugefügt werden, auf konzentrischen Ringen oder Schalen anzuordnen, auf denen (etwa wegen der Stabilitätsbedingungen, über die wir nichts voraussetzen wollen) nur jeweils eine bestimmte Anzahl von Elektronen, hier acht, Platz findet. Ist ein Ring oder eine Schale vollendet, so muß beim nächsten Element eine neue begonnen werden; die Zahl der am leichtesten zugänglichen, ganz außen liegenden Elektronen wächst wiederum von Element zu Element und wiederholt so die chemischen Charaktere bei der Bildung jeder neuen Schale.

4. Es fragt sich nun, wenn wir diesen Gedanken näher prüfen wollen, in welcher Spalte des periodischen Systems die Elemente zu suchen sind, bei denen eine neue Schale mit einem einzigen außen liegenden Elektron begonnen wird. Zunächst können wir dabei von eigentlich chemischer Be-

1) Vgl. die übliche Elemententabelle (lediglich bei den seltenen Erden in Analogie mit der von Hrn. H. Biltz gegebenen Anordnung etwas abgekürzt), Tab. I, p. 247.

tätigung noch absehen. Die Eigentümlichkeit der Alkalimetalle, jederzeit mit großer Leichtigkeit Elektronen abzugeben, beispielsweise innerhalb einer in heftiger Wärmebewegung begriffenen Umgebung hohe „Emissivität“¹⁾ für Elektronen zu zeigen, läßt annehmen, daß in ihnen ein Elektron besonders locker gebunden und äußeren Einflüssen ausgesetzt liegt, läßt uns also versuchsweise in dem oben zu betrachtenden Bereich des periodischen Systems Na und K als solche Elemente betrachten, in denen außerhalb einer vollendeten Schale das erste Elektron einer neuen exponiert angeordnet ist. Den vorhergehenden Elementen, Ne und Ar, haben wir dann folgerichtig solche Atombauten zuzuschreiben, in denen eine Schale oder ein Ring von Elektronen gerade abgeschlossen wird, den diesen vorhergehenden, Fl und Cl, solche, denen dazu noch ein Elektron fehlt. Nun kennen wir diese letzteren, die Halogene unserer Perioden, aber gerade als Elemente, die sich überall, wo Gelegenheit ist, Elektronen zu verschaffen suchen; sie haben, wie es gelegentlich bezeichnet wurde, eine „hohe Affinität zum freien Elektron“.²⁾ Es scheint danach, daß die in den Edelgasen erreichte Konfiguration der äußeren Elektronen in eine gewisse Analogie mit einer Gleichgewichtslage gesetzt werden darf. Nicht nur sind die Edelgase selbst nicht geneigt, Elektronen aufzunehmen („keine Affinität zum freien Elektron“) und abzugeben (sie besitzen die höchsten der bisher gemessenen Ablösungsspannungen³⁾), sondern auch die benachbarten Konfigurationen zeigen das Bestreben, durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen Systeme derselben Gesamtelektronenzahl wie die Edelgase zu bilden. Die Konfigurationen, die diese bilden, sind also nicht nur selbst besonders stabil, allen Änderungen abgeneigt, sondern erscheinen auch als Prototyp für die Konfigurationen, die die benachbarten Systeme mit nur wenig unterschiedener Normalelektronenzahl und wenig unterschiedener positiver Ladung im Elektronenaustausch mit der Umgebung mit Vorliebe bilden. Im Bilde der Schalenanordnung, die wir zuletzt verwendeten, werden wir als das Natürlichste annehmen,

1) Über scharfe Fassung dieses Begriffes und Repräsentation durch eine charakteristische Zahlengröße vgl. P. Lenard, Über Elektronen und Metallatome in Flammen, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. d. Wiss. 1914, Abh. 17.

2) Vgl. etwa zusammenfassend: J. Franck, Verh. d. D. Phys. Ges. 11. 1910.

3) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. 15. p. 929. 1913.

daß das fremde Elektron im Halogenatom dazu dient, die fast vollendete Schale zu schließen.

Von der Erfahrung, die wir an den den Edelgasen benachbarten Elementen machten, gehen wir nun, zunächst versuchsweise, weiter. Wir nehmen auf der einen Seite an, daß durchweg ein Atom diejenigen Elektronen, die außerhalb der letzten vollendeten Schale liegen, bedeutend leichter abgibt als die, die dieser angehören. Auf der anderen Seite nehmen wir an, daß allgemein Atome, deren Elektronenzahl sich der eines Edelgases (der Vollendung einer Schale) nähert, die Tendenz besitzen, so viel fremde Elektronen zu addieren, daß die „stabile“ Form des Edelgases erreicht wird. Da die Elektronenzahl der neutralen Atome mit der Stellung in der Folge der Atomgewichte (von den bekannten, nun zum Teil schon durch die Röntgenstrahlenspektren zurechtgerückten¹⁾ Ausnahmen abgesehen) übereinstimmt, tritt die Zahl der Elektronen, die aufgenommen oder abgegeben werden können, ebenfalls in einfachen Zusammenhang mit dieser Stellung. Den Halogenen, die unmittelbar vor den Edelgasen stehen, schrieben wir die Fähigkeit zu, *ein* Elektron einzubauen; die Elemente der vorhergehenden sechsten Spalte des Systems, O und S z. B., müssen entsprechend zwei Elektronen annehmen, um die Zahl des Edelgases zu erreichen, die wiederum vorhergehenden, N und P, drei, usw. Die Tendenz zu solcher Anlagerung scheint mit wachsender Entfernung vom Edelgas abzunehmen. Auf der anderen Seite des Edelgases, in entgegengesetzter Funktion der Atome, gilt Analoges: Die elektropositivsten, am leichtesten ein Elektron abgebenden Elemente sind die Alkalimetalle; darauf folgen mit abnehmender Tendenz zur Abgabe die Erdalkalien, die schon zwei Elektronen mehr besitzen als das Edelgas. Konsequenterweise gehen wir hier ganz durch die Reihe durch: Die Elemente der III. Spalte, B, Al, besitzen drei leichter ablösbare Elektronen, die der IV. Reihe vier, die der VII. sieben, bis schließlich im achten Element, dem folgenden Edelgas, der neue Ring geschlossen wird. Offensichtlich sind wir hier ganz in Übereinstimmung mit Drudes Resultaten, der zeigte, daß mit den Resultaten über die Zahl lose sitzender Elektronen, die die Dispersion ergibt, ausgezeichnet die A begg-

1) Für CoNi vgl. Barkla u. Sadler, *Phil. Mag.* **16.** p. 550. 1908; TeJ vgl. M. Siegbahn, *Verh. d. D. Phys. Ges.* **18.** p. 39. 1916.

sche Valenztheorie übereinstimmt, wenn man jede positive Valenzstelle als ablösbares Elektron deutet. Wir gehen nun ebenfalls zur Betrachtung der Valenzbetätigung über. In den physikalischen Vorgängen, auf die wir unsere bisherigen Betrachtungen stützten, treten so hohe Aufladungen, wie sie etwa der maximalen Elektronenabgabe der Halogene entsprechen, offenbar nur sehr selten auf. Wir haben nun zu zeigen, daß der Elektronenaustausch, der zu chemischer Molekülbildung führt, unser erweitertes Bild als brauchbar erweist.

5. *Molekülbildung.* Während wir bisher allgemein vom Elektronenaustausch, den einzelne Atome mit der Umgebung pflegten, gehandelt haben, werde nun betrachtet, welches die Folgen sind, wenn wir mehrere (zunächst zwei) Atomsysteme zusammenbringen, die, wie wir es uns vorstellen, entgegengesetzte Tendenzen für diesen Austausch besitzen. Trifft etwa ein Halogenatom mit einem Alkalimetallatom zusammen, so bietet sich beiden Gelegenheit, der Tendenz, die sie auch als freie Atome zeigen, zu folgen; das Alkalimetall gibt, wie in der Flamme, das eine weit außen gelegene Elektron ab, das Halogen nimmt es auf, um seinen Ring zu schließen. Beide haften nun elektrostatisch aneinander, da das Halogensystem als Ganzes negativ, das Alkali positiv geladen ist. Diese Ladungen kommen getrennt zum Vorschein, wenn das Molekül in ein Medium hoher Dielektrizitätskonstante gebracht wird, so daß die elektrostatischen Anziehungskräfte geschwächt werden. Werden sie zu gering, um den Stoßkräften der thermischen Agitation das Gleichgewicht zu halten, so trennen sich die Systeme wie sie nunmehr sind: das Halogen behält sein unrechtmäßiges Elektron, ist Anion, das Alkalimetall zeigt Überschuß einer positiven Einheitsladung. Beide haben die chemischen Eigenschaften, die sie als neutrale Atome zeigen, völlig verloren, da sie ihre charakteristische Tendenz gesättigt haben. Diese Tatsache steht hier mit ihrer Aufladung in notwendigem Zusammenhang. Daß etwa ein K^+ -Ion nicht so auf Wasser wirkt wie ein neutrales Kaliumatom, daß die Lösung eines Chlorids nichts von den Eigenschaften einer wässrigen Lösung des Chlorgases zeigt, ist immer damit gerechtfertigt worden, daß die Atome hier eben aufgeladen seien, was ihre Eigenschaften wesentlich ändern müsse. In der Tat müßte indes begründet werden, weshalb diese Änderung ge-

rade in dem Sinn erfolgt, daß die Atome ihre charakteristische Aktivität in der Einleitung von Reaktionen aufgeben. Für uns folgt gerade dies Verhalten mit Notwendigkeit: das K^+ -Ion hat gerade mit dem äußeren Elektron das Organ seiner spezifischen chemischen Betätigung völlig verloren, das Cl^- -Ion hat das eine, das es sonst stets zu erwerben strebt, erhalten; beide sind zwar imstande, ihrer Aufladung wegen richtende und anziehende Kräfte auszuüben, gleichen aber in Hinsicht auf die Tendenz zu weiterem Elektronenaustausch völlig den Atomen träger Elemente. Wir kommen auf die Ionenbildung später (II. Teil) ausführlich zurück; zunächst haben wir die hierdurch eingeleitete Vorstellung vom Wesen der chemischen Bindung zu verdeutlichen und weiter auszudehnen. Die zwei Atome, die sich hier mit Hilfe des Überganges einer Elementarladung banden, haben sich zwar beide als einwertig betätigt, indes in polar verschiedener Weise: das Halogen zog, um die stabile Konfiguration zu bilden, ein Elektron in sein System hinein, das Alkalimetall gab es bereitwillig ab. Es ist wesentlich für unsere Vorstellung, daß in Vorgängen wie diesen nicht etwa, wie heute noch häufig geschieht¹⁾, jeder Valenzstelle, die chemisch beobachtet wird, ohne weiteres ein „Valenzelektron“ am Atom zugeordnet wird, sondern daß die spezifisch *negative* Valenzstelle — die des Halogens in unserem Falle — mit Rücksicht auf das im periodischen System folgende Element als „freier Platz“ etwa betrachtet wird, den das Atom auszufüllen bestrebt ist. Wir führen damit — wenigstens für Fälle, die diesen ähnlich sind, und das ist die bei weitem überwiegende Anzahl der anorganischen Verbindungen — als notwendig eine Polarität der Funktion, die die Atome in der Valenz betätigen, ein und erinnern schon hier daran, wie z. B. Abegg, durch seine umfassenden Betrachtungen des experimentellen Materials von rein chemischer Seite her ebenfalls zur Forderung geführt wurde, die Valenz sei als eine polare Funktion aufzufassen.

Wir unterscheiden also die beiden einzelnen Valenz„stellen“ des Halogens und des Alkalimetalles als notwendig entgegen-

1) So folgt Hr. Bohr in seinen Betrachtungen noch diesem Gebrauch — über die Konsequenzen vgl. den III. Abschnitt —, ebenso Hr. Stark, der dem Halogenatom, seiner „Einwertigkeit“ entsprechend, ein Elektron zuerteilt, an dem freilich bei Bildung elektrolytisch dissoziierender (also typisch heteropolarer) Bindung keine wesentliche Lageänderung vorgenommen wird. (S. etwa Atomdynamik III.)

gesetzte Funktionen dieser Atome und gehen weiter zu Atomen über, die von den „Gleichgewichts“formen der Edelgase weiter entfernt sind. Zunächst sei noch bemerkt, daß die Funktion des Wasserstoffs, wie klar hervorgeht, wenn man oben statt des Alkalihaloids eine Halogenwasserstoffsäure gebildet denkt, da eines Alkalimetalles analog ist, daß seine Einwertigkeit in *Abgabe* seines einzigen Elektrons besteht. Gehen wir nun von den Halogenen um eine Gruppe zurück, so finden wir, wie wir schon oben erwähnten, in den Elementen Sauerstoff und Schwefel Atome, die *zwei* Elektronen bedürfen, um die stabile Form zu bilden. Sie können diese von je zwei Atomen eines einwertig positiven Elementes, etwa eines Alkalimetalles oder des Wasserstoffs erhalten, sind dann selbst negativ aufgeladen und halten die positiven Reste dieser fremden Atome fest; sie sind ihnen gegenüber negativ zweiwertig, indem sie H_2O , H_2S , K_2O , K_2S , KOH , KSH bilden. Umgekehrt besitzen die Elemente, die zwei Stellen hinter einem Edelgas stehen, zwei Elektronen, die weit leichter ablösbar sind als die übrigen; sie sind positiv zweiwertig, halten zwei Atome fest, die ihnen je ein Elektron abnehmen ($CaCl_2$) oder eines, das zwei aufzunehmen imstande ist (CaS).

6. In all diesen Fällen kann über den Sinn der Polarität, mit der die Bestandteile fungieren, kein Zweifel bestehen, da in wässriger Lösung stets mindestens einer von ihnen bequem nachweisbar als atomistisches Ion mit charakteristischer Ladung auftritt und so auch auf die Rolle der anderen mit Sicherheit schließen läßt. Die Richtung und Größe des Elektronenaustausches kann also hier stets an der Beobachtung von Systemen, die nach dem Austausch isoliert wurden, festgestellt werden. In allen Fällen, wo diese „Elektrovalenz“ sich so direkt feststellen ließ, zeigt sie sich bekanntlich — nach dem II. Faradayschen Gesetz — übereinstimmend mit der in der Atomkettung ausgeübten Valenzzahl, genauer die „Hauptvalenz“zahl.¹⁾

Dieser Satz möge nun über die unmittelbare Erfahrung hinaus ausgedehnt werden: Wir nehmen an, daß diese Beziehung durchweg in Verbindungen ausgesprochen polar fungierender Komponenten, „heteropolaren Verbindungen“²⁾, be-

1) Vgl. darüber im II. Abschnitt, besonders 29, 31.

2) Vgl. über diese von A begg stammende Bezeichnung: II. Abschnitt.

stehe. Diese Verallgemeinerung ist insofern eine Annahme, als ein großer Teil von Verbindungen, in denen (nach den von Abegg aufgestellten Kriterien geurteilt¹⁾ die Elemente entschieden polar fungieren, in wässriger Lösung nicht weitgehend genug zerfällt, um die Größe der Ladungen der Bestandteile messen zu lassen. Wird für diese die vorgeschlagene Erweiterung des erwähnten Satzes angenommen, so lassen die bisher betrachteten Fälle für alle Elemente Sinn und Größe der Elektrovalenz angeben, denn H und O, mit deren Hilfe man die Valenzzahl der Elemente festzustellen pflegt, haben wir schon behandelt.

Da H aus allen seinen Verbindungen, die elektrolytisch zerfallen, als einfach *positives* Ion herausgelöst wird, also zeigt, daß ihm *ein* Elektron fehlt — etwa in HCl, H₂S —, so wird man einem Kontrahenten von H in heteropolarer Verbindung *stets* die Aufnahme von so viel Elektronen zuschreiben, als er, alleinstehend, H-Atome bindet. Zeigt sich so H⁺ in wässriger Lösung von HCl und H₂S, wo entsprechend Cl⁻ und S⁻ ihm gegenüberstehen, so ist anzunehmen, daß er auch in dem (im periodischen System) anschließenden Fall PH₃ in analoger Funktion im Molekül steht, so daß Phosphor hier drei Elektronen aufnahm. In diesem Fall (und analog dem des Ammoniaks) ist man gezwungen, für die Feststellung der Funktion des P(N) zu diesem Analogieschluß seine Zuflucht zu nehmen, weil in wässriger Lösung sekundäre Vorgänge eine Säurefunktion des PH₃(NH₃) nicht mehr zustande kommen lassen, so daß eine direkte Konstatierung von durch H⁺-Abspaltung entstandenen Ionen bisher nicht erfolgt ist.²⁾ Wir werden erst im II. Abschnitt sehen, wie sich diese Übertragung nun rückwärts dadurch rechtfertigt, daß sie die erwähnten sekundären Vorgänge (die basische Rolle des NH₃ und PH₃ in Wasser) verstehen läßt.

Umgekehrt wird jede heteropolare Bindung mit einem Atom O als Abgabe zweier Elektronen zu deuten sein. Man kommt hier in vielen Fällen in die Lage, sehr hohe Aufladungen anzunehmen; so ist S in SO₃ als positiv sechswertig³⁾ an-

1) R. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**. p. 337—345. 1914.

2) Dies ist indes im flüssigem NH₃ selbst möglich gewesen, vgl. Anm. 1, p. 270.

3) Vgl. hierüber eine nähere Diskussion im II. Abschnitt (40).

zusehen, entsprechend muß er sechs Elektronen verloren haben. Er muß dann, wenn er als freies Ion auftreten kann, wie das Metall eines Metalloxyds als Kation auftreten. In der Tat sind in konzentrierter Schwefelsäure Schwefelkationen anzunehmen; es entspricht der entschieden positiven Funktion, in der wir ihn vorstellen, wenn der kathodische Niederschlag Eigenschaften einer metallischen Modifikation zeigt.¹⁾

Schwefel und die Analogen Selen und Tellur sind in diesem Zusammenhang Beispiele von besonderer Wichtigkeit. Wie schon Abegg mit besonderer Klarheit hinstellte und wie wir unten noch näher betrachten werden, ist Schwefel Mitglied einer Gruppe von Elementen, die je nach Natur des Verbindungsgegnossen polar verschieden fungieren. Dieser amphotere Charakter wird im allgemeinen aus der Fähigkeit, heteropolare Verbindungen sowohl mit typisch positiven wie mit typisch negativen Elementen einzugehen, geschlossen; für Schwefel etwa aus der Existenz von K_2S und SO_3 . Indes bildet Schwefel eines der wenigen Beispiele, wo die Tatsache, daß dasselbe Atom je nach Umständen Ladungen verschiedenen Vorzeichens annimmt, direkt an der Ionenbildung demonstriert werden kann. In K_2S sind S^{--} -Ionen, in Schwefelsäuremonohydrat, wie erwähnt, positive S-Ionen, vermutlich S^{+++++} , vorhanden.²⁾

Ebenso unzweifelhaft, wie die von O, ist die Funktion des negativsten Halogens, Fl (die beiden sind die negativsten aller Elemente), das als negativ einwertig, stets ein Elektron aufnimmt, also etwa dem Schwefel in dem zu dem eben betrachteten SO_3 analogen SFl_6 ebenfalls sechs Elektronen abnimmt.

7. Zunächst soll nun in diesem Kapitel die in der Molekülbildung sich zeigende Valenzbetätigung nur zu derartigen Schlüssen über die Ladung der zusammensetzenden Atome benutzt werden, indem die Hauptvalenz stets als *Elektronvalenz*, als Aufnahme oder Abgabe von Elektronen, gedeutet wird. Wir wollen also eigentlich die Bildung von Ionen betrachten (die ja auch für die am wenigsten dissoziationsfähigen Verbindungen immerhin in minimaler Menge als exi-

1) R. Abegg, l. c. p. 338, nach Resultaten von Geuther (1854) und Martin (1904).

2) Vgl. über Analogen beim Tellur z. B. die kurze Zusammenfassung über „Valenz, Ionen“ von P. Praetorius im Handb. d. Naturwiss. Bd. VIII. p. 612.

stierend zu denken sind¹⁾ oder etwa annehmen, daß die Atome im Molekül schon als Ionen sitzen, wie wir es in unserer bisherigen Ausdrucksweise dadurch bezeichneten, daß wir sagten, das Molekül werde durch die Anziehung der entgegengesetzt geladenen Systeme zusammengehalten. Die Berechtigung solcher Annahmen im Verhältnis zum Molekülbau, die Kräfte, die zwischen den Teilnehmern wirken, und die daraus folgende Bereitwilligkeit, Ionen wirklich in merklichem Betrage frei abzugeben, soll im folgenden Abschnitt (II) betrachtet werden. Zunächst handelt es sich um das Elektronengleichgewicht im einzelnen Atom, die Wirkung benachbarter Atome auf die Gleichgewichtsform werde ausgeschlossen oder vernachlässigt.

Übertragen wir das Bild, das wir über die Zahl der Elektronen, die ein Atom aufzunehmen oder abzugeben imstande ist, im vorigen Abschnitt entwarfen, völlig in die chemische Ausdrucksweise, so haben wir für jedes Elektron, das abgegeben werden kann, eine positive, für jedes, das aufgenommen werden kann, eine negative Valenzstelle anzusetzen und erhalten (für die kleinen Perioden) das folgende Schema:

| Gruppe | I (Li) | II (Be) | III (B) | IV (C) | V (N) | VI (O) | VII (Fl) | VIII (Ne) |
|---------------------|-----------|------------|------------|-----------|----------|-----------|-------------|--------------|
| Positive Valenzen . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | — |
| Negative Valenzen . | 7 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | 0 |

Ein Mitglied der Stickstoffgruppe etwa, das fünf Elektronen abzugeben oder drei aufzunehmen vermag, erscheint gleichzeitig positiv fünf- und negativ dreiwertig; ein Mitglied der Sauerstoffgruppe positiv sechs- und negativ zweiwertig usf. Da die maximale positive Betätigung dem Atom diejenigen Elektronen nimmt, die es über die Elektronenzahl des im Atomgewicht zuletzt vorhergehenden Edelgases hinaus besitzt, die negative ihm so viel gibt, daß es die Elektronenzahl des folgenden erreicht, ist die Summe der Valenzen beiderlei Art stets gleich der Differenz der Elektronenzahlen aufeinander folgender Edelgase zu erwarten. Diese Differenz ist gleich dem Abstand, in Stellen gerechnet, den diese beiden das betrachtete Atom einschließenden Edelgase im periodischen System voneinander haben, innerhalb der kleinen Perioden also gleich acht. In Übereinstimmung mit der Festsetzung,

1) Vgl. darüber besonders R. Abegg, l. c.

die wir oben wegen des Verhaltens gegen freie Elektronen machten, daß die Tendenz zur Erreichung einer „stabilen“ Form um so höher sei, je näher schon das neutrale Atom ihr liege, hat auch hier die Tendenz zu einer Valenzbetätigung mit wachsendem Abstand von der maßgebenden Form abzunehmen. So nimmt der elektropositive Charakter der Elemente ab, je mehr man sich nach höheren Atomgewichten von einem Edelgas entfernt, ebenso der elektronegative, je mehr man davon abwärts geht. Bei den Atomen, die tatsächlich beiderlei Funktion zeigen, wie etwa die Halogene (Oxysäuren und Halogenwasserstoffsäuren), überwiegt als charakteristisch diejenige, die zu der näherliegenden stabilen Form führt, also die kleinste Zahl „von Valenzstellen“ in Tätigkeit setzt — bei den Halogenen die negative —, als charakteristische Funktion.

8. Zu einer ersten Prüfung dieser Annahmen und Verallgemeinerungen an den experimentellen Resultaten diene zunächst ein Vergleich mit der Mendelejeffschen Reihe der maximalen Oxyde und Wasserstoffverbindungen, wie sie in Tab. I schematisch am Kopf der Spalten angegeben ist. (*R* bezeichnet jeweils das gewählte Element der betreffenden Spalte.)

Von den ersten Spalten in negativer Funktion abgesehen, in denen die Zahl der tatsächlich angelagerten Atome weit hinter der Zahl zurückbleibt, die wir verallgemeinernd ansetzten, stimmen die tatsächlichen Maximalvalenzen mit unserem Schema überein. Vor allem werden nie *mehr* Valenzen betätigt, als wir voraussahen; es darf also allgemein angenommen werden, daß die Elektronenzahl der benachbarten Edelgase eine Grenze bildet, bis zu der hin jedes Element in chemischer Betätigung Elektronen aufzunehmen oder abzugeben vermag. Wann diese Grenze tatsächlich erreicht wird, ist eine sekundäre Frage, die wir später nochmals berühren.

Zu strengem Vergleich mögen die umfangreichen umfassenden Arbeiten Abeggs¹⁾ dienen. Ich gebe zunächst die wichtigsten Sätze, in denen er die Ergebnisse zusammenfaßt, zu denen ihn das experimentelle Material führt²⁾:

1) Außer der großen zitierten: Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**. p. 330. 1904, noch ergänzend: Ber. d. Deutschen Chem. Ges. **38**. p. 1386. 1905; ebenda p. 2330. Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**. p. 309. 1906.

2) L. c. 1904. p. 343, 344.

Tabelle I.¹⁾

| | 0 | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|------------------|----|------------------|--------------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|
| Höchste Oxyde. | — | R ₂ O | RO | R ₂ O ₃ | RO ₂ | R ₂ O ₅ | RO ₃ | R ₂ O ₇ | RO ₄ |
| Wasserstoffverb. | — | (RH) | (RH ₂) | (RH ₃) | RH ₄ | RH ₅ | RH ₆ | RH | |
| | | H 1 | | | | | | | |
| He | 2 | Li 3 | Be 4 | B 5 | C 6 | N 7 | O 8 | Fl 9 | |
| Ne | 10 | Na 11 | Mg 12 | Al 13 | Si 14 | P 15 | S 16 | Cl 17 | |
| Ar | 18 | K 19 | Ca 20 | Sc 21 | Ti 22 | V 23 | Cr 24 | Mn 25 | Fe Co Ni 26 27 28 |
| | | Cu 29 | Zn 30 | Ga 31 | Ge 32 | As 33 | Se 34 | Br 35 | |
| Kr | 36 | Rb 37 | Sr 38 | Y 39 | Zr 40 | Nb 41 | Mo 42 | — | Ru Rh Pd 44 45 46 |
| | | Ag 47 | Cd 48 | In 49 | Sn 50 | Sb 51 | Te 52 | J 53 | |
| X | 54 | Cs 55 | Ba 56 | Erden von 57-71 | 72 | Ta 73 | W 74 | — | Os Ir Pt 76 77 78 |
| | | Au 79 | Hg 80 | Tl 81 | Pb 82 | Bi 83 | — | 75 84 85 | |
| Eman. | 86 | — | Ra 88 | — | Th 90 | — | U 92 | | |

„Jedes Element besitzt sowohl eine positive wie eine negative Maximalvalenz, die sich stets zur Zahl 8 summieren, und zwar entspricht die erstere der Gruppennummer.

Ob ein Element seine positive oder seine negative Elektrovalenz betätigt, hängt von der polaren Natur seiner Verbindungsgenossen ab. Die Betätigung einer Valenzart scheint die der anderen sehr stark zu hindern, ohne sie jedoch, wie wir später sehen werden, ganz aufzuheben.

Wir wollen im folgenden diejenigen Valenzen jedes Elementes, die an Zahl die geringeren (< 4), deswegen stärkeren sind, als seine *Normalvalenzen*, die an Zahl größeren, schwächeren von entgegengesetzter Polarität als seine *Kontravalenzen* bezeichnen. So besitzt Cl eine negative Normalvalenz und sieben positive Kontravalenzen, und analog Ag eine positive Normalvalenz und sieben (hypothetische) Kontravalenzen. Die Be-

1) Den Elementsymbolen sind die Ordnungszahlen (Grundzahlen) — die nach Hrn. v. d. Brock den gesamten Elektronenzahlen gleich sind — beigelegt.

tätigung der maximalen Valenz ist nicht notwendig; je größer die Maximalvalenz ist, desto mehr Valenzstellen neigen dazu, latent zu werden, so daß namentlich die Kontravalenzen selten völlig abgesättigt sind. Ein wachsendes Atomgewicht erleichtert ihre Betätigung. Die negative Elektroaffinität ist entsprechend den Eigenschaften des negativen Elektrons erheblich schwächer als die positive, was wiederum für die Kontravalenzen besonders zur Geltung kommt.

Danach ergibt sich folgende Verteilung der Valenzen im periodischen System:“

| | Gruppe | | | | | | |
|--------------------|--------|------|------|---------|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Normalvalenzen . . | +1 | +2 | +3 | ± 4 | -3 | -2 | -1 |
| Kontravalenzen . . | (-7) | (-6) | (-5) | | +5 | +6 | +7 |

Mit allem diesem befinden wir uns in voller Übereinstimmung, wenn wir uns, wie wir bisher taten, auf das Gebiet der zwei kleinen Perioden beschränken.

Wie diese Tatsachen in der Elektronentheorie zu deuten sind, hat, nachdem Abegg selbst schon die Auffassungen von Helmholtz, Nernst, Stark besprochen und besonders Helmholtz' unitarische Hypothese hervorgehoben hat, Drude¹⁾ sehr prägnant zusammengefaßt:

„Die Abeggsche positive Valenzzahl v eines Elementes, sowohl als Normal- wie als Kontravalenz, bezeichnet die Zahl der am Atom losgeraftenden negativen Elektronen, die Abeggsche negative Valenzzahl v' bezeichnet die Fähigkeit eines Atoms, die Zahl v' negativer Elektronen von anderen Atomen loszureißen oder wenigstens fester an sich zu ketten. Man erhält so eine Deutung der weitgehenden Anwendungen der Abeggschen Theorie vom elektrischen Standpunkte, und dieses Bild erfährt gewisse Bestätigungen durch das optische Verhalten der Stoffe, indem die lose sitzenden Elektronen im Molekül den Brechungsindex beeinflussen und sich aus ihm die untere Grenze p (sc. der Zahl) dieser Elektronen gleich oder kleiner als die positive Valenzzahl v ergibt.“

Da die Aussagen, die wir von unserer Hypothese über die Stabilität der Edelgasformen herleiteten, im Gebiet der

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 722. 1904.

zwei kleinen Perioden so mit den Aussagen übereinstimmen, die bei Abegg als Summe der chemischen Erfahrung ausgesprochen sind, umfaßt die Hypothese all die Tatsachen, von denen diese Aussagen abgeleitet sind. Für den Fall des normalen Valenzverhaltens in diesem Gebiet geben wir darum keine weiteren Beispiele; in Abeggs Begründung seiner Sätze ist dies Verhalten mit zwingender Vollständigkeit behandelt. Zur weiteren Verdeutlichung der hier vorliegenden Verhältnisse (z. B. auch der Kriterien, nach denen über den Sinn der Funktion eines Atoms in gegebenem Molekül zu entscheiden ist) verweisen wir also auf Abeggs Arbeiten und gehen sofort zu Fällen über, die weiter führen.

9. *Die maßgebende Stellung der Edelgase ihrer Umgebung gegenüber gilt im ganzen periodischen System.* Das Abeggsche Schema stößt indes auf Schwierigkeiten, sobald man es auf die großen Perioden zu erweitern sucht. Cu etwa sollte, wenn man es in die Reihe der Alkalien stellt, streng einwertig sein wie diese, was bekanntlich nicht der Fall ist. Cr etwa sollte, wenn man es mit O und S zusammenstellt, eine Säure CrH_2 bilden, die nicht existiert; in die Reihe der Edelgase treten die Metalltriaten usw. — Man hilft sich diesen Schwierigkeiten gegenüber — die übrigens in dieser Anordnung schon seit Meyer und Mendelejeff stören, indes gerade gegenüber Abeggs scharfen Festsetzungen über die Valenz besonders deutlich empfunden werden — bekanntlich wenigstens formal durch die Annahme von „Nebenreihen“. In Hinsicht auf das Abeggsche Schema sind diese Schwierigkeiten und der tatsächliche Gang der Eigenschaften von Abegg selbst besprochen und in einer interessanten Diskussion mit Hrn. Werner¹⁾ näher erläutert worden. Dabei tritt deutlich hervor, daß die hier einzuführenden Modifikationen in sich wieder höchst bedeutsame Gesetzmäßigkeiten zeigen. Indes bleibt bestehen, daß die Zerlegung der großen Perioden in Hälften, deren jede einer kleinen analog sein soll, völlig unbefriedigend ist. Da wir unsere Aussagen über das Verhalten der Elemente stets an ihre Stellung zu den Edelgasen geknüpft haben, sind wir im Gebiet der großen Perioden, wo die Edelgase sich in Abständen von 18 Stellen folgen, sofort gezwungen, vom Abeggschen Schema, das wir unter der Annahme eines Ab-

1) Ber. d. Deutschen Chem. Ges. 38, p. 914. 1386, 2022, 2330. 1905.

standes von 8 Stellen ableiteten, abzuweichen. Halten wir unsere Grundannahme fest, so hat jedes Edelgas wenigstens den Charakter seiner Umgebung charakteristisch zu bestimmen. Demgemäß benutzen wir nunmehr ein Schema (Tab. II), in dem die trägen Gase in der Mitte stehen und die ihnen nahestehenden Elemente in der Folge der Gewichte sie umgeben. Die Maximalvalenz, die sie, nach dieser Stellung, zu zeigen haben, ist am Kopf der Spalte, die experimentellen Belege dafür sind unter dem Symbol jedes Elementes angeführt.

Die Elemente der zweiten Hälfte der kleinen Perioden erscheinen je zweimal, sowohl (rechts) im Abbau auf die vorhergehende wie (links) in addierender Funktion auf die folgende Edelgasform. Da diese Formen sich hier so nahe folgen, erhalten diese Elemente so den amphoteren Charakter, wie er der Wirklichkeit entspricht. In den großen Perioden finden wir diese Überdeckung nicht mehr, vielmehr einen Gang, der unsere Erwartung bestätigt. Hier ist etwa Mn zwar positiv siebenwertig, denn es steht sieben Stellen hinter einem Edelgas, und in dieser Hinsicht dem Cl der kleinen Perioden analog; es ist aber auf der anderen Seite nicht negativ einwertig, wie es völliger Analogie entspräche, denn ihm folgt nicht, wie jenem, ein Edelgas. In dieser Trennung von Eigenschaften, die vorher vereint erscheinen, erblicken wir eine Bestätigung unserer Grundannahme; die Bildung einer Manganwasserstoffsäure, HMn (negativ einwertiges Mn) in Analogie zu HCl würde bedeuten, daß eine Elektronenkonfiguration, die ein Elektron (das vom Wasserstoff übernommene) mehr enthält als Mn, ein „stabile“ ist. Dementsprechend, daß diese Verbindung nicht gebildet wird, ein Mn-Ion, analog dem Cl-Ion, nicht bekannt ist —, ist auch das auf Mn folgende Element, das von Natur ein Elektron mehr besitzt, Fe, nicht „stabil“ oder träge chemischen Eingriffen gegenüber. Damit und mit dem Verhalten der dem Mn vorhergehenden Elemente, die nur in positiver Funktion mit S bzw. P und N analog sind, ist bei gleicher positiver Funktion das Gegenbeispiel zu den Fällen gegeben, wo den Edelgasen, die selbst jedem Austausch abgeneigt sind, Elemente vorhergingen, die stets durch Addition fremder Elektronen die Elektronenzahl der Edelgase zu erreichen strebten. Die Summe der Valenzen ist nicht stets 8, wie es strenger Anwendung

Tabelle II.

| Aufnahme (negative) | | | | Abgabe (positive) | | | | | | | | von Elek- tronen (Funktion) |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------|----------------------|---|----------------------------|---|---|--|--|---|-----------------------------------|
| - 4 | - 3 | - 2 | - 1 | 0 | + 1 | + 2 | + 3 | + 4 | + 5 | + 6 | + 7 | + 8 |
| C (CH ₄) | N (NH ₃) | O (OH ₂) | Fl (FlH) | He — | H ₂ (H ₂ O) | Be (BeO) | B (B ₂ O ₃) | C (CO ₂) | N (N ₂ O ₅) | O — | (F) — | |
| Si (SiH ₄) | P (PH ₃) | S (SH ₂) | Cl (ClH) | Ne — | Li (Li ₂ O) | Mg (MgO) | Al (Al ₂ O ₃) | Si (SiO ₂) | P (P ₂ O ₅) | S (SO ₂) | Cl (Cl ₂ O ₇) | |
| Ge (GeH ₄ ?) | As (AsH ₃) | Se (SeH ₂) | Br (BrH) | Kr — | Na (Na ₂ O) | Ca (CaO) | Sc (Sc ₂ O ₃) | Ti (TiO ₂) | V (V ₂ O ₅) | Cr (CrO ₃) | Mn (Mn ₂ O ₇) | |
| | Sb (SbH ₃) | Te (TeH ₂) | J (JH) | X — | Rb (Rb ₂ O) | Sr (SrO) | Y (Y ₂ O ₃) | Zr (ZrO ₂) | Nb (Nb ₂ O ₅) | Mo (MO ₃) | unbe- kannt | Ru (RuO ₄) |
| | | | | Eman — | Cs (Cs ₂ O ₃) | Ba (BaO) | La (La ₂ O ₃) | Ce (CeO ₂) | Pr (Pr ₂ O ₅)? | Nd (Nd ₂ O ₃)? | | |
| | | | | | | Ra (RaCl ₂) | | Th (Th ₁ O ₃) | | Ur (UrO ₃) | | |

des Abegg'schen Schemas entspräche nach dem wir bei V, Cr, Mn eine dominierende negative Valenz zu erwarten hätten. Diese finden wir vielmehr, unserer Anschauung entsprechend, erst wieder bei den Elementen, die dem Krypton vorangehen, As, Se, Br, die darum mit P, S, Cl bekanntlich sehr ähnlich sind. Diese Elemente sind nun vom Ar schon so weit entfernt, daß sie, wenn sie jemals alle Elektronen, die sie über die Zahl des Ar hinaus besitzen, abgäben, eine positive Maximalvalenz von 15, 16, 17 Einheiten zu äußern hätten. Derartig hohe Aufladungen kommen nie vor; das Maximum ist 8 (RuO_4 , OsO_4 , $\text{Hg}^{+++++++}$ im Kanalstrahl). Indes beherrscht nicht die Rücksicht auf die Aufladung und die Größe der Arbeit, die geleistet werden muß, um einem hochgeladenen Atom weitere Elektronen zu entreißen, das Verhalten bis zum Periodenende — dann wäre von hier an eine konstante positive Wertigkeit von 8 Einheiten zu erwarten —, sondern es tritt, nach den Anomalien der Eisengruppe, diejenige Erscheinung ein, die für die Wahl von Achterperioden immer entscheidend war¹⁾: die positive Valenz steigt wieder gesetzmäßig von Element zu Element an, wie in der ersten Periodenhälfte. Dieser Teil des Verhaltens hat mit der Rücksicht auf eine Edelgasform offenbar nichts zu tun; er besitzt auch nicht die Entschiedenheit einer solchen: die Reihe läuft von 2 (Zn) bis 6 (Se); das Element am Anfang, das nach dem üblichen Schema (Tab. I) einwertig sein sollte (Cu), ist mit Vorliebe zweiwertig, das am Ende, das siebenwertig sein sollte (Br), ist maximal fünfwertig (eine Überbromsäure ist nicht bekannt). Es spricht also alles dafür, dies Verhalten in Hinsicht auf das einmal zugrunde zu legende Atommodell als einen Fall für sich zu behandeln, der mit dem Ansteigen der positiven Valenz nach einem Edelgas nur mit Vorsicht in Parallele gesetzt werden darf.

Nb und Mo sind in gleicher Weise bemerkenswert wie V, Cr, Mn.

Wie die um Kr, so zeigen auch die um X gruppierten Elemente völlig die erwarteten Funktionen; die angeführte Reihe ist hier kürzer, da infolge des allgemeinen Abnehmens der negativen Eigenschaften mit wachsendem Atomgewicht als höchste nur noch die *dreiwertig* negative Verbindung existenz-

1) Vgl. z. B. die erwähnte Diskussion Abegg-Werner.

fähig ist, während auf der positiven Seite schon die angeführten Oxyde des Pr und Nd, soviel ich finde, nur als „möglicherweise“ existierend bezeichnet werden¹⁾ — es beginnt hier die bekannte undefiniertheit der seltenen Erden.

Die Beispiele von Verbindungen der Elemente, die sich um die Emanationenplejade gruppieren, sind naturgemäß noch lückenhafter, fügen sich indes dem Schema völlig ein.

An diesem Punkt gibt unsere Auffassung eine Aufklärung darüber, daß, wie schon oft bemerkt wurde, die Anfänge der „Hauptgruppen“ im periodischen System (etwa Rb bis Zr) den Anfängen der kleinen Perioden, die Enden der „Nebengruppen“ (etwa As bis Br) den Enden der kleinen Perioden entsprechen. Es handelt sich für uns um eine Übereinstimmung derjenigen Elemente, deren Charakter völlig durch die Rücksichtnahme auf die stabile Konfiguration gekennzeichnet ist, deren Prototyp das Edelgas in ihrer Mitte darstellt.

Alle diese Elemente sind durch die Entschiedenheit ihres chemischen Charakters vor den anderen Gliedern des Systems ausgezeichnet und zeigen untereinander in den Funktionen, die wir auf die Bildung der Edelgasform zurückführen, die strengste Analogie. Als Beispiel diene etwa ein Vergleich der scharf definierten einheitlichen Reihe Li, Na, K, Rb, Cs mit den Elementen, die mit ihnen zusammengestellt zu werden pflegen, deren Analogie schon untereinander weit unvollkommener ist: Cu, ein- und zweiwertig; Ag, einwertig; Au, ein- und dreiwertig. Ebenso wie die Alkalimetalle zeigen auch die darauf folgenden Erdalkalien und die diesen folgenden Elemente der Bor-Aluminiumreihe fast ausschließlich die ihnen nach ihrer Stellung zum Edelgas zukommende maximale Wertigkeit — es sind Andeutungen von Ausnahmen vorhanden, die indes sehr unbestimmt sind.²⁾ Zum Vergleich

1) Vgl. über die Frage der höchsten Oxydstufe: Brauner, Abeggs Handbuch III, 1. p. 169, über Anordnung ebenda p. 172.

2) AIS (Abegg, l. c. p. 342 nach Regelsberger, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, p. 548. 1898). Hr. Kauffmann führt indes in seiner Zusammenstellung in „Die Valenzlehre“ (Stuttgart 1911, p. 223) dies nicht mehr an, sondern bezeichnet Al lediglich als dreiwertig; hingegen scheinen die „Subhaloide“ der Erdalkalien, BaCl sowie CaCl, CaBr, CaJ, wenigstens bei hoher Temperatur existenzfähig zu sein, wenn sie auch bei Abkühlung wieder zerfallen. (H. Kaufmann, l. c., p. 229, nach L. Wöhler und H. Rodewald, Zeitschr. f. anorg. Chem. 61. p. 54. 1909.)

betrachte man die Reihe der Indiumchloride, InCl , InCl_2 , InCl_3 , oder die typische Unentschiedenheit der Metalle der Eisengruppe zwischen Zwei- und Dreiwertigkeit. Aus diesen Gegenbeispielen geht hervor, daß nicht die geringe Zahl der Valenzstellen die Entschiedenheit mit sich bringt (wie A begg gelegentlich als Vermutung aussprach), sondern daß die Entschiedenheit den unmittelbar in der Nähe des Edelgases stehenden Elementen eigentümlich ist. Da eigentlich negativer Charakter der Elemente sich nur kurz vor den Edelgasen findet, besitzt er immer diese Entschiedenheit. Hier finden sich nicht einmal Andeutungen davon, daß die Valenz je von der maximalen abweiche; von Formen, etwa wie NH_2 oder NH , ist nichts bekannt, nur NH_3 , NH_2K , NHPb ist existenzfähig. OH existiert nur, wenn O wenigstens das zu seiner Stabilität (zur Erreichung der Elektronenzahl des Neons) notwendige Elektron eines zweiten Wasserstoffs aufgenommen hat, als OH^- .

10. Diese ganzen Hauptvalenzverhältnisse mögen für die ersten vier Perioden schließlich noch mit Hilfe einer graphischen Darstellung zusammengefaßt werden, die sie gut überblicken läßt. In Fig. 1 sind als Abszissen die Ordnungszahlen der Elemente im periodischen System aufgetragen. Die Ordinaten bedeuten die Elektronenzahlen, die im Atom anwesend sind. Die leeren Kreise zeigen an, wieviel Elektronen das Atom im neutralen Zustand nach der Zählung, die wir mit Hrn. v. d. Broek angenommen haben, besitzt, die ausgefüllten Kreise die Elektronenzahl, die darin anwesend ist, wenn das Atom seine positive oder negative Maximalvalenz betätigt. Diese sind erhalten, indem zur normalen Elektronenzahl der Atome jeweils soviel addiert oder soviel davon genommen wurde, als die maximale negative oder positive Valenzzahl angibt. Man hat also etwa vom Wert des Schwefels auf einer Seite, um die (positive) Sechswertigkeit gegen Sauerstoff und Fluor darzustellen, sechs Einheiten abzuziehen (abwärts gerichteter Pfeil), auf der anderen Seite, um die (negative) Zweiwertigkeit gegen Wasserstoff oder Kalium darzustellen, zwei Elektronen hinzuzufügen (aufwärts gerichteter Pfeil).

Das Überwiegen positiver Betätigung im System äußert sich in dem Überwiegen abwärts gerichteter Pfeile, die die Abgabe von Elektronen anzeigen. Unter den Zahlen,

die so erreicht werden, beherrschen die, die den Edelgasen in neutralem Zustande eigentümlich sind, die größten Bezirke.¹⁾ Neben ihnen scheinen nur noch die von selbständiger Bedeutung, die den Zahlen 28 und 46 entsprechen — an ihnen

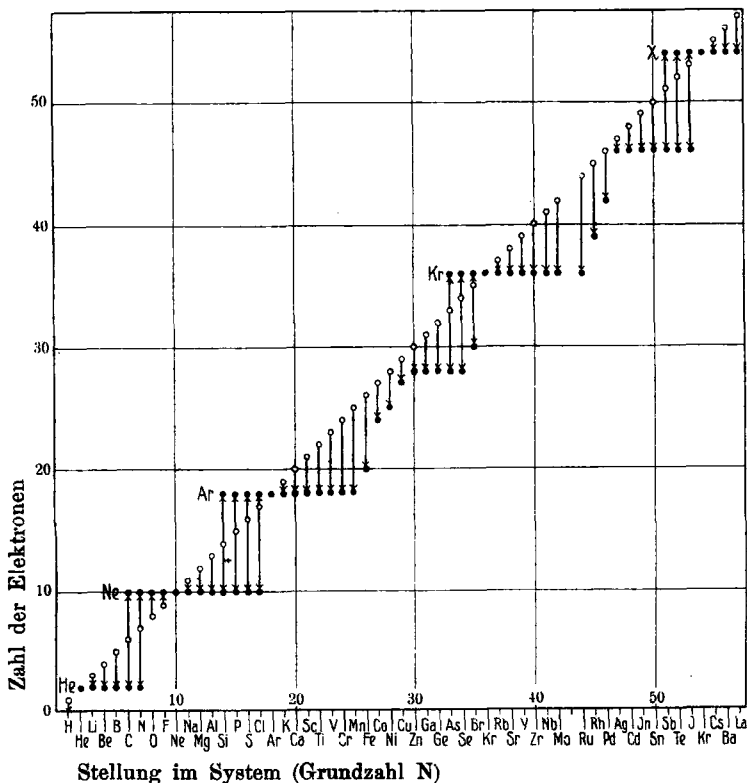


Fig. 1.

hängt zum Teil die bekannte unvollkommene Analogie der von ihnen beherrschten „Nebenreihen“ der großen Perioden mit den „Hauptreihen“ und den kleinen Perioden. Die Edelgasformen

1) Daß die dem Helium entsprechende Horizontale nicht bis zum Werte des Fluors ausgedehnt werden kann, hängt daran, daß Sauerstoff und Fluor die negativsten aller Elemente sind und also nicht in Verbindungen beobachtet werden können, in denen ihnen ein noch negatives positive Funktion aufzwingt, vgl. R. Abegg, l. c., p. 366, auch F. Auerbach u. B. Brauner, Abeggs Handb. d. anorg. Chemie IV, 2, p. 4.

stehen andererseits darin ganz allein, daß sie nicht durch Elektronenabgabe, sondern auch durch Elektronenaddition erstrebt werden; sie beherrschen nicht nur die Elemente, die ihnen folgen, sondern auch die vorhergehenden, in der Figur durchkreuzt die ihrer Elektronenzahl entsprechende (mit ihrem Namen bezeichnete) Horizontale jeweils die Gerade der normalen Zahlen. Sie allein geben Anlaß zu negativer Betätigung von Atomen und, da man zweifellos dazu neigen wird, beim Austausch zwischen Atomen dasjenige als das „aktive“ anzusehen, das die Bestandteile (Elektronen) des anderen an sich reißt, ist dieser Aufbau von Edelgasformen durch Einfügung fremder Elektronen als grundlegend für das Zustandekommen heteropolarer Verbindungen anzusehen.

Konsequenzen für Molekülbildung.

11. Ist nun die Hauptvalenzzahl allgemein der Elektrovalenzzahl gleich, so hat das Auftreten der ersteren in der Molekülbildung die Bedeutung, daß die Atome sich in solchen Anzahlen miteinander zu Molekülen zusammenordnen, daß die einzelnen im wechselseitigen Austausch solche Elektronenzahlen erreichen, wie sie sie bevorzugen. Der Vergleich mit der van den Broekschen Hypothese, den wir im vorhergehenden anstellten, deutete nun darauf hin, daß es hierbei auf die Erreichung bestimmter Absolutzahlen von Elektronen ankomme. Will man dies mit der besonderen Stabilität der Elektronenanordnung in Zusammenhang bringen, die bei der ausgezeichneten Elektronenzahl sich einstelle, so muß die gewohnte Annahme aufgegeben werden, ein Elektron, das in ein fremdes Atom übergetreten sei, nehme dort eine singuläre Stellung ein. Vielmehr ist anzunehmen, daß es sich mit den schon anwesenden Elektronen völlig gleichwertig ins Gleichgewicht zu setzen habe, um zu verstehen, daß Systeme bestimmter Elektronenzahl, mochten sie nun aus „eigenen“ Elektronen des Atoms, oder aus „eigenen“ und in der Valenzbetätigung hereingeholten „fremden“ Elektronen gebildet sein, sich in gleicher Weise weiterem Elektronenaustausch abgeneigt zeigten. Wir haben auf den Zusammenhang schon aufmerksam gemacht¹⁾, den so die Abneigung stark elektroaffiner Ionen, ihre Ladung zu ändern, mit der chemischen Trägheit der Edel-

1) Vgl. p. 241.

gase besitzt. Gibt man dies aber zu, so fehlt auch jeder Grund dazu, einem aufgenommenen fremden Elektron in der Betätigung nach außen hin eine singuläre Rolle zuzuschreiben und es etwa zum Träger einer besonderen Kraftwirkung zu machen, die nach dem Atom hin zielt, von dem das Elektron abgegeben wurde. Somit führen wir etwas atomistisches und zahlenmäßiges zwar in den *Ladungen* ein, die die Atome miteinander austauschen, haben indes vom Modell her keinen Anlaß, eine atomistische Struktur auch in den *Kräften* zu suchen, die etwa nach dem Austausch zwischen den Atomsystemen auftreten. Vielmehr erscheint in konsequenter Fortführung der zunächst etwas ungewohnt erscheinende Gedanke, daß die Atome der aktivsten Elemente, um einander zu binden, zunächst Formen anstreben und bilden, die denen der trägsten Elemente ähnlich sind.

12. Die Erfahrungstatsache, daß die Molekülbildung von denselben Zahlengrößen beherrscht wird, wirft nun die Frage auf: Hat die Hauptvalenzzahl überhaupt einen anderen Sinn, als eben den, die Elektrovalenzzahl anzugeben? Bedeutet sie molekulartheoretisch etwas über den von der letzteren angezeigten und in der Dissoziation sichtbar werdenden Ladungsaustausch hinaus? Die geläufigste Annahme ist die, daß sie eine Zahl von Stellen am Atom oder von Kräften des Atoms angebe, vermittels derer das Atom andere solche Stellen oder Kräfte vom Einheitswert zu binden vermöge, und man hat dementsprechend die Gleichheit der Haupt- und der Elektrovalenz auch in der Form ausgesprochen, daß die Valenzstellen fähig seien, statt der Valenzstellen anderer Atome auch Elektronen festzuhalten. Die Elektrovalenz erscheint dann als etwas Abgeleitetes, als eine unter den Äußerungen der vorliegenden bindenden Kräfte der Hauptvalenz — die Ionen werden mit Verbindungen analogisiert. Es ist indessen bekannt, und wir werden noch im einzelnen wiederholt darauf zurückkommen, daß die Einzelkrafttheorie, obwohl sie aus historischen Gründen sich ständig im Gebrauch erhielt, dennoch nie befriedigend gewesen ist und sich um so unbrauchbarer erwiesen hat, je schärfer man sie neuerdings mit einiger Allgemeinheit prüfte. Für die Vorstellungen vom Atombau, die uns hier angehen, macht sie auf jeden Fall die Annahme lokaler Verschiedenheiten auf der Atomoberfläche notwendig.

Nimmt man die Hauptvalenzzahl indes, wie es einwandfrei ist, rein als Zahlengröße, die die Anzahlen von Atomen beherrscht, die sich an ein gegebenes anlagern, so braucht allein dafür noch keine Spezialisierung von Kräften eingeführt zu werden.

Es erhebt sich demnach die Frage, ob nicht für die Mehrzahl der anorganischen Verbindungen, die dem maßgebenden heteropolaren Typus angehören, die Tatsache der Polarität, genau genommen als eine der Elektrovalenzzahl entsprechende Aufladung, allein genügt, um mit einiger Annäherung das Verhalten in der Molekülbildung, die Kräfte der Atome aufeinander, zu behandeln.

Die Beschränkung in der Zahl der Atome, die sich untereinander verbinden, die sich in der Rolle der Elektrovalenzzahl als Hauptvalenzzahl zeigt, hat dann den Sinn, daß nur Komplexe als neutrale Moleküle auftreten können, in denen die Atome beiderlei Vorzeichens in solchen Anzahlen vorhanden sind, daß jedes im Austausch die erstrebte Elektronenzahl, durch Gewinn oder Verlust, erreicht. Gerade umgekehrt, wie in der vorher berührten Auffassung, gilt hier die Elektrovalenzzahl als das Primäre, die Hauptvalenzfunktion als eine ihrer Äußerungen. Es sind also etwa im Molekül der Schwefelsäure vier negativ zweiwertige Sauerstoffe anzunehmen, die im ganzen acht Elektronen aus fremden Atomen aufgenommen haben. Entsprechend muß die positive Wertigkeitssumme der übrigen Atome gleich acht sein. Wir haben:

sechswertig positiven Schwefel . . . 6
zwei einwertig positive Wasserstoffe 2

zusammen 8 positive Einheiten

oder acht abgegebene Elektronen. Weiter folgt, wenn einer der Sauerstoffe durch Chlor ersetzt ist, daß $3 \times 2 + 1 \times 1 = 7$ Elektronen aufgenommen wurden. Es werden nur sieben von den anderen verlangt; entsprechend steht neben dem sechswertigen Schwefel nur noch ein H, die Gesamtformel der Chlorsulfonsäure wird HSO_3Cl . Wird weiter ein zweites O durch Cl ersetzt, so ist die Summe der negativen Wertigkeit $2 \times 2 + 2 \times 1 = 6$, und diese sechs Elektronen gibt der Schwefel allein. Neben ihm steht kein Wasserstoff mehr: das Sulfurylchlorid wird SO_2Cl_2 .

Wir führen dieses Beispiel in ausführlicher Form an, um gegenüber den gewohnten Schemata, in denen die Striche stets Aussagen über gerichtete Kräfte zu involvieren scheinen, daran zu erinnern, wie vollständig zahlenmäßig und frei von Einzelkraftvorstellungen hier alles gefaßt werden kann, sobald man die Elektrovalenz begrifflich voraussetzt. Verlangt man zunächst nur, über die Neutralisierung der Ladungen beiderlei Vorzeichens versichert zu sein, so fallen natürlich alle Schwierigkeiten der Einzelkrafttheorien, nach denen etwa das H der in der Chlorsulfonsäure an SO_3 addierten HCl sofort an einen O herübergeschoben werden muß, weil sonst das Cl zwei Valenzkräfte betätigen müßte, und ähnliche Scheinfragen in ähnlichen Fällen fort. Wir haben Systeme, die Ladungen austauschten, die Frage ist nun, wie sie sich, da sie nun mit den neuen Ladungen neue Kräfte aufeinander ausüben, gruppieren und festhalten.

13. Diesen Feststellungen kommt es entgegen, daß die Folgerung, zu der wir zuletzt, speziell für die am meisten elektroaffinen Elemente, gelangten, Einzelkraftvorstellungen nicht günstig ist. Wir kennen das Edelgasatom gerade als jeder Affinitätsbetätigung und jedem Elektronenaustausch abgeneigt. Sollten einen ihm ähnlichen Gebilde einzelne gerichtete Kraftäußerungen zugeschrieben werden, so muß das, ohne Analogie, einfach festgesetzt werden. Hingegen ist selbstverständlich, daß das Gebilde als Ganzes auf elektrische Ladungen Kräfte ausübt: denn die Elektrizitätsmengen des einen Vorzeichens überwiegen. Verzichtet man auf alle bestimmten Annahmen über Oberflächenbeschaffenheit, die dazu führt, bestimmte Ladungen an bestimmte Punkte zu drängen, so bleibt die einfachste Vorstellung, die man annehmen kann, nämlich die, daß die Anordnung der Elektronen nur vom Gleichgewicht der Kräfte bestimmt werde, die sie aufeinander ausüben und von der positiven Ladung her erfahren. Dann wird jede Gleichgewichtslage einen gewissen Grad von Symmetrie in der Verteilung der Ladungen zeigen, auch dann, wenn die Zahl der Elektronen, die gerade im Atom anwesend sind, seine positive Ladung nicht neutralisiert. Herrschen so einfache Verhältnisse, so wird die Darstellung eines Ions durch die überschüssige „Aufladung“ allein noch in verhältnismäßig großer Nähe mit guter Annäherung brauchbar sein, denn die Ladungen beider Vorzeichen dürfen mit solcher Annäherung

im Mittelpunkt des Atoms vereinigt gedacht werden. Die Kräfte, die derlei „geladene“ Systeme aufeinander ausüben, sind durch ihre Ladungen und ihren Abstand bestimmt und leicht zu übersehen.

Es erscheint demnach von Interesse, die Eigenschaften von Molekülen zu prüfen, die aus aufgeladenen Atomen denkbar einfachsten Aufbaues zusammengesetzt sind. Auf die Annahme einer Oberflächenstruktur und jeder Anisotropie werde verzichtet, das Atom vielmehr als undurchdringliche glatte Kugel idealisiert. Auf die Annahme von Einzelkräften werde ebenso verzichtet, vielmehr angenommen, im Mittelpunkt dieser Kugeln säßen jeweils Ladungen, wie sie der Elektrovalenz (dem vorhergegangenen Elektronenaustausch) entsprechen. Kennt man den Grad der Brauchbarkeit eines solchen Bildes zur Behandlung der chemischen Tatsachen, so hat jedes speziellere Atommodell nur mehr die Aufgabe, zu verfeinern.

14. *Anhang: Über das Verhalten paramagnetischer Kationen.* Daß beim Durchlaufen des periodischen Systems die paramagnetischen Elemente sich in Gruppen beieinander finden, hat offenbar die Bedeutung, daß bei bestimmten Elektronenzahlen Anordnungen sich einstellen, die dem einzelnen Atom ein resultierendes magnetisches Moment verleihen. Am besten definiert sind die Verhältnisse bei Salzen (etwa der Eisengruppe), wo der Paramagnetismus Eigenschaft des einzelnen elementaren Kations und in seiner Äußerung von dessen Situation — etwa dem Grad der hydrolytischen Spaltung — abhängig ist. Da nun — nach dem Gang im System — jeweils einander naheliegende Elektronenzahlen paramagnetisches Verhalten zustande bringen, ist es von Interesse, wie sich die Atommagnetismen von Kationen verhalten, die ursprünglich, neutral, da sie verschiedenen Elementen angehören, verschiedene Elektronenzahlen besaßen, durch die Valenzbetätigung aber auf denselben Elektronengehalt gebracht wurden.

In Fig. 2 sind die Atommagnetismen χ_a von Kationen der Eisengruppe nach Liebknecht u. Wills und R. H. Weber dargestellt.¹⁾ Die Kreuzpunkte zeigen die zunächst nahe-

1) Die Zahlen sind der Zusammenstellung: R. H. Weber, Magnetische Eigenschaften der Salze und anderer Verbindungen der Eisengruppe. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 12. p. 74. 1915, entnommen. Über den einheitlichen Wert von Fe''' vgl. daselbst p. 96.

liegende Darstellung als Funktion der Stellung im periodischen System. Allein die Tatsache, daß zu demselben Element je nach seiner Wertigkeit verschiedene Atommagnetismen gehören, zeigt, daß die Stellung des neutralen Atoms allein nicht das Verhalten der Ionen beherrscht. Es findet sich aber

eine eindeutige funktionelle Abhängigkeit, sobald man die Zahlen der in den Kationen tatsächlich anwesenden Elektronen zur Abszisse nimmt, den Ferriwert also z. B. auf die Abszisse 26—3, den Ferrowert auf 26—2 verlegt. Man erhält so, wie die Pfeile andeuten, die Kreis-

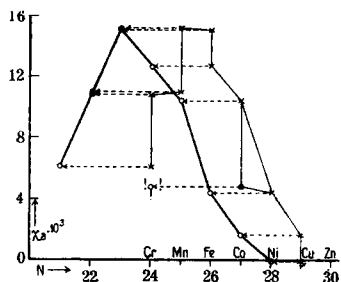


Fig. 2.

gezogenen Geradenzug. Die bekannte Tatsache, daß Cuprosalze diamagnetisch sind, während Cuprisalze Paramagnetismus zeigen, erscheint dann, wie man sieht, als natürlicher Bestandteil dieses Funktionsverlaufes. Von besonderer Wichtigkeit ist indes, daß der Punkt für die Ferrisalze mit dem der Manganosalze, der der Manganisalze mit dem der Chromosalze coincideiert. In beiden Paaren haben wir jeweils Ionen gleicher Elektronenzahl, — indem etwa das Manganatom, das neutral ein Elektron mehr besitzt als Chrom, als dreiwertiges Kation auf dieselbe Zahl reduziert ist, wie Cr als zweiwertiges Kation, — und diese Systeme zeigen sich in ihrem magnetischen Verhalten gleich. Hier liegt das Interesse, das diese Verhältnisse im Zusammenhang unserer Betrachtungen bieten, in denen wir dazu geführt wurden, bestimmten Elektronenzahlen, einerlei aus welchen neutralen Systemen sie durch Addition oder Entfernung von Elektronen gebildet worden waren, ausgezeichnete Stabilität zuzuschreiben. — Indes findet sich im gegenwärtig vorliegenden Material ein Punkt, der völlig herausfällt: der Cobaltwert sollte mit dem Ferrowert identisch sein; die Zeichnung zeigt, wie weit er abweicht. Der Cobaltwert geht auf die Messung eines einzelnen Salzes (Sulfats) zurück, das vor der Messung gebildet und sofort untersucht werden muß, da es instabil ist.¹⁾ Hr. Professor R. H. Weber,

1) R. H. Weber, Sitzungsber. u. Abh. d. naturforsch. Ges. zu Rostock. N. F. Bd. III. 1911.

von dem der Wert stammt, hatte die Freundlichkeit, mir über die Möglichkeit, ob unter den besonderen Bedingungen, unter denen nach Angaben von Marshall das Cobaltisulfat gebildet werden soll, nicht in der Tat in merklichem Maße Komplexe gebildet werden könnten, zu denen Co ja sehr neigt¹⁾, mitzuteilen, daß seiner Meinung nach diese Möglichkeit nicht auszuschließen sei. Sehen wir also von diesem Punkt zunächst ab, so scheint sich hier die Aussicht auf einen sehr einfachen Satz zu eröffnen: „Das magnetische Moment eines Atomsystems ist in erster Linie Funktion der darin anwesenden Zahl von Elektronen“, der zunächst auf diesem begrenzten Gebiete gültig wäre. Obwohl, wie kaum besonders betont zu werden braucht, dieser Punkt noch viel genauerer Durcharbeitung bedarf, bestärkt doch dies Verhalten in der Annahme, daß die Konfiguration der Elektronen in erster Linie Funktion ihrer Zahl sei, und damit auch in unserem Grundgedanken über die besondere Stabilität bestimmter Anzahlen.

II.

15. Die einfache Auffassung der Molekülbildung, deren Leistungsfähigkeit in diesem Abschnitt zu untersuchen ist, ist durch zwei Eigenschaften charakterisiert. Durch den Verzicht auf Einzelkräfte und durch die Einführung der Polarität.

Die historische Entwicklung hat es mit sich gebracht, daß die Valenzvorstellungen zum großen Teil an der Chemie des Kohlenstoffs entwickelt und immer wieder geübt wurden. Die starre Vierwertigkeit dieses Atoms, die damit zusammenhängt, daß Koordinations- und Hauptvalenzzahl hier zusammenfallen²⁾, und die sich gleichmäßig gegenüber positiven und negativen Atomen und Radikalen (vgl. etwa CH_4 und CCl_4 mit Zwischenstufen) äußert, ist ferner offenbar die Ursache dafür gewesen, daß die Valenzzahl gemeinhin, wenn nach ihrer molekulartheoretischen Bedeutung gefragt wird, von vornherein als Zahl einzelner bestimmter Kraftwirkungen angesehen zu werden pflegt. Die neuere Entwicklung der anorganischen Chemie³⁾ hat indessen gezeigt, daß die Annahme,

1) Komplexbildung *erniedrigt* stets den Paramagnetismus.

2) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, III. Auflage, p. 53 u. 54. Braunschweig 1913.

3) A. Werner, Neuere Anschauungen p. 73ff.

die maximale Valenzzahl gebe allgemein eine bestimmte begrenzte Zahl von Einzelkräften an, aufzugeben ist. Ebenso wie das anscheinende Auftreten von Einzelkräften ist aber die Gleichgültigkeit in der Wahl der Verbindungsgenossen eine singuläre Eigenschaft des Kohlenstoffs. Nur bei ihm und dem ebenso genau in der Mitte zwischen zwei Edelgasen stehenden Si halten sich positive und negative Tendenz so genau die Wage — alle anderen verbindungsfähigen Elemente besitzen mehr oder weniger deutlich positiven oder negativen metallischen oder metalloidalen Charakter. So ist „für die meisten anorganischen Verbindungen die Ionenspaltung“, das deutlichste Anzeichen polarer Funktion, „geradezu charakteristisch“¹⁾, und da das Verhalten der anorganischen Verbindungen für die Untersuchung der Eigenschaften der Elementaratome maßgebend sein, das Verhalten zweier einzelner, im System an singulärer Stelle gelegener Elemente — speziell also die Chemie des Kohlenstoffs —, dem gegenüber zurücktreten muß, werden wir als allgemeinstes Charakteristikum für die Funktion der Elementaratome in der Molekülbildung die Polarität dieser Funktion in den Vordergrund stellen.

Die Kräfte, die von den „aufgeladenen“ Atomen aufeinander ausgeübt werden, nehmen wir, ohne neue Hypothesen einzuführen, vollständig als Zentralkräfte, wie sie in der makroskopischen Elektrostatik beobachtet werden. Ist das aufgeladene Atom so symmetrisch aufgebaut, daß alle Ladungen im Mittelpunkt vereinigt gedacht werden dürfen, und kann gleichzeitig auf Einzelheiten in der Struktur der abstoßenden Kräfte, die die Oberfläche des Atoms auf andere seinesgleichen ausübt, verzichtet, d. h. die Oberfläche des Atoms als undurchdringliche Kugelfläche dargestellt werden, so ist damit gleichzeitig von allen Atommodellen, die überhaupt definiert genug sind, um auf ihre Eigenschaften untersucht werden zu können, das denkbar einfachste angenommen.

Daß eine Auffassung, die so auf alle Einführung spezieller Annahmen über Form der Atome und Natur der sie zusammenhaltenden Kräfte verzichtet, die Möglichkeiten der Darstellung

1) R. Abegg u. G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20. p. 453. 1899.

durchaus nicht in unzulässiger Weise beschränkt, ist schon daraus zu ersehen, daß Hr. Werner aus der chemischen Erfahrung heraus eine Vorstellung¹⁾ über die Konstitution der Atome als die zweckmäßigste ansieht, die in ihren rein geometrischen Zügen mit der soeben geschilderten völlig übereinstimmt.

Die geometrische Seite der Frage, die Untersuchung, bis zu welchem Grade auf eine spezielle Geographie der Atomoberfläche verzichtet werden kann, ist dadurch von besonderem Interesse, daß nach den Ergebnissen der letzten Zeit die Annahme, die Elektronen der Atome seien in ständiger Rotation begriffen, entschieden in den Vordergrund getreten ist. Für alle derartigen Modelle ist es natürlich unmöglich, in der älteren Weise mit der bestimmten Zahl von Valenzelektronen die entsprechende Anzahl von Valenzkräften darzustellen, indem diese Elektronen, an ausgezeichneten Stellen zwischen den Atomen festliegend, mehr oder minder atomistisch (als Einzelkräfte) gedachte Kraftwirkungen vermitteln. Dem kommen nun die chemischen Tatsachen entgegen, wie sich daran zeigt, daß Hrn. Werners Formulierung, die ohne jede Rücksicht auf physikalische Deutungsmöglichkeiten rein das nach der chemischen Erfahrung zweckmäßigste geben soll, derlei lokalisierte Kräfte überhaupt nicht kennt.

Wir haben dementsprechend von Anfang an vermieden, über den rein zahlenmäßigen Charakter der Hauptvalenz hinauszugehen. Sie wurde zunächst nur als Elektrovalenz aufgefaßt, als Angabe der Zahl der im Austausch verlorenen oder gewonnenen Elementarladungen.

16. Die Annahme, daß dieser Austausch zur Bildung von Systemen führt, die mit einiger Annäherung als abgeschlossene aufgeladene Körper behandelt werden können, hat zur Voraussetzung, daß die Elektronen mit aller Entschiedenheit aus dem Verband des einen in den des anderen Atoms übergetreten sind. Die Verbindung muß also entschieden polaren Charakter tragen. Es ist also auf die Abstufungen dieses Charakters besonders zu achten. Da die Rücksicht darauf für die Einteilung und theoretische Be-

1) A. Werner, *Neuere Anschauungen*, p. 82.

handlung fundamental ist, werde eine sachgemäße Bezeichnung aufgenommen, die Abegg seinerzeit vorgeschlagen hat. Er charakterisiert die Verhältnisse folgendermaßen¹⁾:

„Je größer die polare Verschiedenheit der Komponenten, um so mehr ordnen sich die Formeltypen der Verbindungen dem einfachen Valenzgesetz unter und um so seltener fungieren die beteiligten Elemente mit wechselnder Wertigkeit. Ich will zur bequemerem Kennzeichnung solche Elementenpaare ‚heteropolar‘ nennen. Im Gegensatz dazu bezeichne ich als ‚homöopolar‘ solche Elemente, deren polare Natur einander sehr nahe steht. Es sei gleich hervorgehoben, daß dieser Unterschied zwar oft ein sehr großer, aber doch stets nur ein gradueller ist. Zu den Charakteristika homöopolarer Verbindungen scheint es im Gegensatz zu den ersteren zu gehören, daß sich ihre Atome nicht nur in einem, sondern in sehr mannigfachen Verhältnissen verbinden, in denen die gewöhnlich angenommenen Wertigkeiten sich kaum mehr ausprägen.

Als Prototype heteropolarer Verbindungen können diejenigen zwischen Elementen gelten, deren Gruppen im periodischen System extrem stehen, also z. B. Verbindungen wie KCl, BaJ₂, Al₂O₃, HgS; als homöopolare Verbindungen dürfen wir die Metallegierungen und Amalgame einerseits, die Verbindungen einander nahestehender Metalloide andererseits anführen — —“

„— — Mit der Abstufung der Polarität steht nun auch die Größe der Affinität der Elemente zueinander in einem empirischen und wohl auch ursächlichen Zusammenhang, derart, daß in heteropolaren Verbindungen sehr starke Affinitäten wirken, während homöopolare Verbindungen nur durch lockere Affinitäten zusammengehalten werden. Dies gilt sowohl für die binären als für die Verbindungen höherer Ordnung.“

Es wird sich also um „heteropolare“ Verbindungen handeln (zu denen wir naturgemäß auch die Fälle rechnen, in denen ein Metall, das in der üblichen Anordnung in den hinteren Vertikalreihen des Systems steht, etwa Fe, mit einem Halogen, O, S, Se, verbunden ist); der Zahl der mitwirkenden Atome und Atomarten ist von vornherein keine Grenze zu setzen, wenn nur alle in entschieden polarer Rolle eintreten.

1) R. Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 50. p. 309, 310. 1906.

17. Als am vollständigsten *homöopolar* haben naturgemäß Systeme wie H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 zu gelten. Nach der Erfahrung am H_2 , für den sich schon ein so glückliches symmetrisches Modell hat finden lassen¹⁾, kann man hoffen, auch die anderen Systeme dieser Art analog auffassen zu können. Wir werden im III. Abschnitt anführen, wie sich der kontinuierliche Übergang von völlig heteropolaren, wie HCl , zu den völlig symmetrischen Verbindungen, wie H_2 oder Cl_2 , im Bilde der Bohrschen rotierenden Elektronenringe ergibt, wenn man den Ringen die im I. Abschnitte vorgeschlagenen Elektronenzahlen zuerteilt.

Um über den Grad des polaren Verhaltens zu entscheiden, wird man freilich nicht nur die Natur der beteiligten Elemente, sondern auch die Zahl der Atome zu berücksichtigen haben. So muß, da Chlor und Sauerstoff einander elektrochemisch so nahe stehen, die Bindung zwischen O und Cl in $ClOH$ als nahezu ebenso homöopolar angesehen werden, wie die in Cl_2 oder O_2 . Anders steht es hingegen mit der höchsten Oxydationsstufe des Chlors, der Überchlorsäure $HClO_4$, obwohl hier die Bindung zwischen Cl und O ebensogut eine „Verbindung einander nahestehender Metalloide“ ist. Cl und Sauerstoff sind hier innerhalb des Moleküls entschieden in *verschiedenartiger* Situation: *ein* Chlor steht *vier* Sauerstoffen gegenüber und muß, wenn diese in ihrer typisch negativen zweiwertigen Funktion anwesend sind, von der Einwertigkeit, in der es mit Bestimmtheit negativ fungiert, weit entfernt sein. Die Analogie der Heptoxyde Cl_2O_7 und Mn_2O_7 läßt schließlich mit Entschiedenheit darauf schließen, daß in $HClO_4$ so gut wie in der analogen Säure $HMnO_4$ das Zentralatom positiv siebenwertig ist. Während man danach berechtigt ist, die höchste Oxydationsstufe des Chlors, wie die des Metalles Mangan, als heteropolar zu behandeln, ist die niederste Oxydationsstufe $ClOH$ davon auszuschließen. Zwischen $ClOH$ und dem Hydroxyd eines einwertigen Metalles (KOH) besteht nicht die mindeste Analogie im Verhalten; für andere Metalloide gilt dasselbe. Da die zwischenliegenden Oxydationsstufen den Übergang bilden, beschränken wir uns mit der Annahme heteropolaren Aufbaues jeweils auf die höchste.

1) N. Bohr, Phil. Mag. 26. p. 863. 1913. — P. Debye, Ber. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915.

18. Von den Indizien, die selbständig dafür sprechen, daß heteropolare Verbindungen schon im Molekül eine entschiedene Trennung der Ladungen aufweisen, ist vor allem das Auftreten von Reststrahlen anzuführen: es ist gerade in Hinsicht auf solche Auffassung schon betont worden¹⁾, daß Alkalihaloide, die in wässriger Lösung in Ionen zerfallen, in festem Zustande Reflexionsstreifen im Ultraroten aufweisen, die auf Eigenschwingungen geladener Atome schließen lassen, während der Diamant, der aus gleichartigen Atomen aufgebaut ist, diese Erscheinung vermissen läßt.

In gleicher Richtung deuten Erfahrungen, die man mit Erscheinungen macht, die vom Ladungszustand des Atoms oder der Zahl der anwesenden Elektronen stark abhängen. Hierher gehört die Lichtbrechung und, wie schon oben berührt, das magnetische Verhalten.

So zeigt das dreiwertige Eisenion, das ein Elektron mehr verloren hat als das zweiwertige, nach Hrn. Heydweillers Resultaten²⁾ eine Atomrefraktion, die sich zu der des letzteren verhält wie 3 zu 2. Sinngemäß findet sich nun, da wir Additivität der Ioneneigenschaften, nicht der Atomeigenschaften, voraussetzen, Additivität der Refraktionsäquivalente mit besonderer Schärfe zwischen Ionen, die elektrolytisch frei sind und den Molekülen, die sie bilden. So hat Hr. Heydweiller kürzlich³⁾ aus ausführlichen Versuchsdaten (an 24 Salzen) belegt, daß für Salze die Refraktionsäquivalente nur unwesentlich verschieden sind, wenn man sie in Lösung als Ionen, in Lösung als Moleküle oder in fester Form beobachtet. Im Mittel sind die Werte für den letzteren Fall $3\frac{1}{3}$ Proz. kleiner als für den ersten. Die Bedingungen für die Beweglichkeit der Elektronen werden demnach hier nicht wesentlich modifiziert, sobald die Ionen sich zu Molekülen addieren oder sogar zu dem Gitter eines festen Kristalls zusammentreten. Die Empfindlichkeit dieser Erscheinung gegen Ladungsänderungen, die sich am Fall der Eisenionen zeigt, läßt Hrn. Heydweillers genaue Feststellung, die eine Bestätigung eines schon früher von Hrn. Hallwachs⁴⁾ gefundenen Satzes darstellt, als höchst wichtig erscheinen.

1) Vgl. hierzu O. Reinkober, *Ann. d. Phys.* **34**. p. 371. 1911.

2) A. Heydweiller, *Verh. d. D. Physik. Ges.* **16**. p. 722. 1914.

3) A. Heydweiller, *Ann. d. Phys.* **41**. p. 519. 1913.

4) W. Hallwachs, *Wied. Ann.* **47**. p. 380. 1892; **53**. p. 1. 1894.

19. Über die *Größenordnung der Kräfte*, die zwischen geladenen Atomen herrschen, stellen wir kurz das Folgende fest: Der Radius eines Atoms sei von der Größe $2 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Arbeit, zwei einwertige, deren Ladungen in ihren Mittelpunkten vereinigt gedacht werden (etwa KCl als System des Ladungsschemas)



zu trennen, ist also

$$\frac{e^2}{2r} = \frac{4,65^2}{4} \cdot 10^{-20+8} = 5,4 \cdot 10^{-12} \text{ Erg.}$$

Die Energie dreier Freiheitsgrade bei Zimmertemperatur (17^0 C) wird:

$$\frac{3}{2} \kappa T = \frac{3}{2} \cdot 1,34 \cdot 290 \cdot 10^{-16} = 5,8 \cdot 10^{-14} \text{ Erg};$$

die durchschnittlichen thermischen Stöße sind also weit davon entfernt, die Trennung leisten zu können. Es würde nun das Molekül in Wasser eingeführt und nach dem bekannten Nernstschen Gedanken¹⁾ die Dielektrizitätskonstante ins Spiel gebracht. Sie für atomistische Dimensionen quantitativ anzuwenden, ist dadurch gerechtfertigt, daß sie ja in der Tat die Frequenz lichtelektrisch ablösbarer Elektronen beherrscht²⁾, — um so mehr also, wenn sie schon für die Bindung eines Elektrons³⁾ am eigenen Atom herangezogen werden muß, für die Kräfte zwischen zwei ganzen Ionen in Frage kommt. Die Arbeit wird nun

$$\frac{e^2}{\epsilon \cdot 2r} = \frac{1}{80} \text{ der vorigen} = 6,8 \cdot 10^{-14} \text{ Erg,}$$

d. h. eine Arbeit, die in der Größenordnung der mittleren thermischen Energie, $5,8 \cdot 10^{-14}$ Erg, liegt. Diese Größenordnungsverhältnisse sind also befriedigend. Im folgenden werden wir Vergleiche zwischen verschiedenen Verbindungen anzustellen haben, so daß die absoluten Beträge weiter keine Rolle spielen.

20. Über „*Stärke*“ der Ionen. In der üblichen Sprechweise heißt ein Elektrolyt „stark“, der in hohem Maße in

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 12. p. 533. 1893.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. p. 671. 1910.

3) Natürlich eines Elektrons, das nach dem ganzen Zusammenhang als eines der äußersten und zugänglichsten zu gelten hat.

Ionen zerlegt ist. Stärke als Ionenbildner bedeutet demnach Schwäche der das heteropolare Molekül zusammenhaltenden Kräfte. Da wir die Trennungsarbeit mit der Wertigkeit in Beziehung setzen — die Ladung der Teilnehmer wird mit ihrer Wertigkeit gleichgesetzt —, ist zu erwarten, daß allgemein zwischen der Wertigkeit heteropolar verbundener Atome und der Leichtigkeit, mit der die Bindung zwischen ihnen unter Ionenbildung zerlegt wird, Zusammenhänge bestehen. In der Tat existieren schon für die einfachsten Typen empirisch formulierte Regeln in diesem Sinn. Ich führe z. B. die beiden von Hrn. Nernst¹⁾ zum Zweck des Überblickes gegebenen Sätze:

„1. Die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Thalliums und Silbers mit einbasischen Säuren sind in verdünnten Lösungen bei äquivalenten Konzentrationen gleich stark, und zwar ... sehr weitgehend dissoziiert.

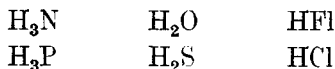
— — —

3. Elektrolyte wie Zinksulfat, Kupfersulfat usw., die ebenfalls durch Dissoziation sich in zwei Ionen, jedoch von doppelter elektrischer Ladung, spalten, sind bedeutend weniger ... dissoziiert.“

an, aus denen hervorgeht, daß höher aufgeladene Teilnehmer weniger häufig getrennt angetroffen werden, wie es der Gleichgewichtsverschiebung entspricht, die damit eintreten muß, daß die zur Trennung höher geladener Teile notwendige Arbeit größer ist.

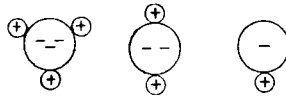
Um eigentliche Vergleiche ziehen zu können, ist es indessen zweckmäßiger, zusammenhängende Reihen verwandter Körper zu betrachten.

21. Die *Wasserstoffverbindungen der Elemente eines Periodenendes* fallen, als Kombinationen entschieden elektronegativer Elemente mit dem positiven Wasserstoff, als heteropolar unter unsere Voraussetzungen. Die beiden kleinen Perioden liefern hier die Körper:



1) W. Nernst, Theoretische Chemie, VII. Aufl., p. 540.

denen wir die Ladungsschemata:



zuordnen. Bei den beiden letzten Typen wird der Sinn der Ionenladung in bekannter Weise in wässriger Lösung nachgewiesen; beim ersten Typus ist im flüssigen NH_3 , um dessen Eigenleitfähigkeit darzustellen, die Existenz von H^+ -Ionen und den anderen Produkten einer stufenweisen Ionisation anzunehmen.¹⁾

Das besondere Interesse, das diese Gruppe von Körpern bietet, rührt daher, daß Wasser mitten in ihrer Reihe steht. Die Art und Stärke der Ionen zu vergleichen, die sie in Wasser liefern, ist daher instruktiv.

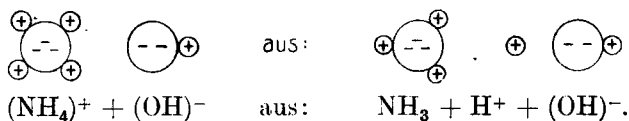
Gehen wir jeweils vom ein- und einwertigen Körper aus, so folgt zunächst in der ersten Periode auf eine mittelstarke Säure das neutrale Wasser, in der zweiten auf eine starke Säure eine schwache. Die H^+ -Ionenabspaltung ist jeweils am stärksten bei der Verbindung, in der das H^+ -Ion von einem nur einfach geladenen Kern gehalten wird, und wird schwächer in der, in der ihm eine doppelte Ladung gegenübersteht. So weit zeigt das Verhalten denselben Sinn, den wir schon an der „Stärke“ der Ionen neutraler Verbindungen beobachteten.

22. *Ammonium*. Die wässrige Lösung des dreiwertigen Körpers zeigt nunmehr eine neue Erscheinung, in der das Wasser selbst mit eingreift. Wird etwa NH_3 in Wasser eingeführt, so erweist sich die Lösung als basisch. Eine Abspaltung von H^+ -Ionen wird nicht bemerkt, vielmehr treten Ionen auf, in denen an die Gruppe NH_3 ein weiteres Wasserstoffion aus dem Wasser addiert ist: NH_4^+ , ein stets einfach positiver Komplex. Die überschüssigen OH^- -Ionen bringen den basischen Charakter zustande.

Demnach vermag der dreifach negative Stickstoff dem lösenden Wasser gegenüber nicht nur die drei eigenen positiven Wasserstoffe festzuhalten, sondern auch noch einen vierten fremden, wenn er ihn als Ion, d. h. schon aufgeladen, vorfindet, anzulagern. Unser Schema wird hier:

1) Hr. Frenzel (Zeitschr. f. Elektrochem. 6. p. 477, 486, 492. 1900) beobachtet ein Kation (H^+) und drei Anionen (NH_2^- , NH^- , N^{--}).

Es entsteht:



Analog fungiert PH_3 ; indes, wie wir unten begründen werden, schwächer.

Eine Begründung dieses Verhaltens nach unserer Auffassungsweise drängt sich sofort auf: das vorher freie positive Wasserstoffion kehrt deshalb nicht zum OH^- zurück, weil der dreifach negative Stickstoff des NH_3 , trotzdem schon drei H^+ -Ionen an ihm anliegen, die ein viertes abstoßen, immerhin noch eine Anziehung auf ihn ausübt, die der des O^{--} der verlassenen Hydroxylgruppe gegenüber (wo nur ein H^+ abstoßend wirkt), in Frage kommt. Infolgedessen wird sich im statistischen Gleichgewicht eine merkliche Anzahl von Formen NH_4^+ vorfinden. Wir können die genauere Betrachtungsweise, die hier auf die Energien einzugehen hätte, zunächst entbehren, da es sich zunächst um die Prüfung der elementaren Vorstellung selbst handelt. Wir geben demnach den Hauptpunkt einfach so wieder, daß ein dreifach negatives Atom (N) die H^+ -Ionen stärker anziehe als ein doppelt negatives (O) und deshalb imstande sei, diesem H^+ -Ionen wegzunehmen.

Nach der ganzen Auffassung ist zunächst eine notwendige Vorbedingung für den Vorgang die, daß der übergehende Wasserstoff positiv aufgeladen ist (wie er es hier vom Elektronenaustausch im Molekül H_2O , von dem er sich stets als Ion H^+ ablöst, her ist). Einen neutralen Wasserstoff an vierter Stelle anzulagern, ist der Stickstoff nicht mehr imstande, da er ihn nicht selbst aufzuladen vermag. Er vermag, seiner maximalen negativen Hauptvalenz nach (7, 8), nur drei fremde Elektronen aufzunehmen, also etwa drei neutral gegebene Wasserstoffatome einfach positiv, sich selbst dreifach negativ zu laden. Entsprechend dem ist NH_3 nach außen neutral — da der Austausch von Elektronen nur zwischen den Teilnehmern des Moleküls stattfand —, NH_4^+ notwendig einfach positiv, denn, da ein Wasserstoff notwendig von anderer Seite her schon positiv geladen eingeführt werden mußte, um ihn an dem N^{---} haften zu lassen, über-

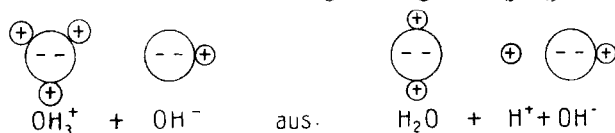
trifft die Zahl der positiven Elementarladungen im ganzen Radikal die der negativen um eins. In der Tat ist NH_4 ungeladen nicht bekannt, so eifrig nach dieser Gruppe Ammonium wegen des Interesses, das durch die enge Analogie des Ions mit den Ionen der Alkalimetalle erregt wurde, gesucht worden ist. Man hat sie wohl mitunter in undurchsichtigeren Fällen in die Hypothesen eingeführt, indes nie tatsächlich isoliert gefunden.

Analog wie NH_3 im Wasser nur mit H^+ verbunden sich zeigt, nur das aufgeladene Atom zu fassen vermag, hält er auch sonst nur entschieden polar fungierenden Wasserstoff fest. NH_3 und HCl bilden spontan NH_4Cl , das beim Zerfall dasselbe charakteristische Ion NH_4^+ ergibt. Der Wasserstoff aus dem HCl fügt sich also ebenso ein wie das Ion H^+ . HCl halten wir aber (vgl. auch das obige Schema der Reihe) für entschieden heteropolar, denken uns also den Wasserstoff schon im Molekül als positives Ion, so daß die analoge Funktion verständlich ist. Im Gegensatz dazu nehmen wir im symmetrischen Molekül H_2 keinerlei polare Funktion der Bestandteile an (das Molekül zerfällt auch in Wasser nicht in Ionen). Entsprechend treten NH_3 und H_2 nicht zu einem Molekül zusammen. Das Zustandekommen der „Nebenvalenz“-bindung, die den vierten Wasserstoff festhält, ist also, wie unsere Annahme fordert, an polare Funktion dieses Wasserstoffs gebunden — er muß schon aufgeladen gegeben sein.

Die Eigenschaft, nicht mehr wie vier Wasserstoffatome unmittelbar anzulagern, gehört zu den von Hrn. Werner ausführlich klargelegten Tatsachen „koordinativer Sättigung“ — die wir unten nochmals berühren werden —, die maximale Koordinationszahl 4 hat N mit den vorhergehenden, C und B, gemeinsam. Wenn CH_4 in Wasser nicht mehr, wie NH_3 , fremden Wasserstoff addiert, trotzdem — wenn wir es noch als gänzlich heteropolar ansetzen wollen — sein vierfach aufgeladenes Kernatom dem O^{--} des Wassers noch mehr überlegen ist, als der N^{---} des Ammoniaks, so ist das eben denselben Erscheinungen zuzurechnen.

23. Geht man nun zum *Wasser* selbst über, so ist konsequenterweise einzuräumen, daß, wie beim Ammoniak das N^{---} , so hier das O^{--} fähig sein wird, außer seinen beiden „eigenen“ Wasserstoffionen noch fremde anzulagern. Fügt man keine weitere Annahme hinzu, so folgt aus unseren An-

nahmen nur, daß die Molekülbildung im flüssigen Wasser sehr wenig definiert sein kann. Es ist, wenn man das Wasser dem Material nach als Gemisch von Wasserstoff- und Sauerstoffionen ansieht, nicht von vornherein zu übersehen, wie groß die Komplexe sein werden, die sich in der thermischen Bewegung als Ganzes fortbewegen. Es ist vor allem kein zwingender Grund anzugeben, gerade die kleinsten unter den neutralen Komplexen, die Moleküle H_2O , als thermisch für sich beweglich anzusehen. Was bis jetzt aus experimentellem Material geschlossen worden ist, weist bekanntlich durchaus auf weitgehende Assoziation bei gewöhnlicher Temperatur hin, d. h. auf die Anwesenheit „mehrfacher“ Moleküle. — Daß die Dissoziation des reinen Wassers so gering ist, verglichen etwa mit der, die sich bei der Anwesenheit der mit dem Wasser analog gebauten Ammoniakmoleküle einstellt, wird man damit in Zusammenhang zu bringen haben, daß der der Ammoniumbildung analoge Vorgang



hier nicht durch eine höhere Aufladung des anlagernden Atoms gegenüber den abgehenden erleichtert wird. Ein H^+ -Ion etwa, das in dieser Weise aus einem Wassermolekül entfernt wird, um in ein anderes als drittes einzutreten, wird einem doppelt geladenen O weggenommen, an dem nur *ein* anderes H^+ -Ion saß, um wiederum einem doppelt geladenen O angelagert zu werden, an dem schon *zwei* H^+ -Ionen sitzen, die das dritte abstoßen. Hier ist ohne weiteres zu sehen, daß die Anlagerung weniger Energie liefert, als die Ablösung verbrauchte. Der Vorgang ist endotherm, wenn er in dieser Einfachheit stattfindet, wodurch er verhältnismäßig selten sein muß. In der Tat wird damit gerechnet werden müssen, daß die Situation sowohl vor wie nach der Umlagerung verwickelter ist. Da das H^+ -Ion von additionsfähigen Wassermolekülen gänzlich umgeben ist, braucht es in der Tat nicht bei dieser einfachen Hydratisierung des H^+ -Ions zu bleiben. Andere Moleküle werden ebenfalls ihr O^{--} dem H^+ zukehren und so daran haften; es wird ein als Ganzes beweglicher Komplex der allgemeinen Form $[H(OH_2)_n]^+$ entstehen können. Analoge Vor-

gänge sind konsequenterweise am $[\text{OH}]^-$ -Ion anzunehmen; auch dies wird als hydratisiert anzusehen sein, und in analoger Weise wird wechselseitige Orientierung und Aneinanderhaften der polar verschiedenen Teile für die Assoziation der ganzen Wassergruppen verantwortlich zu machen sein.¹⁾ — In Anbetracht der großen Schwierigkeiten, die bis jetzt die Erkenntnis der Konstitution des reinen Wassers zurückgehalten haben, muß man sich hier damit begnügen, festzustellen, daß das Wenige, was mit einiger Sicherheit anzunehmen ist, nach der vorgeschlagenen Auffassung dem Verständnis keine Schwierigkeiten bietet. Dies gilt besonders für die Kräfte, die die Hydratation vermitteln und die in formaler Valenzauffassung bisher ebenso als über die Hauptvalenz hinausgehende Bindefähigkeiten, als „Nebenvalenzen“, gefaßt werden mußten, wie die bei der Ammoniumbildung auftretenden.

24. Das Verhalten der *einbasischen Wasserstoffsäuren* (unter denen HFl durch starke Assoziation etwas vom einfachsten Typ abweicht) erscheint nun in neuem Licht. Ihr einfach negativer Teil, Cl^- der Salzsäure etwa, ist in seiner Fähigkeit, H^+ festzuhalten, dem doppelt negativen O^{--} des Wassers jedenfalls unterlegen. Es ist diesem O^{--} gegenüber in ähnlicher Lage wie O^{--} selbst dem N^{---} des Ammoniaks gegenüber: dem schwächer geladenen Atom wird das H^+ weggenommen, um in einen Komplex mit dem stärker geladenen eingebaut zu werden. Der Komplex ist hier der erwähnte $[\text{H}(\text{OH}_2)_n]^+$, das in unbekanntem Grade hydratisierte Wasserstoffion. Wiederum wird auch um das Anion²⁾ Cl^- eine Ansammlung von Wassermolekülen anzunehmen sein, die ihre H^+ dem Cl^- zukehren, und durch deren Vermittlung daran haften; auch das Anion ist hydratisiert.

Daß im Wasser der im System auf der einen Seite des Wassers stehende Körper als Basis, der auf der anderen Seite stehende als Säure fungiert, erscheint als Folge der Tat-

1) Man wird hier schließlich im Auge behalten, daß eventuell das Auftreten der geladenen Komplexe am zweckmäßigsten in der Form zu fassen sein wird, daß man es als Folge räumlicher Schwankungen der Ionendichte ansieht, die durch die dabei sofort auftretenden elektrostatischen Kräfte in sehr engen Grenzen gehalten werden.

2) Herr Werner legt nach Analogiebetrachtungen Wert darauf, hier das Anion als das einfachste Hydrat (das er durch Addition einer OH-Gruppe an ClH entstehen läßt) anzusehen (Neuere Anschauungen, p. 272).

sache, daß der erstere Körper einen höherwertigen (höher geladenen), der zweite einen niedrigerwertigen (niedriger geladenen) negativen Anteil besitzt wie das Wasser. Das Verhalten der betrachteten Körpergruppe erscheint demnach bestimmt durch den Wettstreit der verschiedenen stark geladenen negativen Atome um die Wasserstoffionen. Dadurch, daß diese Bestandteile, die ausgetauscht werden, gleichartig sind, und ihre Umlagerung am basischen oder sauren Charakter leicht zu erkennen ist, ist das Verhalten dieser Gruppe besonders durchsichtig.

25. Die Überlegung, die wir über das reine Wasser anstellten, muß in analoger Weise für jedes Glied dieser Reihe gelten, wenn in reinem Zustande nur Moleküle gleicher Art sich gegenüberstehen. Die Körper dieser Reihe besitzen in der Tat in reinem Zustande sämtlich Leitfähigkeiten von dieser Größenordnung. Man hat in reziproken Ohm:

| für die Leit- fähigkeit | Ammoniak | Wasser | Halogenwasserstoffe | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|--|----------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| | NH ₃ | H ₂ O | HCl | HBr | HJ |
| | $0,1 \cdot 10^{-7}$ ¹⁾ | $0,36 \cdot 10^{-7}$ (+ 10 ⁰) | $1,67 \cdot 10^{-7}$ | $0,5 \cdot 10^{-7}$ ²⁾ | $2 \cdot 10^{-7}$ ³⁾ |

Diese Größenordnung ist so niedrig im Vergleich mit den Werten, die auftreten, wenn Moleküle verschiedenartiger Körper in Lösungen zusammengebracht werden, daß man diese reinen Körper wohl praktisch als Nichtleiter ansieht.⁴⁾ Die Zahl der Moleküle, die ionisiert sind, ist gleichwohl sehr hoch im Vergleich mit allem, was man durch Einwirkung von außen erreichen kann. Zum Vergleich ist daran zu erinnern, daß man mit reinen organischen Substanzen Leitfähigkeiten von 10^{-1} reziproken Ohm erreicht hat⁵⁾, und daß sich starke Strahlungswirkungen in solchen Nichtleitern mit einer Leitfähigkeit von $10^{-11} \Omega^{-1}$ äußern, daß also die angegebenen Werte

1) Niedrigster bisher beobachteter Wert: Franklin u. Kraus, Am. Chem. Journ. **23**, p. 285. 1900. Frenzel (l. c.) gibt $1,33 \cdot 10^{-7}$ bei $-79,3^{\circ} \text{C}$.

2) Steele u. McIntosh, zitiert nach Abel, Brom, in Abeggs Handbuch IV, 2. p. 269.

3) Dieselben, nach Abel u. Halla, Jod, ebenda p. 407.

4) Vgl. dazu die hohe Empfindlichkeit reinsten NH₃ gegen Spuren von Wassergehalt, Franklin u. Kraus, l. c.

5) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **25**, p. 260. 1908.

spontaner Leitfähigkeit in der Tat eine Größe besitzen, die sie völlig als eigentliche Materialeigenschaft heteropolarer Körper dieses Typs erscheinen läßt.

26. Neben der Ladung muß nach unseren Annahmen der Ionenradius von Einfluß sein. Unter der Annahme, er wachse parallel dem Atomvolum, folgt: Die gegen Ende jeder einzelnen Periode eintretende Zunahme des Atomvolums wirkt auf Abnehmen der Ablösungsarbeit hin, wirkt also im selben Sinn wie die Abnahme der Ladung dieser Atome, etwa in der Reihe: P^{--} , S^{--} , Cl^- , wirkt. Sie stört also die angegebene Änderung des Charakters der Wasserstoffverbindungen nicht, verstärkt sie vielmehr. Die Zunahme ferner, die das Atomvolum in jeder einzelnen Vertikalspalte des Systems mit dem Atomgewicht zeigt, muß entsprechend ein Abnehmen der Ablösungsarbeit an analogen Atomen mit wachsendem Atomgewicht mit sich bringen. So hält, von den Verbindungen der *dreiwertig* negativen Elemente in der V. Gruppe, PH_4^+ sein viertes H^+ bedeutend weniger fest als NH_4^+ das seinige, und AsH_3 und SbH_3 , die darauf folgen, fungieren in wässriger Lösung überhaupt nicht mehr basisch, sondern sind neutral, d. h. sie nehmen nicht mehr in nennenswerter Weise H^+ -Ionen aus dem Wasser an sich. So ist analog in der Reihe der *zweiwertig* negativen aus der VI. Gruppe das zweite Glied SH_2 in wässriger Lösung bedeutend stärker in H^+ und HS^- dissoziiert als das erste Glied, H_2O selbst, in H^+ und OH^- — was nach unserer Auffassung heißt, daß H^+ , um dieselbe Anlagerung an hydratisierende H_2O -Gruppen zu vollziehen, vom S des H_2S sich leichter ablöst als vom O des H_2O —, und entsprechend wächst die Stärke der Säure weiter über H_2Se zu H_2Te . Die Dissoziationskonstanten dieser Reihe sind:

| | | |
|---|---|-------------------------|
| für die Spaltung von H_2O in OH^- und H^+ : K | = | 10^{-14} |
| „ H_2S „ SH^- „ H^+ : K | = | $0,97 \cdot 10^{-7}$ 1) |
| „ H_2Se „ SeH^- „ H^+ : K | = | $1,7 \cdot 10^{-4}$ 2) |
| „ H_2Te „ TeH^- „ H^+ : K etwa | = | 10^{-2} 2) |

1) Messung von F. Auerbach, zitiert nach Hrn. H. Braune: „Schwefel“, im Handwörterb. d. Naturwissensch. Bd. VIII.

2) L. Bruner, Zeitschr. f. Elektroch. 19. p. 861. 1913. Hr. Bruner weist hier auf die Gesetzmäßigkeit des Verhaltens und die Parallelität der V. und VI. Reihe, die wir oben anführen, in der Form hin, daß man

So ist schließlich in der Reihe der Halogenwasserstoffe HCl weit stärker als HF, HBr stärker als HCl, und es entspricht der Tatsache, daß die Atomvolumina von Br und J einander so nahe liegen, daß nicht einmal feststeht, welches als das höhere anzusehen ist, wenn auch die Stärke der HBr und der HJ praktisch dieselbe zu sein scheint.

Die Änderung des Charakters hat in diesen Beispielen also durchweg den Sinn, als ändere sich der Ionenradius im gleichen Sinne wie das Atomvolum.

27. Die Fähigkeit des Ammoniaks, fremde positive Teile zu addieren, erhält dem Wasserstoffion gegenüber dadurch besondere Bestimmtheit, daß schon der erste Vorgang dieser Art zur Auffüllung der maximalen Koordinationszahl führt. Es bleibt darum hier in allen Fällen bei Bildung der Gruppe NH_4^+ , während wir etwa beim Wasser über eine solche Bestimmtheit mindestens nicht unterrichtet sind.

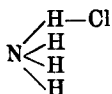
Wir fanden, daß der Stickstoff des Ammoniaks fähig ist, dem O^{--} des Wassers ein Wasserstoffion abzunehmen und es festzuhalten. A fortiori ist er dann — wenn wir die oben begonnene Betrachtungsweise weiter verfolgen —, allen den negativen Gruppen überlegen, an denen Wasserstoffionen nur so schwach haften, daß sie selbst genötigt sind, sie schon an das Wasser, zur Bildung hydratisierter Wasserstoffionen, abzugeben, d. h. allen Säureresten. Diese ablösbaren „Säurewasserstoffe“, die in Wasser als Ionen abdissoziieren, müssen demnach um so mehr von NH_3 fester gehalten werden als von ihrem Säurerest; sie dissoziieren elektrisch stets mit ihm als NH_4^+ ab. Durch diese überlegene Festigkeit des H^+ am N^{---} des NH_3 vermag NH_4^+ gerade Säureresten gegenüber als einheitliche Gruppe zu erscheinen, die die Eigenschaften eines starken positiven einfachen Kations, eines Alkalimetallions, zeigt.

28. Für die *Konfiguration* des Ions NH_4^+ sind die vier Wasserstoffe als gleichwertig anzusehen, da die Verschiedenheit der Wege, auf denen sie ihre positive Ladung gewonnen haben (indem drei von ihnen ihr Elektron an den Stickstoff, das vierte seines an einen Säurerest abgegeben hat), keinen

mit wachsendem Atomgewicht in der V. Gruppe vom basischen NH_3 zu den neutralen AsH_3 , SbH_3 , in der VI. Gruppe vom neutralen H_2O zu den stark sauren H_2Se und H_2Te komme.

Unterschied dieser Ladungen zu begründen vermag. Man wird also annehmen, daß sie sich um den Stickstoff gleichwertig (wenn keine anderen Kräfte sie stören, tetraedrisch) anordnen. So folgt die Konfiguration, die von der Konstitutionsforschung heute auf Grund der experimentellen Ergebnisse gefordert wird. Ich verweise auf die ausführliche Darstellung der Tatsachen, die Hr. v. Braun im Abegg'schen Handbuch und die Kritik anderer Ammoniumtheorien, die Hr. Werner¹⁾ gegeben hat.

Der „Vierwertigkeits“theorie des Ammoniums (wie die Annahme der von uns abgeleiteten Konstitution im Gegensatz zur Molekularverbindungs- und zur Fünfwertigkeitstheorie bezeichnet werden kann) kann anscheinend entgegengehalten werden, daß bei einer Salzbildung — im einfachsten Fall mit einbasischer Säure, etwa Ammoniumchlorid — ein Wasserstoff in singularärer Lage sich befinden müsse, da er das Chloratom zu halten habe:



In der Tat ist aber, wie wir erwähnten, nach den Erfahrungen an Substitutionsprodukten kein Wasserstoff von den anderen verschieden angelagert. Indes hängt dieser Einwand völlig an der Annahme von Einzelkräften. Wie sich an der Bindung an den N--- zeigte, sind die vier Wasserstoffe in der Wirkung auf negative Ionen gleichwertig. Ebenso werden hier die vier Wasserstoffe unter sich gleichwertig die Lage des Chlors — im Wettstreit mit der Abstoßung, die der negativ geladene Stickstoff auf das ihm gleichnamig geladene Chlor ausübt — bestimmen.

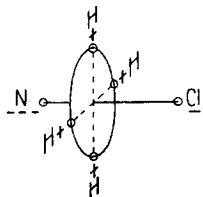


Fig. 3.

eine ausgezeichnete Lage, wie sie ihm zukommen muß, da es als Produkt der elektrolytischen Dissoziation auftritt. Um eine unverbindliche Andeutung zu geben, wie danach etwa das Molekül des Ammoniumchlorids gebaut sein mag, gibt Fig. 3 ein Schema der Lagerung der Schwerpunkte, wie es danach etwa zu denken ist.

1) A. Werner, *Neuere Anschauungen*, p. 247—255.

29. Wird angenommen, daß im Ammoniumchlorid der vierte Wasserstoff noch unmittelbar an den Stickstoff gebunden werde, so wird dieser über die maximale Valenzzahl 3 hinaus beansprucht, die er sonst, von sich aus, positiven Atomen gegenüber zeigt. Ammoniumchlorid ist also in dieser Auffassungsweise als „Komplexverbindung“ oder auch „Molekularverbindung“ anzusehen. Die dem Auftreten dieser Körpergruppe zugrunde liegende Erscheinung ist die, daß Atome (in unserem Beispiel: N), die in binärer Verbindung (NH_3 , NH_2K , NHPb , NB), nicht mehr als eine (durch die Summe ihrer Wertigkeiten) scharf definierte maximale Zahl andersartiger Atome (drei einwertig positive) festzuhalten vermögen, fähig sind, weitere Atome zu binden, wenn die neu hinzukommenden ihnen als Ionen oder als Bestandteile bestimmter anderer Moleküle (HCl) gegeben werden.

Hr. Werner, auf dessen umfassende Darstellung der Entwicklung und des Inhalts dieser Begriffe ganz besonders hinzuweisen ist¹⁾, bezeichnet die zuerst genannte Grenzzahl als „Hauptvalenzzahl“, die Bindung der weiteren Atome als Betätigung von „Nebervalenzen“. Auch die Zahl der in Nebervalenzbindung anzulagernden Atome ist begrenzt; die Erfahrung zeigt aber, daß die Ursache dieser Begrenzung anderer Art sein muß, als die in der Hauptvalenz sich äußernde. Die „Wertigkeit“ des in Nebervalenzbindung angelagerten Atoms spielt bei der Begrenzung der Zahl keine ausschlaggebende Rolle, wie bei der Hauptvalenz, wenn sie auch vielleicht nicht ganz ohne Einfluß ist. Vielmehr ergibt die vergleichende Betrachtung, daß in erster Linie die Zahl der Atome überhaupt begrenzt ist, die an einem Atom unmittelbar („in erster Sphäre“) haften können, wobei sowohl Atome, die in Hauptvalenzbindung, wie solche, die in Nebervalenzbindung angelagert sind, zu zählen sind. Sind gleichartige Atome teils durch Haupt- teils in Nebervalenzbindung desselben Atoms gebunden, so können sie gleichwohl im fertigen Komplex gleichwertig dastehen, wie an den vier H-Atomen des Ammoniumkomplexes schon gezeigt wurde.

1) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 3. Aufl. Braunschweig 1913. — Über die in den folgenden Sätzen angeführten Tatsachen vgl. etwa zunächst II B: Koordinationslehre, p. 27ff.

Die letztere Feststellung, die an verschiedenen typischen Körpern dieser Art [vgl. etwa Platinchlorwasserstoffsäure¹⁾] ausführlich durchgeführt wurde, ist für die Auffassung der hier tätigen Kräfte von größter Wichtigkeit. Es ist zu folgern, daß der Unterschied zwischen den Haupt- und Nebenvalenzen nur in den Bedingungen ihres Auftretens, nicht in ihrer Funktion als Affinitätskräfte, gesucht werden darf; denn in letzterer Hinsicht können sie gleichwertig sein. Wir haben das erreicht, indem wir das Zahlenmäßige im Charakter der Hauptvalenz völlig auf die Tatsache beschränkten, die sich stets von diesem Zahlenwert beherrscht zeigt: auf die Ladung, die die Atome als Ionen zeigen. Wurde dann vermieden, eine atomistische Struktur und zahlenmäßige Begrenzung der Kräfte einzuführen, die die aufgeladenen Atome aufeinander ausüben, vielmehr die Analogie mit der makroskopischen Elektrostatik ohne weiteres beibehalten, nach der jede Ladung auf jede andere wirkt, so folgte im Beispiel des Ammoniums die Fesselung des vierten H⁺-Ions und die Gleichwertigkeit der vier Wasserstoffe. Die Fähigkeit, den vierten Wasserstoff festzuhalten, ist dabei für uns dadurch bedingt, daß der Stickstoff vorher die anderen in Hauptvalenzbetätigung band; denn nur, nachdem er sich dadurch auflud, kann er den vierten festhalten. Die Bedingtheit, die mit dem Namen „Neben“valenz bezeichnet werden soll, besteht also.

30. *Die Abeggsche Theorie.* Da die angeführten allgemeinen Begriffe von Hrn. Werner auf ganz empirischer Grundlage formuliert worden sind, um die durch seine grundlegenden Untersuchungen aufgedeckten allgemeinen Zusammenhänge als solche klar zu legen und handlich zu machen, werden wir sie weiterhin bei der allgemeinen Behandlung der Tatsachen stets wieder zu betrachten haben, ohne in jedem einzelnen Fall wieder besonders darauf hinzuweisen. Zunächst soll am Beispiel der Ammoniumverbindungen noch das Verhältnis unserer Auffassung zu der Anschauungsweise der Abeggschen Theorie erläutert werden. Nachdem Abegg und Bodländer²⁾ 1899 in einer auch rein als Materialzusammenstellung sehr wichtigen Abhandlung die Wichtigkeit des Begriffes der

1) A. Werner, l. c. p. 33ff.

2) R. Abegg u. G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20. p. 453. 1899.

Elektrovalenz für das Verständnis der Molekülbildung herausgearbeitet hatten, entwickelte Abegg¹⁾ 1904 eine spezieller ausgeführte Theorie der Valenz und im besonderen der komplexen Verbindungen, an der wir speziell die eigenartige Auffassung der Polaritätsverhältnisse hier zu betrachten haben.

Abegg nimmt an, daß die zwei polar entgegengesetzten Valenzfunktionen, deren, wie er klargelegt hatte²⁾, eine große Anzahl von Atomen fähig ist, und die er, von da aus verallgemeinernd, allen Atomen zuschreibt, sich am selben Atom gleichzeitig beide äußern können. Wenn etwa die eine Valenzart — etwa die dominierende, die er als „Normalvalenz“ bezeichnet — schon völlig gesättigt ist, so soll nun auch die schwächere „Kontravalenz“ des Atoms sich noch geltend machen können und so dem scheinbar gesättigten Atom die Fähigkeit geben, noch andere festzuhalten. Nach dieser Auffassung, die mit großer Klarheit an vielen Beispielen erläutert und begründet wird, wird etwa das Ammoniumchlorid so zusammengehalten: N hält mit seinen drei negativen „Normalvalenzen“ drei Wasserstoffe, Cl mit seiner einen negativen „Normalvalenz“ einen Wasserstoff. Diese sämtlichen Wasserstoffe betätigen sich dabei ihren negativen Kontrahenten gegenüber sämtlich mit ihrer einen positiven Normalvalenz. Außerdem betätigt aber der Wasserstoff des Chlorwasserstoffmoleküls noch eine seiner negativen Kontravalenzen [deren er im Abegg'schen Schema³⁾ sieben besitzt] gegenüber dem Stickstoff des Ammoniaks, der ihm dabei mit einer seiner positiven Kontravalenzen entgegenkommt.

Was resultiert, ist das folgende: Die vier Wasserstoffe erscheinen richtig sämtlich am Stickstoff gebunden. Zwischen den Vorgängen der Bindung von drei und der von vier Wasserstoffen ist eine Verschiedenheit eingeführt, wie sie der Begrenztheit der Hauptvalenzbindungen auf die Zahl 3 entspricht. Indes ist diese Verschiedenheit eine funktionelle, die sich auch im fertigen Ammoniumkomplex noch äußert: ein Wasserstoffatom ist ausgezeichnet vor den übrigen, da es im Komplex durch Kräfte anderer Art gebunden ist. Abegg vermutet, daß die Lockerheit dieser Kontravalenzbindung „in der NH₃-

1) R. Abegg, l. c. 1904.

2) Vgl. etwa die im I. Teil in 8 angeführten Sätze. Ausführlicheres in der erwähnten Arbeit von 1904.

3) R. Abegg, l. c. p. 363.

Abspaltung der Ammoniumsalze deutlich zutage trete“.¹⁾ In der Tat beweist diese Abspaltung indes nicht, daß ein bestimmter einzelner Wasserstoff loser am Stickstoff hänge als die drei anderen, sondern nur, daß bei Anwesenheit von vieren relativ leicht einer davon abgegeben wird. Die Untersuchungen über ihre Ersetzbarkeit beweisen weiterhin positiv, daß alle vier Wasserstoffe unter gleichen Bedingungen gebunden sind.

Wird die Bindung des vierten H mit Abegg positiver Valenzbetätigung des N zugeordnet, so ist ferner zu folgern, daß die Tendenz zu solcher Bindung in der Reihe N, P, As wachse; denn es wird angenommen, daß mit dem allgemeinen Zunehmen des positiven Charakters mit wachsendem Atomgewicht auch die positiven Kontravalenzen der negativen Elemente deutlicher sich äußern.²⁾ In der Tat fällt indes, wie wir schon oben aus unserer Auffassung erläuterten, die Festigkeit des Komplexes mit vier Wasserstoffen von NH_4^+ zu PH_4^+ und konsequent treten bei AsH_3 die basischen Eigenschaften noch mehr zurück, so daß z. B. Salze mit den Halogenwasserstoffsäuren hier nicht mehr bekannt sind. Dies Bestreben, einen vierten Wasserstoff festzuhalten, verhält sich demnach gerade umgekehrt, als für eine Kontravalenzbindung zu erwarten wäre. Es geht parallel mit derjenigen Affinität zum Wasserstoff, die sich in den Verbindungen mit drei Wasserstoffatomen äußert; hier nimmt die Affinität zu H in der Reihenfolge H_3N , H_3P , H_2As , H_3Sb ab, wie es für die negative Normalvalenzfunktion der dem Wasserstoff gegenüberstehenden Elemente richtig ist.³⁾

Die Kontravalenzdeutung der vierten Bindung gibt ferner keine Begründung der oben (22) erwähnten und erläuterten Tatsache, daß nur *positiv* fungierender Wasserstoff spontan an vierter Stelle eintritt. Es wäre dazu eine Zusatzhypothese erforderlich, die etwa besagen müßte, die negative Kontravalenz des Wasserstoffs werde gerade durch die Betätigung der positiven Normalvalenz aktiv gemacht.

Damit steht in Zusammenhang, daß es überhaupt unverständlich bleibt, warum hier der Stickstoff, wenn er nun einmal, mit seiner Kontravalenz, positive Funktionen zu

1) R. Abegg, l. c. p. 372.

2) R. Abegg, l. c. p. 341.

3) R. Abegg, l. c. p. 347.

entwickeln beginnt, damit gerade nur *positive* Atome faßt, die dabei eine negative Kontravalenz betätigen müssen, statt solcher, die seiner schwachen positiven Kontravalenz wenigstens schon mit einer starken negativen Valenz entgegenkommen, indem sie ihre Hauptvalenz äußern, d. h. statt *negativer* Atome. Eine unbefangene Anwendung der angegebenen Vorstellungen würde vielmehr zunächst erwarten lassen, daß zunächst Verbindungen, wie NH_3Cl , sich mit Vorliebe bilden müßten — ein durchaus unbekannter Typus.

Dieselben Einwände, wie wir sie hier am Fall des Ammoniumchlorids erläuterten, gelten für die Anwendung der Abeggschen Auffassung allgemein. Der Gegensatz der Funktion, aus dem sie die verschiedene Bedingtheit der Haupt- und der Nebenvalenzbetätigung zu fassen sucht, ist allgemein dem tatsächlichen Konstitutionsverhalten fremd. Im Gegenteil sind die in Nebenvalenz angelagerten Atome stets gleichen polaren Charakters, in vielen Fällen (wie eben bei den Ammoniumverbindungen) sogar ganz gleicher Art¹⁾ wie die in Hauptvalenz angelagerten, wie sich an den im folgenden zu betrachtenden Beispielen aus sämtlichen gut bekannten Klassen der Komplexverbindungen durchweg erkennen läßt. Dies entspricht der hier entwickelten Auffassung, nach der sowohl die in Haupt- wie die in Nebenvalenzbindung angelagerten Atome dadurch am Komplexkern festgehalten werden, daß beide Ladungen des entgegengesetzten Vorzeichens tragen, wie der Kern, — sie müssen also notwendig denselben polaren Charakter äußern.

Schließlich ist ganz allgemein einzuwenden, daß hier mit einzelnen Valenzkräften gerechnet wird. Dies muß, wie Hr. Werner in seiner Betrachtung der Abeggschen Theorie hervorhebt, „jedenfalls vom chemischen Standpunkt aus als eine Schwäche der Theorie bezeichnet werden“²⁾, da diese Annahme durchaus nicht notwendig, sogar unzweckmäßig ist.³⁾ Vom physikalischen Standpunkte aus aber verlangt die Einzelkrafthypothese naturgemäß von vornherein weit entwickeltere Vorstellungen, als die unsere sie zunächst nötig hat. Wollte man der Abeggschen Vorstellung ein anschauliches physikalisches Bild unterschieben, so liegt am nächsten

1) A. Werner, Neuere Anschauungen, p. 64 u. 65.

2) Ebenda, p. 84.

3) Vgl. etwa: ebenda, p. 73ff.

— wie Abegg selbst es am Schluß angedeutet hat —, für jede Valenzstelle den Übergang eines Elektrons vom positiv fungierenden zum negativ fungierenden Atom anzunehmen. Die Annahme, dasselbe Atom könne *gleichzeitig* Normal- und Kontravalenzen, d. h. positive und negative Valenzen, betätigen, zwingt dann aber zur Annahme, es könne gleichzeitig auf der einen Seite Elektronen austreten, auf der anderen eintreten lassen. Während wir, wie wir im I. Abschnitt stets festhielten, *unmittelbar* nur konstatieren können, daß beim Elektronenübergang das Bestreben, bestimmte Elektronenanzahlen aufzunehmen oder abzugeben, sich geltend macht (was anscheinend damit in Zusammenhang zu bringen ist, daß bestimmte *Gesamtzahlen* von Elektronen im Atom angestrebt werden), müßte hier von vornherein auf die Oberflächenkonfiguration eingegangen werden, um die Einzelkräfte darzustellen, und nach der zuletzt erwähnten Annahme wird die sofortige Einführung bestimmter verwickelter Oberflächenstrukturen nicht zu umgehen sein. Wir haben die Einwände gegen die Einzelkräfte schon oben bei der Rechtfertigung unserer einfachen Grundannahme berührt.

31. *Allgemeiner Fall der dissoziationsfähigen Komplexverbindung.* Da wir das Verhalten des Ammoniumchlorids vollständig auf die elektrostatischen Bedingungen zurückführten, ohne den Atomarten außer Valenzzahl und Radius noch individuelle Eigenschaften beizulegen, müssen wir erwarten, daß alle Verbindungen, die nach dem allgemeinen elektrostatischen Schema aufgebaut zu denken sind, unter das das Ammoniumchlorid fällt, analoge Eigenschaften zeigen. Dies allgemeine Schema ist so zu beschreiben:

Mehrere Atome gleichen Vorzeichens (hier zwei: N^{---} , Cl^{-}), bilden mit einer Anzahl von Atomen des entgegengesetzten Vorzeichens (hier vier: vier H^{+}) ein im ganzen neutrales Molekül. Unter den Atomen des einen Vorzeichens (hier des negativen), befindet sich eines (N^{---}), das den anderen elektrostatisch überlegen ist, worunter verstanden wird, daß die Arbeit, die zur Fortführung eines entgegengesetzt geladenen, das es mit seiner Oberfläche berührte, notwendig ist, höher ist, als bei den anderen. Da diese Arbeit von zwei Faktoren abhängig ist, kann sie sowohl durch höhere Aufladung (höhere Valenzzahl), wie durch geringeren Radius (geringeres Volum) des Atoms diesen höheren Wert besitzen.

Tritt nun elektrolytische Dissoziation ein, so nimmt dieses stärkere der Atome des einen Vorzeichens mehr (hier vier) von den Atomen des anderen Vorzeichens mit, als zu seiner Neutralisierung notwendig sind. Seine Überlegenheit wird so an der Bildung eines komplexen Ions (NH_4^+) erkannt, das eine diesem Überschuß entsprechende (hier: 4 positive – 3 negative = 1 positive Einheits-) Ladung zeigt. Wir bezeichnen die Atome des einen Vorzeichens im folgenden auch als „konkurrierende Atome“ (hier N^{---} und I^-), das stärkste unter ihnen (N^{---}) als „Kern“ (des Komplexes), die Atome des anderen Vorzeichens (hier die H-Atome) als „strittige“ Atome.

Verbindungen, die diesem allgemeinen Schema gehorchen, sind offenbar dadurch wichtig, daß sie allgemein unsere grundsätzliche Vorstellung zu prüfen erlauben, nach der die Festigkeit der einzelnen Bindung von der gesamten Valenzzahl, mit der sich jedes der beiden aneinander gebundenen Atome betätigt, abhängt. Aus ihr ergibt sich eine allgemeine Bedingung für alle heteropolar aufgebauten (d. h. wie besprochen, die große Mehrzahl aller anorganischen) dissoziationsfähigen Komplexverbindungen. In gleicher Weise, wie wir es beim Ammoniumchlorid beobachteten, ist stets zu erwarten, daß das Kernatom des Komplexes elektrostatisch stärker sei als die damit konkurrierenden, die sich als elektrolytisch abtrennbar (ionogen gebunden) erweisen. Es ist zu erwarten, daß stets das höherwertige Atom als Kern fungiert oder, wenn die konkurrierenden von gleicher Wertigkeit sind, das als Kern fungierende den kleineren Radius besitzt.

Wenn wir nun daran gehen, die wichtigsten Möglichkeiten von Ladungsanordnungen aufzustellen, die dem angegebenen Schema unterzuordnen sind, so werden wir finden, daß die wichtigsten Reihen der einfacheren Anlagerungsverbindungen — ein sehr großer Teil der überhaupt untersuchten anorganischen Komplexverbindungen — hierher gerechnet werden müssen. Es liegt also für die Prüfung experimentelles Material vor, das gut geklärt, in einigen wichtigen Fällen schon ins einzelne durchgearbeitet ist.¹⁾

1) Die Beispiele sind zum größten Teil der 3. Auflage (1913) von Hrn. Werners zusammenfassender Darstellung, z. T. den Zusammenstellungen des Abegg'schen Handbuches der anorganischen Chemie entnommen.

32. *Komplexe mit negativem Kern.* Betrachten wir zunächst diejenigen Vertreter unseres Schemas, in denen das Kernatom als *negativ* anzusehen ist, so finden wir, daß hierher lediglich *eine* Klasse gut definierter Verbindungen gehört: die Ammonium- und Phosphoniumhalogenide. Die Tatsache, daß kationische Komplexe verhältnismäßig so selten sind, ist bekannt. Wir haben sie von unserem Standpunkt, wie zu zeigen ist, auf die geringe Verbreitung elektronegativen Charakters unter den Elementen zurückzuführen. — Der angeführte Typ besitzt dreiwertigen Kern. Zunächst muß das Kernatom eines in Wasser prüfbar, d. h. beständigen Komplexes dem O^{--} des Wassers überlegen sein, da ihm sonst der in „Nebenvalenz“ angefügte positive Begleiter von diesem O^{--} abgenommen werden würde. Dadurch fallen alle *einwertig* negativen Atome (Halogene) als Komplexkerne weg. Unter den *zweiwertig* negativen ist aber O selbst das erste im System, besitzt also nach Analogie das geringste Atomvolum, und wir fanden (26), daß wir nach seinem Verhalten gegen H_2S tatsächlich so zu rechnen haben, als besitze auch sein Ion entsprechend den geringeren Radius. Entsprechend findet sich auch hier kein Beispiel ausgesprochener Komplexkerne. Von den *dreiwertig* negativen, deren „Ladung“ dem O^{--} überlegen anzunehmen ist, wird das erste der Reihe am kräftigsten, die weiteren, entsprechend dem wachsenden Atomvolum, mit abnehmender Bereitwilligkeit Komplexe bilden. Das ist der besprochene Fall des Ammoniums und seiner Analogen, der wegen der Begrenzung der Koordinationszahl auf den Wert 4 besonders durchsichtig ist, da nur *ein* fremdes Ion in den Komplex kommt.¹⁾ Bei den *vierwertigen* schließlich könnte

1) Daß von diesen Komplexen dreiwertig negativen Kernes nahezu ausschließlich nur die mit Wasserstoffatomen, als „strittigen“ positiven Atomen, beobachtet werden, hat seinen Grund in andersartigen Vorgängen. So würde formal ebenso wie NH_4Cl auch eine Verbindung NLi_4Cl gebildet werden können, die ein Kation NLi_4^+ besäße. Indes wird einerseits schon NLi_3 von Wasser zerlegt, indem sich H an Stelle des Li eindringt und NH_3 bildet; auf der anderen Seite ist aber auch in Frage zu ziehen, daß die Koordinationszahl für Li niedriger sein mag wie für H, so daß die Anlagerung eines vierten Li hier aus demselben Grunde unmöglich würde, wie oben in der Gruppe der Verbindungen mit vierwertigem Kern die Anlagerung eines fünften H-Atoms. — Einen Fall andersartiger strittiger Atome als H würden die von Hrn. Werner (l. c. p. 300) angenommenen Radikale PAg_6 und $AsAg_6$ darstellen.

nur von C noch analoge Funktion erwartet werden, kommt aber nicht zustande, da schon die in Hauptvalenz gebundenen Atome die Koordinationszahl ausfüllen; die höheren Analogen schlagen schon mit Vorliebe zu positiver Funktion um. Si zeigt (vgl. unten) zwar in positiver Funktion die Koordinationszahl 6, SiH_4 aber benimmt sich wenigstens dem Wasser gegenüber vollständig analog wie Methan, so daß hieraus wenigstens nicht der mindeste Schluß auf eine auch nur geringe Analogie mit Ammoniak zu ziehen und kein Grund ist, in negativer Funktion eine Koordinationszahl, höher wie 4, einzuführen. Beim Germanium, das darauf folgt, ist schon die der Valenzzahl entsprechende Wasserstoffverbindung (GeH_4) höchst labil, der Metallcharakter weit überwiegend. Negativ fünf- oder mehrwertige Funktion eines Elementes ist nicht bekannt.¹⁾

33. *Komplexe mit positivem Kern.* Gemäß der angenommenen Voraussetzung über die elektrostatische Natur der Kräfte ist klar, daß an den Bedingungen des Zusammenhaltens nichts geändert wird, wenn wir sämtliche Vorzeichen umkehren. Um zunächst ein Beispiel zu geben, das an das schon Besprochene anschließt, werde angenommen, man ersetze im Molekül des Ammoniumchlorids das negativ einwertige Chlor durch ein positiv einwertiges Atom, H oder Na, die verbindenden vier Wasserstoffe durch vier Halogenatome (Fl) (positiv einwertige durch negativ einwertige), das dreiwertig negative N schließlich durch das dreiwertig positive Element derselben Periode, B. Das borfluorwasserstoffsaure Natrium BFl_4Na , das so entsteht, kann in analoger Weise als Additionsprodukt der in den Hauptvalenzen gesättigten Moleküle BFl_3 und NaFl angesehen werden, wie NH_4Cl als die Addition von NH_3 und HCl . Es bietet als Additionsprodukt zweier valenzchemisch abgeschlossenen Moleküle dieselben Fragen wie das Ammoniumchlorid. Auch hier ist, wenn man mit einzelkraftähnlichen Begriffen operiert, für die Bindung des vierten Fl an das dreiwertige B

1) Rein den Abstufungen des polaren Charakters nach erscheint es merkwürdig, daß nicht wenigstens ein Borwasserstoff BH_3 beobachtet ist; diese Verbindung wäre, wenn auch vielleicht als labil, doch am ehesten als möglich anzusehen. Es wäre von Interesse zu wissen, ob unter den sehr verwickelten Bromwasserstoffgemischen, die die bekannten Darstellungsmethoden liefern, auch eine solche Komponente sich findet.

eine „Neben-“ oder „Kontravalenz“ in Tätigkeit zu denken, und ebenso wie dort vermögen wir anzunehmen, daß das dreifach geladene Atom vier einfach geladene entgegengesetzten Vorzeichens in gleichwertigen Bindungen festhält und sich dabei für die Entscheidung über die elektrolytische Dissoziation als stärker erweist als das einfach geladene Na^+ , von dem das vierte F^- ursprünglich mitgebracht wurde. So entsteht hier das dem $[\text{NH}_4]^+$ analoge Komplexion $[\text{BF}_4]^-$. Die enge Analogie tritt durch die Gleichheit der Koordinationszahl, die B und N mit dem zwischen ihnen stehenden C gemeinsam haben, besonders hervor.

Während aber im Fall des negativen Kernes analoge Fälle nur in geringer Zahl zu finden waren, da bei den Atomen gleicher Wertigkeit und höheren Atomgewichtes außer dem Zuwachs des Atomvolumens auch die Abnahme der Tendenz zu negativer Betätigung der Komplexbildung ungünstig war, besteht für positive Kerne wenigstens der zweite Grund nicht, vielmehr findet sich hier eine Zunahme der Neigung zu positiver (metallischer) Betätigung, wenn man zu höheren Atomgewichten aufsteigt. So bildet hier das nächsthöhere Element, Al, das dem borfluorwasserstoffsauren Natrium analoge AlF_6Na_3 , den Kryolith, in dem zum AlF_3 , da Al schon die am weitesten verbreitete Koordinationszahl 6 besitzt, drei NaF -Moleküle addiert sind, und entsprechend mit einem Komplexion $[\text{AlF}_6]^{---}$ gerechnet wird.

Allgemein aber fällt sofort ins Auge, daß die Bedingungen, von denen wir die Fähigkeit zur Komplexbildung abhängig denken, bei positiver Funktion des Kernes viel häufiger erfüllt sein müssen als bei negativer. Zunächst sind, außer O und F, alle Elemente, die überhaupt mit anderen Moleküle bilden (d. h. alle mit Ausnahme der Edelgase), positiver Funktion fähig. Ferner steigt die maximale Hauptvalenz hier zu bedeutend höheren Werten, d. h. wir haben hohe Ladung anzunehmen. Schließlich fungieren die Elemente, die die Minima der Atomvolumkurve bilden, ausschließlich oder mit Vorliebe positiv, d. h. wir können in einer Anzahl von Fällen auch kleinen Radius der Ionen erwarten, der zur Komplexbildung befähigen muß. — Es ist also zu erwarten, daß sich für positive Funktion der konkurrierenden Atome weit mehr Beispiele des angeführten Typus finden, und in der Tat ge-

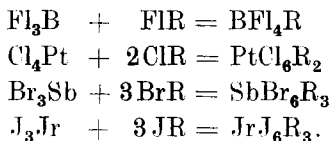
hört hierher eine Anzahl von Verbindungsreihen, die wohl- bekannt und gut definiert sind. Da das komplexe Ion dieses Typs als Ganzes die entgegengesetzte Ladung zeigt wie sein Kernatom, besitzen die isolierten Komplexe stets negative Ladung, und so leiten wir aus den angeführten Eigenschaften der Elemente des Systems die „schon von Abegg und Bod- länder hervorgehobene Tatsache“ ab, „daß die weitaus über- wiegende Zahl der bekannten Komplexsalze in bezug auf das Anion komplex ist“.1)

Da einzelne der strittigen negativen Atome mit dem schwächeren der positiven Atome zusammen eine gesättigte Verbindung bilden können (z. B. Fl mit Na in BF_4Na), werden sie selbst in den meisten Fällen niedriger Wertigkeit sein. Die weitaus überwiegende Zahl dieser Verbindungen enthält demnach an dieser Stelle negativ ein- oder zweiwertige Atome; es sind Doppelhalogenide oder Sauerstoff-(Schwefel-)Doppel- verbindungen oder Mischtypen zwischen diesen. Wir führen der Übersichtlichkeit halber fast ausschließlich solche Bei- spiele an, in denen die strittigen Atome einer Art sind (homo- gene Typen).

Verbindungen, in denen einwertige Atome angelagert werden (Halogenosalze und -säuren).

94. Wir knüpfen hier am zweckmäßigsten an einige von Hrn. Werner gewählte Beispiele an, in denen er den Auf- bau der Halogenosalze so charakterisiert 2):

„Einige Beispiele von Halogenosalzen mögen zunächst über die Natur der hierdurch gebildeten Verbindungen orien- tieren:



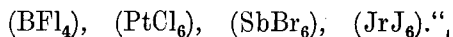
Wir konstatieren in allen diesen Fällen, daß sich dem Halogenid eines weniger stark positiven Elementes (Schwermetall oder Metalloid) ein Halogenid eines elektro- positiven Radikals verbindet. Bezeichnen wir die letzteren Verbindungen, die bei der Halogenosalzbildung dieselbe Rolle

1) R. Abegg, l. c. p. 361.

2) A. Werner, Neuere Anschauungen, p. 100.

spielen wie die basischen Oxyde bei der Sauerstoffsalzbildung, als basische Halogenide. so werden wir die ersteren saure Halogenide nennen können. Die Halogensalze können dann als Additionsverbindungen von basischen Halogeniden an saure Halogenide bezeichnet werden.

In den Halogenosalzen sind die Zentralatome der säurebildenden Halogenide mit den Halogenatomen der basischen Halogenide zu komplexen, bei der elektrolytischen Dissoziation als komplexe Säureionen auftretenden Radikalen verbunden. In obigen Verbindungen sind z. B. die folgenden komplexen Radikale enthalten:



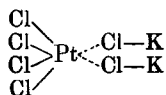
Die Ausdrucksweise „basische“ und „saure“ Halogenide hat hier naturgemäß *nur den Zweck*, die Analogie mit den Oxyden entsprechender Stufe, die man an diesen charakteristischen Reaktionen zu kennen gewohnt ist, lebendig zu machen. Speziell darf dem Ausdruck „basisch“ keine andere Bedeutung als die, auf diese Analogie aufmerksam zu machen, zugeschrieben werden, während, wie auch an den im folgenden ausgeführten Beispielen zu erkennen sein wird, der Ausdruck „säurebildend“ bei sinngemäßer Anwendung vollkommen durchführbar ist.

Wir stellen fest, daß in allen diesen als typisch angeführten Beispielen dasselbe stattfindet, was wir oben schon am ersten erläuterten und allgemein zu erwarten haben: von den ins Molekül eintretenden positiven Atomen erweist sich das von höherer Wertigkeit als überlegen und bildet als Kern den Komplex.

Es tritt wiederum die Frage auf, wie die Halogenatome im Komplex angeordnet sind. Man hat dies vielfach diskutiert und früher z. B. etwa angenommen, daß sie sich untereinander bänden. Indes zwingt, wie Hr. Werner an vollständigem Material nachweist, das chemische Verhalten zu dem Schluß, daß sämtliche Halogenatome dem komplexbildenden Metallatom unmittelbar anzulagern sind. Eben dies ist zu erwarten, wenn sie, als negative Körper, von dem mehrfach positiven Kernatom festgehalten werden. Die Konstitution wird dadurch der des Ions NH_4^+ analog, in dem der „fremde“ Wasserstoff ebenfalls unmittelbar am N angreifend vorzustellen ist.

35. Analog, wie dort NH_4Cl , werde nun als Beispiel eines Komplexes mit positivem Kern PtCl_6K_2 etwas ausführlicher betrachtet. Die Grundlagen, die die chemische Erfahrung hier zur Aussage über die Konstitution liefert, findet man in Hrn. Werners Darstellung ausführlich dargelegt.¹⁾

Platin bildet (in vierwertigem Zustand) valenzchemisch gesättigt PtCl_4 , addiert aber hierzu in der mannigfachsten Weise je zwei andere Moleküle. Vom Standpunkt strenger formaler Valenzauffassung hat wiederum deren Anlagerung, z. B. die zweier Kaliumchloride:

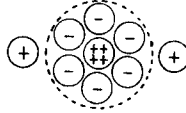


als Betätigung „atomarer Bindung“, einer „Nebervalenz“, jedenfalls einer von der gewöhnlichen Hauptvalenz zu unterscheidenden Affinitätswirkung anzusehen. Andererseits haben Hrn. Werners Untersuchungen über die ganze Körpergruppe, zu der das platinchlorwasserstoffsaurer Kalium gehört, gezeigt, daß die 6 Cl völlig gleich an das Pt gebunden sind. Sie lassen sich in verschiedener Weise durch andere Radikale (z. B. NH_3) ersetzen, und die Zahl der hier möglichen Isomeriefälle zwingt zur Annahme, daß die am Platin angreifenden Gruppen in symmetrischer räumlicher Anordnung (auf Oktaedereckpunkten) am Zentralatom anzufügen sind. Die Ausdrucksweise, daß vier dieser Gruppen durch Hauptvalenzen, zwei durch Nebervalenzen gebunden seien, ist dann wiederum nur eine Rücksichtnahme darauf, wie sich die Platinatome in anderen Fällen verhalten, — ist indes durch die Art der Bindungen, die sie in diesem Fall selbst äußern, nicht begründet. Wiederum äußert sich dieselbe allgemeine Tatsache, die wir schon beim Ammonium besprachen: sobald Haupt- und Nebervalenzen einmal nebeneinander fungieren, läßt sich kein Unterschied in ihrer Funktion mehr auffinden, so daß jede Hypothese, die einen Unterschied der Kraftarten annimmt, in Schwierigkeiten gerät.

Nach unserer Auffassung haben wir folgendes vorzuschlagen: Pt, durch Elektronenabgabe an vier Cl-Atome (in PtCl_4) vierfach positiv aufgeladen, hat im ganzen sechs Cl-Ionen (einfach negativ durch Aufnahme je eines fremden

1) A. Werner, l. c.

Elektrons) um sich versammelt, die sich so anordnen, daß sie, da sie sich abstoßen, möglichst weit voneinander entfernt sind, d. h. auf den Eckpunkten eines Oktaeders. Dieser ganze Komplex ist nun zweifach negativ geladen (sechs negative, vier positive Einheiten) und hält außen zwei leicht ab lösbare K^+ -Ionen fest. In die Ebene verlegt, ist das Ladungs-
schema:



Tritt der zentrale Komplex allein auf, so wandert er im elektrischen Feld als Anion $PtCl_6^{--}$. Wird ihm die Ladung genommen, so müssen zwei von den Cl-Ionen ihr überschüssiges Elektron hergeben und können dann, da sie ihren Halt im Molekül nur ihrer Aufladung verdanken, nicht mehr haften. An der Anode wird $PtCl_6$, das als Ganzes wanderte, in $PtCl_4 + 2Cl$ zerlegt.¹⁾

Diese Erscheinung, die allgemein ist, ist für die Auffassung der Valenzkräfte von großer Wichtigkeit. Bekannt ist die Ausdrucksweise, daß in den Ionen die „Valenzstellen“, statt mit Atomen, mit Elektrizitätsmengen „abgesättigt“ seien. Wir finden aber hier keinen Grund, anzunehmen, daß das Cl durch seine Aufladung sein Bindevermögen für Atome verliere; vielmehr lagert es sich nur gerade dann, wenn wir es als aufgeladen anzusehen haben, in der für ein negatives Element charakteristischen Weise an das Metall Pt an. Zwar wird es von den nur einwertigen Alkalien im Wasser nur noch schwach festgehalten, an dem vierfach aufgeladenen Platin hingegen haftet es auch hier. Wiederum begegnen wir einem Punkt, wo sich deutlich äußert, daß das Zahlenmäßige in der Valenzbetätigung nicht der Konstitution der Kräfte zuzuschreiben, sondern davon zu sondern ist: zahlenmäßig *gesättigt* ist im Ion die Tendenz zum Ladungsaustausch (so daß etwa Cl-Ionen ein Metall nicht angreifen, um ihm Elektronen wegzunehmen, wie freies Chlor es tut); die anziehenden und richtenden *Kräfte* hingegen werden gerade überhaupt nur auf das schon geladene Atom, das Ion, ausgeübt (so daß Cl, wenn es seine Ladung verliert, aus dem Molekül $PtCl_6^{--}$ herausfällt).

1) Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 521. 1859. Hittorf schreibt im Original in damaliger Formulierung jeweils nur die halbe Anzahl Cl-Atome: „ $(PtCl_2 + Cl)$ wandert daher zur Anode und zerfällt hier in $PtCl_2$ und Cl.“

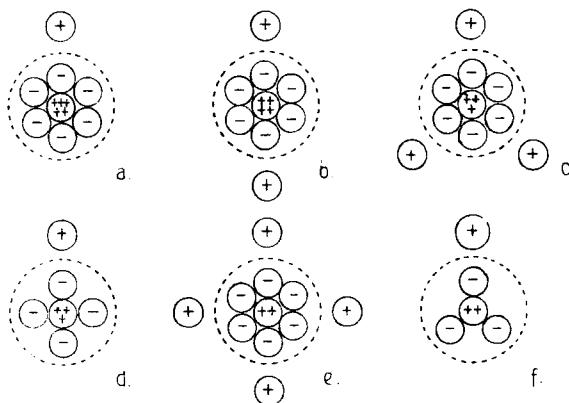
36. Wir zeigen ferner, daß Komplexbildner sich auf all den Wertigkeitsstufen finden, auf denen wir sie erwarten dürfen.

Da die Koordinationszahl nur in seltenen Fällen den Wert 6 übersteigt¹⁾, ist die höchste Valenzstufe, auf der eine Komplexbildung erwartet werden kann, die Fünfwertigkeit.

Es wird gebildet:

Mit fünfwertigem Kern: CsSbCl₆ und andere Salze der Säure HSbCl₆, von der die Ionen H⁺ und der hier in Betracht kommende Komplex [SbCl₆]⁻ gebildet werden; KSbFl₆, NaSbFl₆.²⁾ Ladungsschema a).

Mit vierwertigem Kern: [PtCl₆]R₂, [PtBr₆]R₂³⁾, [IrCl₆]R₂³⁾, [SiFl₆]R₂³⁾, [SnCl₆]R₂⁴⁾ usw.; sämtlich vom oben schon angeführten Schema b).



Mit dreiwertigem Kern: [FeFl₆]R₃³⁾, [AlFl₆]R₃³⁾, [AuCl₄]K⁵⁾; Schema c) und d).

Mit zweiwertigem Kern: [CdCl₆]K₄⁶⁾, [CuCl₃]K⁷⁾, [CuF₃]K⁸⁾, [MgCl₃]K (Carnallit) mit den Ionen K⁺ und [MgCl₃]⁻⁹⁾; Schema e) und f).

Mit einwertigem Kern: K₂[CuCl₃]⁸⁾, Cs[AgCl₃]¹⁰⁾.

1) Vgl. darüber: A. Werner, Neuere Anschauungen, p. 54.

2) Vgl. darüber zusammenfassend: R. Schenck: Antimon, in Abeggs Handbuch III, 3.

3) A. Werner, Neuere Anschauungen, p. 53.

4) Ebenda, p. 85. 5) Ebenda, p. 31.

6) Ebenda, p. 102. 7) Ebenda, p. 101.

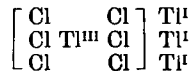
8) F. G. Donnan: Kupfer, in Abeggs Handbuch II. 1. p. 543ff.

9) H. M. Dawson: Magnesium, in Abeggs Handbuch II. 2.

10) A. Werner, l. c. p. 95.

Sind, wie in der letzten Klasse, die konkurrierenden Atome von gleicher Wertigkeit, so kann eine entschiedene Überlegenheit des einen, wenn das Ganze als völlig heteropolar angesehen werden kann, nur durch einen entschiedenen Unterschied der Radien begründet werden. Entsprechend dem besitzt das als Kern fungierende Cu das Atomvolum 7,12, das ablösbare K hingegen das Atomvolum 45,5; ferner besitzt das als Kern fungierende Ag das Atomvolum 10,28, das ablösbare Cs das Atomvolum 70,6. Schon bei den vorhergehenden Klassen, bei denen der Kern höher geladen ist, macht sich der Einfluß des Volums doch schon geltend, so findet man von den zweiwertigen Erdalkalien Mg (Atomvolum 13,95) unter den Komplexbildnern und auch Be (4,91) ist offenbar analoger Funktion fähig (wenngleich seine Doppelfluoride wegen hydrolytischer Spaltbarkeit oben nicht angeführt wurden), während Ca, Sr, Ba mit den Volumina 25,9, 34,6, 36,2 anscheinend nicht als Bildner von Komplexen fungieren. Im übrigen werden die elektrostatischen Verhältnisse durch die Ladungsschemata angedeutet, so gut das bei Übertragung in die Ebene möglich ist, wobei die punktierte Linie den eigentlichen „Komplex“ umschließt.

37. Besonders instruktiv dafür, wie in erster Linie nicht irgend ein individueller Charakter, sondern die Wertigkeitsstufe, d. h. in unserem Bilde die Aufladung des Atoms, die Festigkeit der Bindungen bestimmt, die es eingeht, sind schließlich die Fälle, in denen Atome desselben Elementes, im selben Molekül in verschiedenen Wertigkeitsstufen eingebaut, dementsprechend mit verschiedener Festigkeit haften. So addiert das Chlorid des *dreiwertigen* Thalliums drei Moleküle des Chlorids des *einwertigen* Thalliums zu einer komplexen Verbindung, die als Halogenosalz zu charakterisieren ist und der die Konstitution

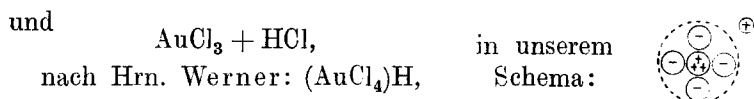
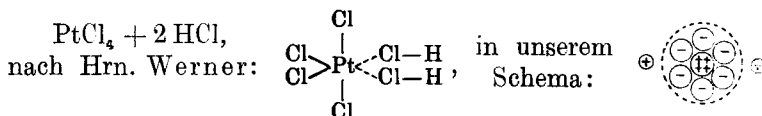


zuzuschreiben ist. In Lösung ist entsprechend, nach Abegg und Spencer¹⁾, das Ion $[\text{TlCl}_6]^{--}$ anzunehmen, in dem die Chloratome am *dreiwertigen* Thallium noch sämtlich haften, während die *einwertigen* Tl-Atome abgefallen sind. — Analog

1) Zitiert nach R. J. Meyer: Thallium, in Abeggs Handbuch III, 1.

ist offenbar die Konstitution eines analogen Doppelbromids aufzufassen. Der Verteilung der Ladungen nach gehört der Fall unter das Schema dreiwertiger Kerne, zu der z. B. der Kryolith gehört (Schema c.)

38. Die *Halogenosäuren* ergeben für die zu besprechende Frage dasselbe Resultat. Sie sind konstitutiv analog aufzufassen wie die Salze, indem nunmehr Wasserstoffatome die Rolle der schwächer gebundenen (einwertigen) Atome spielen. Als Beispiele mögen



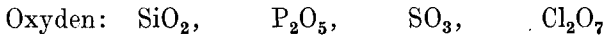
gelten. Der Ausdruck „säurebildende Halogenide“ ist hier in analogem Sinn berechtigt, wie bei den Oxyden gleicher Stufe. (Dies erstreckt sich nicht nur auf die der Addition von Wassermolekülen an die Oxyde streng analoge Addition von Halogenwasserstoffsäuren hier an die Halogenide, sondern auch auf die Mischformen, in denen das Oxyd Halogenwasserstoffe oder das Halogenid Wassermoleküle addiert; vgl. darüber weiter unten.) Es ist indes überall, wo Säuren mit Salzen verglichen werden, das singuläre Verhalten des Wasserstoffions — im Vergleich mit anderen positiv einwertigen — zu beachten, das unten näher betrachtet werden wird.

39. *Verbindungen, in denen zweiwertige Atome angelagert werden (Sauerstoffsäuren und -salze, Doppelsulfide [Sulfosalze]).* Daß die Konstitution der Salze der Sauerstoffsäuren und der Säuren selbst analog aufzufassen ist, ist so geläufig, daß es zunächst genügt, die Säuren allein als Beispiele anzuführen. Der bei den Halogenosäuren angeführte Vorbehalt gilt hier ebenfalls, kann aber zunächst außer acht gelassen werden, wenn wir uns nur mit den zunächst wichtigen Fällen beschäftigen, in denen die Komplexionen in Wasser selbständig existenzfähig sind.

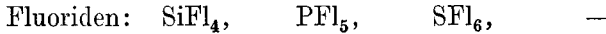
40. Bevor die Konfiguration der Säuren betrachtet wird, ist eine Anmerkung über die Polarität des Kernes zu machen, die nach dem Vorhergegangenen selbstverständlich, indes in Rücksicht auf andere Annahmen, die über diesen Punkt geäußert wurden, notwendig ist. Sucht man die wasserhaltigsten Oxydformen der Elemente eines Periodenendes auf, die zur Salzbildung befähigt sind, so findet man bekanntlich, daß etwa statt der Formen:



die zu erwarten wären, wenn maximal jede positive Valenzstelle, die sich in den



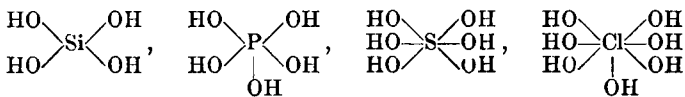
und den



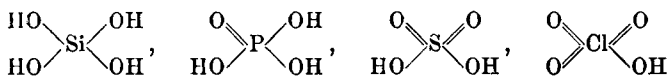
äußert, eine der negativ einwertigen Hydroxylgruppen anlagerte, maximal die Formen:



gebildet werden. Schematisch werden den Formen:



die Formen:



vorgezogen. Das Resultat dieses Verhaltens nach außen hin ist, daß so viel säurebildende Wasserstoffatome auftreten, als das Zentralatom selbst unmittelbar binden würde, nämlich in:



Man hat mitunter aus dieser Tatsache, daß soviel Hydroxyle angelagert werden (neben Sauerstoffatomen), wie Wasserstoffe in den Wasserstoffsäuren (allein am Atom), eine Analogie der Funktion ableiten wollen und gelegentlich, ins einzelne fortbildend, angenommen, daß auch in den Oxysäuren

die H-Atome von den *negativen* Valenzstellen des Kernatoms festgehalten würden, die durch die Addition der O-Atome noch verstärkt seien.¹⁾ Das tatsächliche Verhalten wird indes ebensogut wiedergegeben, wenn man dem Zentralatom nicht zumutet, gleichzeitig positiv (gegen Sauerstoffe) und negativ (gegen Wasserstoffe) zu fungieren, sondern dieselbe positive Wertigkeit, die sich in den Oxyden äußert, auch für die Hydroxyde beibehält und die Bedingung einführt, daß das Zentralatom nur eine begrenzte Anzahl von Sauerstoffatomen (hier vier) nebeneinander unmittelbar anzulagern vermag. Man mag den Grund dafür etwa in räumlicher Behinderung suchen. Diese Einwirkung einer Koordinationszahl 4 hat Hr. Werner²⁾ bereits gerade für diese Fälle aufgestellt.

Hierin wird man bestärkt durch eine analoge Erscheinung, die sich in der ersten Periode findet. Man hat die säurebildenden Hydroxyde:



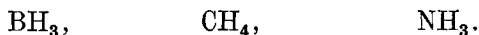
Die wasserhaltigsten Hydroxyde, die rein nach der Wertigkeit möglich wären, sind hingegen:



Wiederum läßt sich das tatsächliche Verhalten aus der Bedingung verstehen, daß nur eine begrenzte Zahl, hier drei, von Sauerstoffatomen unmittelbar angelagert werden kann, die scheinbare Analogie in der Zahl der angelagerten Hydroxyle mit der der unmittelbar anzulagernden Wasserstoffe bleibt hier indessen naturgemäß aus. Die säurebildungsfähigen Hydroxyde sind:



die Wasserstoffverbindungen:



Es entspricht dem sonst bekannten Verhalten der Koordinationszahlen, daß sich hier in der ersten Periode eine niedrigere „Koordinationszahl“ für Sauerstoff zu finden scheint als in den weiteren Perioden.

1) Die hierhin gehenden Annahmen Abeggs und Bodländers (l. c. p. 487) scheinen durch Abeggs spätere Auffassung aufgegeben.

2) A. Werner, l. c. p. 120 u. 121.

Die Zufälligkeit der erwähnten scheinbaren Analogie geht noch weiterhin aus der Tatsache hervor, daß ein elektro-positiveres Halogen als Cl, nämlich J, mehrbasische Oxy-säuren (fünfbasische Überjodsäure) zu bilden vermag, obwohl kein Zweifel darüber besteht, daß es selbst in negativer Funktion einwertig ist. Die erwähnte Auffassung hätte hier ad hoc eine sonst unbeobachtete und jeder Analogie mit anderen Erfahrungen zuwiderlaufende Erhöhung der negativen Valenz-zahl einzuführen. Nehmen wir indes in Übereinstimmung mit Hrn. Werner an, daß die Koordinationszahl für dies Atom hohen Atomgewichts 6 betrage, und lagern wir die sechs Sauerstoffe *unmittelbar* am J-Atom an, so dürfen wir dies als einheitlich positiv fungierend oder, in unserer Auf-fassung, einfach als positiv aufgeladenen Körper betrachten, der sechs negative O⁻-Atome um sich versammelt hat, und die fünf negativen „Valenzstellen“, die dieser Komplex nach außen zeigt, resultieren entweder aus dem Valenzschema für siebenwertiges Jod oder als die zur Neutralisierung des Systems (wenn J siebenfach positiv geladen ist) notwendige Zahl posi-tiver Elementarladungen.

Demnach ist daran festzuhalten, daß es die *positive* Funktion der Zentralatome ist, die letzten Endes, durch Festhaltung der Sauerstoffe zur Bindung der Säurewasserstoffe führt, nicht die negative, von der in reinen Wasserstoff-verbindungen, etwa PH₃, die Wasserstoffe direkt am Zentral-atom festgehalten werden.

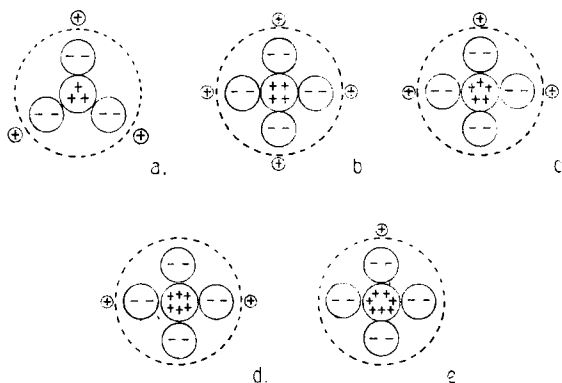
41. Vom Element mit dreifachem Kern an sind diese Hydroxyde fähig, als *Säuren* zu fungieren, d. h. die Hydroxyl-wasserstoffe lösen sich ab und überlassen den Sauerstoff, an dem sie gefesselt waren, dem höherwertigen Atom, das nun als Kernatom eines negativ geladenen Komplexes, des *Säure-restes*, dasteht. So liefert die zweite kleine Periode die Reihe:

| | | | |
|----------------------|-----------------------------------|--|-----------|
| dreiwertiger Kern: | Al(OH) ₃ , | Säurerest [AlO ₃] ⁻⁻⁻ | Schema a) |
| vierwertiger Kern: | Si(OH) ₄ , | „ [SiO ₄] ⁻⁻⁻⁻ | „ b) |
| fünfwertiger Kern: | PO(OH) ₃ , | „ [PO ₄] ⁻⁻⁻ | „ c) |
| sechswertiger Kern: | SO ₂ (OH) ₂ | „ [SO ₄] ⁻⁻ | „ d) |
| siebenwertiger Kern: | ClO ₃ (OH), | „ [ClO ₄] ⁻ | „ e) |

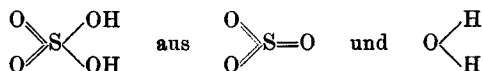
deren Glieder wiederum sämtlich als Beispiele der Überlegen-heit mehrwertiger, mehrfach geladener Atome gegenüber den

einfachen Wasserstoffen zu gelten haben. Wir betrachten die Kräfte in diesen Systemen weiter unten genauer.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß unsere Schemata eine Allgemeinheit besitzen, die sachlich gefordert wird, von der Einzelkrafttheorie aber nicht geleistet werden kann. Die Einzelkraftdarstellung vermag zwar gerade diese Verbindungs-klasse, wegen der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs, wenigstens

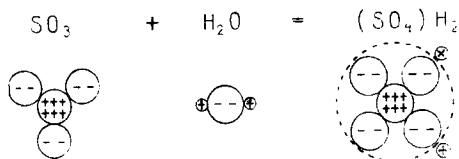


ohne Widerspruch zu umfassen, wenn sie auch, da sie, wenigstens in ihrer üblichen formalen Fassung, über die Kräfte nichts aussagt, den Sinn der elektrolytischen Trennung nicht zu begründen vermag. Wird etwa H_2O an SO_3 addiert, so vermag sie für das Produkt das Schema

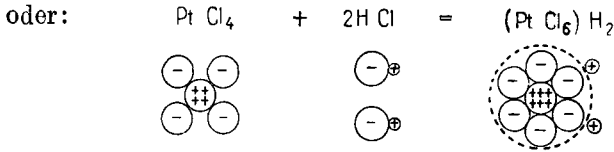
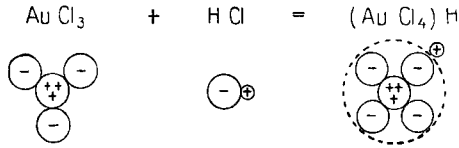


zu geben, indem sie einen Wasserstoff an ein anderes O überspringen läßt und gleichzeitig dessen eine Bindung am S ablöst, und analog kann sie sich in all den analogen Fällen helfen, indem sie die vermittelnde Stellung des O zwischen zwei anderen Atomen mit Hilfe der Zweiwertigkeit so deutet, daß nach jeder Seite vom O her eine seiner Einzelkräfte wirke.

Für uns ist indessen dieser Fall



analog mit den schon angeführten:



und in der Tat sind diese Verbindungen sämtlich ihrem chemischen Verhalten nach als analog konstituiert aufzufassen. Dazu gehört aber, daß die einwertig negativen Atome der letzten Beispiele offenbar konstitutiv dieselbe vermittelnde Rolle im Molekül spielen¹⁾ wie die zweiwertigen Sauerstoffe der ersten. Dem gegenüber ist die Einzelkrafttheorie in strenger Form hilflos; sie muß bei den Halogenen „Nebervalenzen“ einführen, während es für das ganz einfache elektrostatische Schema in der ganz einfachen Form, mit der wir gegenwärtig operieren, keinen Wesensunterschied in der Art der Kraftverteilung mit sich bringen kann, ob die strittigen Atome nun gerade die elementare oder die doppelte Ladung tragen.

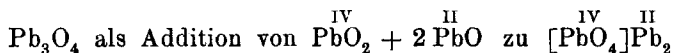
Die Wichtigkeit der Tatsache, daß diese beiden Verbindungsklassen ihrem Verhalten nach analog gebaut sind, für die Beurteilung der konstituierenden Kräfte und überhaupt für die Entwicklung von Vorstellungen über die Natur der Affinitätskräfte ist von Hrn. Werner mit großer Deutlichkeit hervorgehoben worden.

Wenn wir durch unsere Vorstellungen dazu kommen, in Übereinstimmung mit seiner aus dem chemischen Verhalten gewonnenen Darstellungsweise das Anion der Schwefelsäure als analog konstituiert anzusehen, wie die als eigentlich „komplex“ geltenden Anionen der Halogenosäuren, so können wir dafür weiter anführen, daß in beiden Fällen der Zusammenhalt der Gruppe an der Aufladung hängt. Treibt man SO_4^{--} an die Anode und entlädt es, so zerfällt es in SO_3 und O.

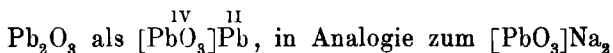
1) Sie „wirken in rein struktureller Beziehung als zweiwertige Atome“, A. Werner, l. c. p. 102.

Wir haben das, analog mit dem schon betrachteten Fall des PtCl_6^{--} (vgl. 35), so aufzufassen: die abzunehmenden zwei Elektronen werden aus den Sauerstoffen genommen werden, die je zwei überschüssige Elektronen enthalten. Von vornherein scheint in diesem Fall die Möglichkeit vorzuliegen, daß dazu aus zwei Sauerstoffen je ein Elektron genommen würde, so daß diese Atome dann immer noch (einfach) negativ wären, vom positiven Schwefel noch angezogen würden und der Komplex SO_4 auch neutral bestehen könnte. Dem stände aber entgegen, daß Sauerstoff nie einwertig negativ funktioniert, was wir so aufzufassen haben, daß er mit *einem* fremden Elektron nicht stabil ist, — er hat entweder zwei fremde Elektronen aufgenommen oder keines (vgl. p. 254). Demnach ist auch hier anzunehmen, daß zur Neutralisierung des Komplexes die beiden Elektronen aus *demselben* O-Atom entfernt werden, und dies, das dann neutral ist, fällt ab, da es vom S nicht mehr angezogen wird.

42. Als Analoga zu den Halogenosalzen, die Atome desselben Elementes in verschiedener Wertigkeitsstufe und entsprechend verschiedener Funktion enthielten, haben wir die „salzartigen Oxyde“ anzuführen, zu denen z. B. die Menige, als Bleiplumbat betrachtet:



und das Sesquioxyd:



zu rechnen sind.

43. Die letzte größere Reihe von Verbindungen positiven Komplexkernes, denen der Wettstreit zwischen einem höherwertigen und einem oder mehreren niedrigwertigen positiven Atomen um eine Anzahl gleichwertiger negativer Atome salzartigen Charakter verleiht, sind die Doppelsulfide, die als „Sulfosalze“ bezeichnet werden. Als charakteristische Beispiele mögen gelten:

mit *sechswertigem Kern*: $[\text{MoS}_4]\text{K}_2$, $[\text{MoS}_4]\text{Na}_2$, $[\text{WS}_4]\text{K}_2$, $[\text{WS}_4]\text{Na}_2$ mit dem Ladungsschema des Sulfats oder der Schwefelsäure (p. 299);

mit *fünfwertigem Kern*: $[\text{PS}_4]\text{K}_3$, $[\text{AsS}_4]\text{R}_3$ mit demselben Ladungsschema wie Phosphate oder Orthophosphorsäure (p. 299);

mit *vierwertigem Kern*: $[\text{GeS}_6]\text{Ag}_3$, $[\text{SnS}_4]\text{R}_4$, $[\text{SnS}_3]\text{R}_2$, von denen das vorletzte das Ladungsschema mit der Kieselsäure, das letzte mit der Kohlensäure gemeinsam hat;

mit *dreiwertigem Kern*: $[\text{TlS}_2]\text{K}$, mit dem Ladungsschema eines Metaborats, etwa $[\text{BO}_2]\text{Na}$;

mit *zweiwertigem Kern*: $[\text{PtS}_2]\text{K}_2$, $[\text{HgS}_2]\text{K}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$;

mit *einwertigem Kern*: $[\text{AuS}]\text{Na} + 4\text{H}_2\text{O}$,

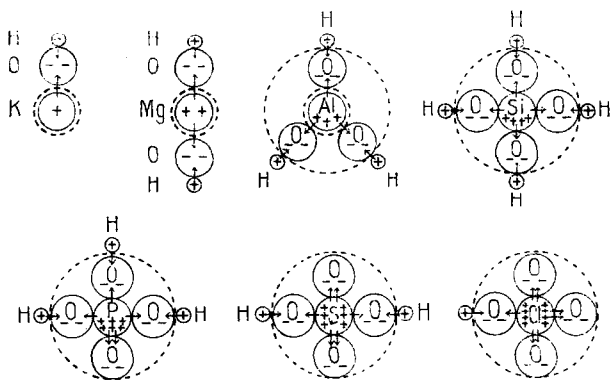
die sämtlich der Zusammenstellung entnommen sind, die Hr. Werner von dieser Körpergruppe gibt. Während die Beispiele der ersten fünf Gruppen wiederum, wie die Oxyde desselben Ladungsschemas, die Überlegenheit der mehrwertigen Atome, die stets die Komplexkerne werden, erkennen lassen, zeigt der letzte Fall, $[\text{AuS}]\text{Na}$, wiederum bei gleicher Wertigkeit der konkurrierenden positiven Atome die Überlegenheit desjenigen mit kleinerem Atomvolum.

Damit haben wir zunächst an einer Reihe von Beispielen verdeutlicht, wie der *Sinn* des Zerfalls der Moleküle des vorgelegten komplexen Typs derjenige ist, den wir nach den Kräften, von denen wir ihn abhängig denken, erwarten müssen. In der Tat können die Vorgänge sich indes nicht starr in der Form abspielen, daß das „stärkere“ Atom in allen einzelnen Fällen die größere Anzahl der strittigen Atome behält, sie müssen vielmehr statistischer Natur sein. Dies tritt am deutlichsten hervor, wenn man den Unterschied der „Stärke“ völlig verschwinden läßt und zum Grenzfall der in 36 angeführten Reihe übergeht, in dem die konkurrierenden Atome völlig gleicher Art sind. Hier liegt kein Grund vor, der einige unter ihnen besonders zur Komplexbildung befähigte, — in der Tat pflegt indes auch hier ein bestimmter Bruchteil unter ihnen mehr Atome des Verbindungsgenossen anzulagern, als dem strengen Valenzschema entspricht. Als Beispiel für diese „Selbstkomplexbildung“, deren Vorhandensein zuerst Hittorf¹⁾ an Cadmiumsalzen entdeckt hat, die aber erst in letzter Zeit quantitativ gefaßt werden konnte, werde der

1) W. Hittorf, Pogg. Ann. 106. p. 385 u. 545. 1859.

kürzlich von Hrn. Drucker¹⁾ neben einigen anderen Verbindungen ausführlich untersuchte Fall des $BaCl_2$ angeführt. Hier sind in einer $1/100$ -normalen wässrigen Lösung jeweils 2% der Ba-Atome in der Form $BaCl_3^-$ anwesend, spielen also die Rolle von **Kernkernen** (Ladungsschema F, p. 294), die „Nebervalenzen“ betätigen, und es ist damit zu rechnen, daß in geringerer Zahl noch höhere Formen (hier $BaCl_4^{--}$) sich bilden. Sinngemäß hängt die Höhe des Bruchteils, der eine bestimmte Rolle spielt, von der **Konzentration** ab, und analog werden auch die Fälle entschiedener **Komplexbildung**, wie die oben angeführten, molekulartheoretisch als stationäre Gleichgewichte aufgefaßt werden müssen, die indes durch die vom **Volum** oder der **Ladung** gegebenen **Zusatzbedingungen** stark zugunsten der einen der konkurrierenden Atomarten verschoben sind. Wir gehen nun auf die Vorstellung noch etwas genauer ein, indem wir die Abstufungen der Häufigkeit des Zerfalls, die den Charakter einer bestimmten wohl-bekannteren Verbindungsreihe bestimmen, verfolgen.

44. *Hydroxyde als Basen und Säuren.* Wir kehren zur Reihe der Doppeloxyde mit Wasserstoff, der Hydroxyde, zurück, deren vollständige Reihe, durch die zweite kleine Periode ver-folgt, schematisch diese ist:



Die Pfeile, die an den Punkten angegeben sind, wofür gewöhnlich Valenz„bindungen“ angenommen werden, zeigen lediglich an, wo und in welcher Richtung Elektronen übergegangen

1) C. Drucker, Zeitschr. f. Elektrochemie 19. p. 608. 1913.

sind, so daß die angegebenen Aufladungen entstanden, sagen indessen keineswegs etwas über die Kräfte aus, die in diesen Richtungen wirken; vor allen Dingen sollen sie nie (auch weiterhin nicht) eine Lokalisierung von Kräften ausdrücken.

Bei allen ist angegeben, an welcher Stelle des Moleküls die typische elektrolytische Spaltung anzunehmen ist. Während NaOH als starkes Alkali in weitem Überschuß $\overline{\text{OH}}$ -Ionen bildet, also zwischen Metall und O zerfällt, auch $\text{Mg}(\text{OH})_2$ noch entschieden alkalisch reagiert, ist schon das Al-Oxyd von amphoterem Charakter. Im allgemeinen fungiert es zwar als Base, spaltet also zwischen Metall und Sauerstoffen; starken Alkalien gegenüber aber, die große Mengen H^+ -Ionen anfordern und deren Konzentration drücken, zeigt es, daß es auch zwischen O und H zu spalten und so die verlangten H^+ -Ionen herzugeben vermag, d. h. es fungiert (Aluminate) als Säure. Völlig ausgesprochen ist der Säurecharakter schon bei der Kieselsäure, und er wird immer zweifelloser, die Produktion der H^+ -Ionen überwiegt in immer stärkerem Maße, je weiter wir in der Reihe fortschreiten. Erinnern wir uns nun unseres Bildes, so nahmen wir für die Kernatome hier eine von Gruppe zu Gruppe um eine Einheit steigende positive Ladung an, da alle so ihre positive Maximalvalenz betätigen. Die Coulombsche Kraft auf die Oxydsauerstoffe, die stets dieselbe Ladung, ihrer negativen Zweiwertigkeit entsprechend, tragen, wächst dementsprechend.

Für die Betrachtung dieser Reihe ist es nötig, zunächst nochmals an den statistischen Charakter zu erinnern, den wir diesen molekularen Bindungs- und Trennungsvorgängen zuzuschreiben haben. Allgemein genommen, wird jede Bindung durch thermische Stöße geeigneter Stärke und Richtung gelöst werden können. Der Lösung entspricht eine Arbeitsleistung, — als Wirkung der Wärmebewegung tritt potentielle Energie auf, deren Gesamtbetrag in gegebener Stoffmenge unter gleich gehaltenen Bedingungen einen bestimmten Wert annehmen wird, der als statistisches Ergebnis von Trennung und Wiedervereinigung resultiert. Wären die tatsächlichen Verhältnisse einfach genug, so könnte hier eine schon entwickelte Theorie Anwendung finden. Zunächst genügt hier, um die Abstufung des Charakters der erwähnten Verbindungen zu verfolgen, die Feststellung, daß die Bindungen

um so häufiger getrennt werden und ihre Bruchstücke in einer gegebenen Gesamtmenge von Molekülen in um so höherer Zahl sich finden, je leichter sie zu trennen sind. Sind zwei Trennungsweisen desselben Moleküls möglich, so werden diejenigen Bruchstücke in großer Zahl vorhanden sein, die der Trennung entsprechen, die den geringeren Energieaufwand erfordert.

Die Doppeloxyde, die hier zu betrachten sind, bieten nun zwei Möglichkeiten typischer Trennung, je nachdem, welche der „konkurrierenden“ positiven Atomarten sich als überlegen erweist, und die negativen mit sich nimmt: die Trennung kann zwischen den Wasserstoffen und den Hydroxylsauerstoffen, oder zwischen den Hydroxylsauerstoffen und dem anderen positiven Atom (das wir kurz das „oxydierte“ Atom nennen können, da das Doppeloxyd als sein Hydroxyd bezeichnet wird) stattfinden. Die Sprengung der ersteren Bindung läßt freie H^+ -Ionen auftreten, wirkt also auf saures Verhalten hin; die Zerlegung der Bindung zwischen oxydiertem Atom und Sauerstoffen läßt OH^- -Ionen auftreten, die für sich dem Oxyd basischen Charakter verleihen würden. Die Größe des Überschusses einer dieser Ionenarten oder der mehr oder minder entschiedene saure oder basische Charakter des Oxyds läßt also aus der Stärke der Säure oder Basis oder der Zahl der charakteristischen Bruchstücke die Häufigkeit der Zerlegungen und damit die relative Festigkeit der Bindungen beurteilen.

Dieser Charakter verläuft nun völlig in dem Sinn, wie wir nach dieser Überlegung zu erwarten haben: Im ersten Oxyd ist die Bindung zwischen Metall und Sauerstoff ohne Zweifel schwächer als die zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, die OH^- -Ionenkonzentration ist hoch; beim Mg, das doppelte Ladung trägt, ist der basische Charakter sinngemäß schon schwächer als bei Na. Bei Al ist die Kraft des dreifach geladenen Al auf die Sauerstoffe schon groß genug, um unter passenden Umständen (vgl. oben) die Bildung von Anionen AlO_3^{---} , d. h. die Spaltung zwischen O und H, in den Vordergrund treten zu lassen. Von da an wird die Abspaltung der H^+ überwiegend und um so mehr bestimmend für den Charakter der Verbindung als Säure, je mehr die höhere und höhere Ladung des Kernatoms die Sauerstoffe

an sich festhält und so die Abspaltung ganzer Hydroxyle in den Hintergrund treten läßt.

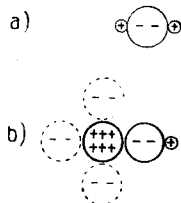
Während wir im vorigen Paragraphen zur ersten Orientierung einfach so darstellten, als bilde stets nur das überlegene Atom den Komplex, läßt also eine erste Anwendung der eingehenderen statischen Auffassung die Abstufung des basischen und sauren Charakters der Oxyde als notwendige Folge der Abstufung der Valenz der oxydierten Atome auffassen. Die Notwendigkeit statistischer Betrachtung wird besonders deutlich, wenn man von dem amphoteren Fall, der in der Mitte steht (Al), an dem von der Dissoziationstheorie her die statistische Auffassung geläufig ist, zu den vorhergehenden und folgenden Fällen übergeht, die ja nur graduell davon verschieden sein können.¹⁾

45. Daß man es indes nicht einfach mit einem Vergleich zwischen der wechselnden (zwischen O und dem oxydierten Atom) und einer konstant bleibenden Bindung im OH zu tun hat, zeigt sich, wenn man die Lockerheit der Wasserstoffe in den starken Säuren des Periodenendes beachtet. Unterläge die Bindung zwischen O und H im Säuremolekül noch denselben Bedingungen wie im H_2O -Molekül, bevor es (etwa an SO_3) addiert wurde, so würde sie, absolut genommen, auch nicht stärker dissoziiert sein als dort. Die Sauerstoffsäuren würden sich zwar in der Stärke so folgen müssen, wie sie es tun, weil die OH-Lieferung, wie eben dargestellt, mehr und mehr zurücktreten muß; sie würden indes sämtlich ganz unvorstellbar schwach sein müssen. Denn eine bestimmte Anzahl von Säuremolekülen dieser Art würde nur so viel H^+ -Ionen liefern wie die darin enthaltenen Wassermoleküle, — selbst wenn man einmal den günstigsten Fall annähme, daß die den Säurecharakter zum Teil kompensierende Produktion von OH-Ionen durch die starke Fesselung der O im Säurerest völlig aufgehoben sei. Das Konzentrationsprodukt von Säurerest-

1) Konsequenterweise ist dann etwa, um ein extremes Beispiel anzuführen, analog wie beim Aluminiumhydroxyd, an dem die basische Funktion noch direkt nachgewiesen werden kann, mit dem Auftreten des Ions Al^{+++} zu rechnen ist, auch bei der Schwefelsäure das Auftreten von S^{+++++} , freilich in verschwindender Menge, einzuräumen. Es wird in der Tat angegeben (nach Abegg, l. c. p. 338), daß in konzentrierter Schwefelsäure dies Zerfallsprodukt anzunehmen ist (vgl. p. 244).

und H^+ -Ionen würde den Wert nicht überschreiten können, der für das Produkt der in den Säureresten eingefügten Hydroxylionen und der H^+ -Ionen gilt, d. h. den minimalen Wert des Wassers. Da die Werte in der Tat von völlig anderer Größenordnung sind, ist die Ablösung der H^+ offenbar erleichtert gegenüber dem Wasser selbst.

Die Anordnung der Atome im Wassermolekül sei die, wie sie a) zeigt, — wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung wird man die Wasserstoffionen diametral einander gegenüber anordnen. Die Festigkeit der Bindung eines H^+ -Ions oder die zu seiner Ablösung zu leistende Arbeit ist dann gegeben durch die Differenz zweier Terme, von denen der erste die Anziehung des doppelt negativen O darstellt, die etwas vermindert ist durch den zweiten, der die Abstoßung durch das andere H^+ -Ion darstellt.



Ist das Wassermolekül addiert, so wird in erster Linie das addierende positive Atom die Verhältnisse in ihm beeinflussen, da es ihm von allen Teilen des addierenden Moleküls am nächsten steht. Vernachlässigt man entsprechend den Einfluß der anderen und nimmt ferner an, daß, wie man es von der Konstitution, die die Einzelkrafttheorie gibt, gewohnt ist und wie es auch vom Standpunkt der einfachen elektrostatischen Vorstellung plausibel scheint, eines der beiden Wasserstoffionen sich an einen anderen Sauerstoff begeben hat, so bieten die zunächst in Betracht zu ziehenden Atome wiederum ein dem Fall des Wassermoleküls analoges Bild, b). Die Arbeit, die nunmehr zur Ablösung des gebliebenen Wasserstoffions zu leisten ist, ist wiederum gegeben durch die Anziehung des O^{--} , die nach unseren einfachen Grundannahmen dieselbe blieb, von der die Abstoßung des dem H^+ gegenüberliegenden positiven Atoms abzuziehen ist. Die letztere ist hier aber eine mehrfach größere als im Fall des einfachen Wassers, da dies Atom nun statt des einfachen H^+ -Ions der vielfach [im Beispiel b), wie für H_2SO_4 , sechsfach] aufgeladene Komplexkern ist. Die Wirkung dieses Kerns muß also nicht nur die sein, die Sauerstoffe sehr fest zu halten und so die Bildung von OH^- -Ionen hintanzuhalten, sondern auch die, die jenseits der O gelegenen Wasserstoffe mit fortschieben zu

helfen, d. h. ihre Abtrennung von O zu erleichtern oder die Abdissoziation von H^+ -Ionen aus dem System über den für Wasser gültigen Wert zu steigern. Diese Abtrennung wird hierdurch um so mehr erleichtert werden, je höher der Kern geladen ist — je stärker er nämlich den H^+ abstößt —, d. h. in der Reihenfolge, in der wir sie oben anordneten, wird jede folgende Säure stärker sein als die vorhergehende. Dem entspricht das tatsächliche Verhalten dieser Reihe.¹⁾

46. Da wir die ganzen Verhältnisse von der Stärke der Ladungen ableiteten, erscheint es zunächst als unwesentlich, daß die Kernatome der hier betrachteten Hydroxyde, der Basen und Orthosäuren, verschiedener Art sind. Allgemein werden heteropolar konstituierte Hydroxyde analoges Verhalten zeigen müssen. So folgt zunächst die bekannte allgemeine Regel der analytischen Chemie, daß höhere Oxyde desselben Metalls stets weniger basisch oder sogar sauer sind, während niedrigere stärker basisch fungieren. Es gelten sinngemäß dieselben Ladungsschemata für die verschiedenen Wertigkeitsstufen desselben Atoms, wie wir sie hier für die maximalen Oxyde aufeinander folgender Elemente angaben, und so folgt analoges Verhalten der Valenzstufen. Es entstehen so für einzelne Elemente ganze Reihen, von denen eine der ausgedehntesten, die des Mangans, hier angeführt sei:

Zweiwertigkeit: Manganoxydul, MnO , $Mn(OH)_2$,
fungiert als starke Base;

Dreiwertigkeit: Manganoxyd, Mn_2O_3 , $MnO(OH)$,
fungiert als schwache Base;

Vierwertigkeit: Mangandioxyd, MnO_2 , $MnO(OH)_2$,
„ist in bezug auf salzbildende Eigenschaften
ziemlich indifferent, zeigt aber doch schwach
ausgeprägten Doppelcharakter²⁾“, fungiert als
schwache Basis oder schwache Säure.

Sechswertigkeit: Mangantrioxyd, MnO_3 , $MnO_2(OH)_2$,
fungiert als Säure;

1) Da die Anzahl der Sauerstoffe, die den Kern umgeben, in allen diesen Fällen gleich 4 ist, üben diese stets den gleichen Einfluß und ändern nichts am Sinne des Ganges mit der Kernladung.

2) E. Knoevenagel, Praktikum des anorganischen Chemikers, p. 177. Leipzig 1901. Man findet hier zu analytischen Zwecken zusammengestellte bequeme Übersichten dieser Charakterabstufungen.

Siebenwertigkeit: Manganheptoxyd, Mn_2O_7 , MnO_4H ,
Säure, in bekannter Weise der sehr starken
Überchlorsäure eng analog.

Dabei ist naturgemäß Bedingung, daß die Verbindungen heteropolar sind, daß also speziell hier, wie es bei den Metallen wie Mn, Cr, Fe usw. der Fall ist, das oxydierte Atom in allen Stufen entschieden positiv fungiert. Fälle, wie die niederen „Oxyde“ der Halogene des Schwefels und Phosphors, lassen sich hier nicht einfügen; ClOH verhält sich völlig anders wie KOH oder $Mn(OH)_2$. Wir haben diese Körper bereits von Anfang an beiseite gestellt, da von vornherein einzusehen war, daß sie mit den homöopolaren Bindungen, die sie enthalten, nicht unter das einfache Schema fallen, nach dem wir die heteropolaren behandeln, sondern, mit anderen ihrer Art, verwickeltere Betrachtungen erfordern werden.

„Verstärkung“ von Ionen durch Addition.

47. Erinnerung man sich, daß nach unserer Auffassung diese Addition des Wassers nur ein Beispiel aus einer großen Erscheinungsgruppe ist, zu der wir auch die Bildung komplexer Salze zählen, so wird man gewahr, daß die in 45 angegebene Betrachtung allgemein für diesen Verbindungstypus gelten muß. In allen analogen Fällen wird das stark aufgeladene Kernatom des Komplexes das ihm gleichnamige der addierten Verbindung abstoßen und so die Trennung zwischen diesem und seinem früheren Verbindungsgenossen, der jetzt dem Komplex angehört und dem Kernatom anliegt, leichter machen, als sie vorher war. War diese addierte Verbindung dissoziierbar, so wird sie nunmehr stärker dissoziierbar sein müssen; beide Ionen, das in den Komplex eingetretene und das mit dem Komplexkern gleichnamige, werden, in der üblichen Sprechweise, „stärkere“ Ionen sein.

In der Tat ist ein solches Verhalten so allgemein verbreitet, daß Abegg und Bodländer daraufhin sogar die Komplexbildung überhaupt als *Folge* eines allgemeinen „Bestrebens“ der „schwächeren“ Ionen aufzufassen versuchten, sich durch „Addition von Neutralteilen“ zu „verstärken“. Wenn also z. B. (um zunächst ein an den eben betrachteten Fall der Schwefelsäure noch enger sich anschließendes Beispiel zu wählen), das Additionsprodukt von Wasser an $PtCl_4$ eine ausgesprochene Säure ist, so nehmen sie an, daß hier das

O⁻-Ion des Wassers, bzw. in erster Stufe das OH⁻-Ion, um zu einem stärkeren Ion zu werden, sich den „Neutralteil“ PtCl₄ anlagere, so daß das stärkere Ion PtCl₄O⁻ bzw. PtCl₄OH⁻ resultiert.¹⁾

Gerade diese Addition von Wasser an positive Kerne ist ein Beispiel von großer Allgemeinheit. Auf p. 274 ergab sich die Auffassung als naheliegend, daß Wasserstoffionen, die in ihren Molekülen merklich lockerer gebunden sind, als sie an den Sauerstoff eines Wassermoleküls gebunden werden, in wässriger Lösung die letztere Bindung vorziehen und ihr ursprüngliches Molekül verlassen, um hydratisierte Ionen zu werden. Ist diese Auffassung allgemein durchführbar, so sind Säuren Körper, in denen Wasserstoffionen loser sitzen als im hydratisierenden Wasser. Dieser Klasse werden auch die Körper angehören, die Wasser enthalten, dessen Wasserstoffionen aufgelockert sind, — solche Körper sind die eben erwähnten, in denen ein stärker positiver Kern Wasser am Sauerstoff festhält. So versteht sich, da eben der *Kern* in erster Linie ausschlaggebend ist, die Analogie, daß nicht nur die *Oxyde*, die die homogenen Anlagerungsverbindungen der Sauerstoffsäuren bilden, sondern ebenso auch die *Halogenide* hochwertig positiver Elemente mit Wasser Säuren liefern, worin auch die oben erwähnte Berechtigung begründet liegt, nicht nur, wie üblich, die *Oxyde*, sondern auch die *Halogenide* der hohen Wertigkeitsstufen als säurebildende zu bezeichnen.²⁾

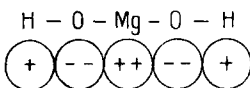
48. *Über die Größe des Wasserstoffions.* Für die Betrachtungen, die hier anzustellen sind, um über die Möglichkeit einer so einfachen Valenzauffassung, wie wir sie vorschlagen, zu unterrichten, konnte bisher die Betrachtung stets in erster Linie auf die Größe der Ladung beschränkt bleiben. Nur in den Fällen, wo zwei Atome gleicher Ladung verglichen werden mußten, gingen wir auf die mutmaßliche Größe des aufgeladenen Atoms ein und fanden, daß sich dies Verhalten der Atome mit ihr in dem zu erwartenden Sinne änderte.

1) R. Abegg u. G. Bodländer, l. c. p. 479.

2) Umgekehrt wird die Trennung der Bestandteile des Wassers ebenfalls erleichtert, wenn es sich nicht mit dem O an einen positiven, sondern mit dem H an einen negativen Komplexkern anlagert. Das Resultat ist eine Base, deren OH⁻-Konzentration die des Wassers weit übertrifft. Die Überlegenheit der Dissoziation von NH₄OH in NH⁺ und OH⁻ ($K = 2 \cdot 10^{-5}$, Abegg) gegenüber der von H₂O in H⁺ und HO⁻ ($K = 1,2 \cdot 10^{-14}$) gehört hierher.

Man bemerkt nun zunächst an der eben angeführten Oxydreihe, daß der Wasserstoff unter den einwertig positiven Atomen eine besonders hervortretende Ausnahmestellung einnimmt. Er ist ihnen weit überlegen in der Festigkeit seiner Bindung mit dem negativen Sauerstoff; bezeichnet man das Verhalten in elektrolytischer Trennung analog wie bei den Komplexverbindungen, so sind die Alkalihydroxyde in der Form $[\text{HO}]\text{Na}$ zu schreiben, worin H vollkommen sinngemäß als „Komplekxkern“ aufgefaßt werden kann.

Wäre er ihnen etwa gleichwertig, so müßte schon im Hydroxyd des zweiwertigen Metalles die Bindung zwischen dem einfach positiven Wasserstoff und dem Hydroxylsauerstoff leichter gelöst werden als die zwischen Sauerstoff und dem zweifach positiven Metall-



atom. In der Tat besitzt indes dies Hydroxyd selbst nicht sauren Charakter, wie es danach der Fall wäre, sondern noch entschieden basischen. Bleiben wir bei den Hydroxyden, so liegt der Punkt des Umschlages erst beim dreiwertigen Körper, und erst vier- und mehrfache Ladung verleiht dem positiven Atom entschieden die Fähigkeit, den Sauerstoff fester zu halten, als der Wasserstoff ihn hält, so daß er nunmehr im Säurerest auftritt, statt im Hydroxyl. Nun sind die Verhältnisse hier offenbar nicht so einfach, daß man danach ohne weiteres sagen könnte, ein Wasserstoff sei etwa eben so kräftig im Festhalten des Sauerstoffs, wie ein dreifach geladenes Metallatom. Für die Bindung, die zwischen Metall und Sauerstoff besteht, ist nicht nur die Anziehung des dreifach geladenen Metallatoms, sondern auch die Einwirkung der anderen Hydroxylgruppen maßgebend, die in erster Linie in einer Abstoßung durch deren Sauerstoffe bestehen wird.¹⁾ Die Bindung am Metall ist demnach lockerer, als der Ladung des Metalles entspräche. Die Verhältnisse liegen für einen eigentlichen Vergleich ungünstig.

Als geeigneter wird man Verbindungen ansehen, in denen sich ein Wasserstoff und das Metall nebeneinander in gleichartiger Situation an einem mehrwertig negativen Komplex befinden. Eine solche Verbindung ist ein Mittelding zwischen Säure und Salz, und das Verhältnis der Festigkeiten der beiden

1) Vgl. hierzu unten „Rechnerische Zusätze“.

positiven Bestandteile entscheidet, welchen Charakter sie zeigt. Wird in der elektrolytischen Dissoziation das Metallatom leichter abgelöst als der Wasserstoff, so liegt ein saures Salz vor; wird im Gegenteil der Wasserstoff leichter abgelöst, so reagiert die Verbindung als Säure.¹⁾

Stehen so ein Alkalimetall und Wasserstoff nebeneinander, so findet sich stets ein saures Salz, da der Wasserstoff stets weit fester gebunden ist als das Alkalimetall. Als Beispiel mag an den Charakter von KHSO_4 , KHF_2 usw. erinnert werden; auch KOH ist hierher zu zählen.

Soll weiterhin ein Wasserstoff mit einem zweiwertigen Metall verglichen werden, so müssen ihnen im Molekül im ganzen drei negative Ladungen gegenüberstehen. Der Molekülrest kann also aus drei Halogenen oder dem Rest einer dreibasischen Sauerstoffsäure bestehen. Von den Körpern dieser Gruppe sehen z. B. Abegg und Bodländer (l. c.) das einfach saure Phosphat des Ca noch als „saures Salz“, die überwiegende Mehrzahl indes als Säuren an. In der Tat liegen hier die Verhältnisse bekanntlich sehr kompliziert²⁾, indes treten auf jeden Fall Ca^{++} - und HPO_4^{--} -Ionen im Gleichgewicht in experimentell zugänglichen Mengen auf, — in einem sehr großen Teil der Einzelfälle wird demnach bei der Spaltung des CaHPO_4 das H^+ am dreiwertigen Säurerest im Komplex $(\text{HPO}_4)^{--}$ festgehalten, während das zweifach positive Ca^{++} sich entfernt. Demnach ist konstatiert, daß das H^+ , da es dem Ca^{++} überlegen oder jedenfalls vergleichbar ist, hier mindestens eine Bindungsfestigkeit entwickelt, wie sie einem zweifach geladenen Atom mittlerer Größe zukäme.

Da es nun in der Tat einfach geladen ist, muß der Grund in anderen Faktoren als der Ladung gesucht werden. Will man das bisher verwandte einfache Modell beibehalten, so kann nur noch die *Größe* des Ions für die Abweichung verantwortlich gemacht werden, und dann ist anzunehmen, daß das Ion wesentlich kleiner sein muß als andere. Nimmt man den extremsten Fall an, daß der Radius verschwindend gering sei gegen den anderer Atome, und führt man demgegenüber für diese anderen einen gemeinsamen durchschnittlichen Radius ein, so wird die Entfernung, bis zu der ein Wasser-

1) R. Abegg u. G. Bodländer, l. c. p. 474.

2) Vgl. etwa Sackur, Calcium in Abegg Handbuch II, 2, p. 145.

stoffion sich dem Mittelpunkt eines negativen Ions nähert, praktisch durch dessen Radius bestimmt sein, während der Mittelpunkt eines anderen positiven Atoms um zwei Atomradien vom Mittelpunkt des negativen Atoms entfernt bleibt. Entsprechend dem wäre dann bei der Ablösung eines H^+ -Atoms die doppelte Arbeit zu leisten als bei der eines anderen einwertig positiven. Es folgt dann, daß ein Atom gewöhnlicher Größe, zu dessen Ablösung von einem gegebenen negativen ebensoviel Arbeit aufzuwenden ist, wie für die eines Wasserstoffatoms, die doppelte Ladung tragen muß wie dies. Demnach führt diese extremste Vorstellung gerade zu dem Verhalten, das wir oben als das tatsächliche ansahen. Man wird also den Charakter des Wasserstoffatoms in dem bisher benutzten Modell, ohne Neues einzuführen, darstellen können, indem man annimmt, daß die Dimensionen des Wasserstoffions klein seien gegen die aller übrigen Atome.

Damit begegnen wir einer Folgerung, die aus Vorgängen ganz anderer Art gezogen wird. Nimmt man wegen der Größe der Röntgenstrahlenstreuung an, daß ein Atom jeweils so viel Elektronen besitze, als die Nummer des Platzes, von Anfang an durchgezählt, beträgt, den es im periodischen System einnimmt, so folgt, daß das Atom des ersten der Elemente, des Wasserstoffs, ein Elektron besitzt¹⁾. Wird ihm dies genommen, so daß es zum H^+ -Ion wird, so bleibt ihm nur der positive Rest, der die Masse trägt. Von diesem Rest ist aber, nach Rutherfords Resultaten über die Einzelstreuung der α -Strahlen, mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß er ein verschwindend kleines Gebilde ist. Der Radius dieses „Kernes“ wird zu 10^{-12} cm berechnet, während der eines Atoms von der Größenordnung 10^{-8} cm ist.

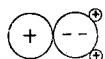
Wir ziehen daraus die Konsequenz, daß es zweckmäßig sein wird, auch schon für die Rechnungen angenäherter Natur, die sich (vgl. unten) an den so idealisierten Systemen ausführen lassen, auf die besondere Natur des Wasserstoffs dadurch Rücksicht zu nehmen, daß die Wasserstoffatome heteropolarer Verbindungen, abweichend von den übrigen als Kugeln zu behandelnden Atomen, durch einfach positive Punkte wiedergegeben werden.

1) Eine Folgerung, die durch die Bolasche Darstellung der Wasserstoffserien zu höchster Wahrscheinlichkeit erhoben worden ist.

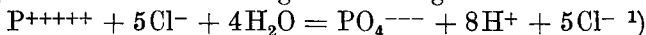
Hydrate und Hydrolyse.

49. Etwa am selben Punkt, wo sich der Umschlag der Hydroxyde vom basischen zum sauren Charakter vollzieht: bei zweiwertig positiven Atomen kleinen Volums (Be, Mg) oder dreiwertig positiven (Al), treten noch andere Vorgänge auf, die damit in Verbindung zu setzen sind.

Schon bei einwertig positiven Ionen ist, ihrer Wanderungsgeschwindigkeit nach, anzunehmen, daß sie hydratisiert sind. Berücksichtigt man nur *ein* Wassermolekül, so mag das Schema:

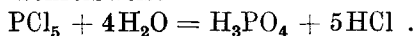


die Lage der Atome andeuten. Wird nun die Ladung des positiven Atoms vermehrt, verzweifacht und verdreifacht, so erhöht sich die anziehende Kraft auf die Sauerstoffe, die abstoßende auf die äußeren Wasserstoffe, und die Wirkung muß schließlich dieselbe sein wie die auf die Hydroxylgruppe eines Hydroxyds: es wird die Ablösung von Wasserstoffionen begünstigt. Dementsprechend zeigen wässrige Lösungen, in denen sich positive Ionen von genügend hoher Ladung und genügend kleinem Radius befinden, freie Wasserstoffionen, oder die „neutralen“ Salze der betreffenden Metalle reagieren sauer; sie sind hydrolysiert. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Bedingung, daß das Hydroxyd eine „schwache Base“ sei, ist geläufig — seine Bedeutung in unserer Auffassung braucht nach den früheren Überlegungen nicht mehr auseinandergesetzt zu werden. Die Erscheinung, die bei den schwachen Basen (die unter geeigneten Bedingungen schon als Säurereste fungieren können, wie die Hydroxyde von Be, Mg, Al) beginnt, setzt sich bei den Säuren fort. Als Beispiel gelte die Hydrolyse von PCl_5 . Hier werden nach der Koordinationszahl für Sauerstoff, die sich in diesen Säuren äußert, vier Wassermoleküle mit ihren Sauerstoffen an den zentralen P^{++++} angelagert, so daß acht Wasserstoffionen ablösbar auftreten, von denen man in Rücksicht auf die Verhältnisse bei den außerhalb der Lösung auftretenden neutralen Molekülen fünf der gebildeten Salzsäure zuzuordnen pflegt. Unter Hervorhebung der Ladungen der Ladungen:



1) Diese Formulierung soll die Ladungen hervorheben und hat keinerlei statistische Bedeutung; in der Tat sind in angemessener Weise Zwischenstufen H_2PO_4^- , HPO_4^{--} anzunehmen; der Vorgang selbst wird außerdem vermutlich über allerlei Phosphoroxychloridzwischenstufen hinweg stattfinden.

in üblicher Schreibweise

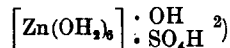


An diesem Beispiel tritt deutlich die Rolle des für die schwache Base oder die Sauerstoffsäure charakteristischen mehrfach positiven Atoms für die Hydrolyse hervor. Der Vorgang läßt sich so darstellen, daß zwei heteropolare Verbindungen, von denen die eine (PCl_5) einen mehrfach positiven, hingegen nur einfach geladene negative, die andere (H_2O) nur einfache positive, hingegen einen zweifach negativen Bestandteil enthält, sich so umzusetzen, daß die mehrfach geladenen entgegengesetzten Bestandteile sich finden und fest zusammenhalten (der praktisch völlig einheitliche Säurerest PO_4^{---}), während die einfach geladenen von beiderlei Vorzeichen sämtlich ionogen sind und sich mit Vorliebe frei herum bewegen. Im einzelnen genommen, kann von einer Verdrängung der einwertigen Chloratome am Phosphor durch zweiwertigen Sauerstoff oder von einer Verdrängung der einfachen Wasserstoffe des Wassers durch den fünfwertigen Phosphor gesprochen werden.

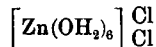
Nicht immer findet der Vorgang mit dieser Vollständigkeit statt; indes zeigt sich nahezu bei allen positiven Atomen, deren Additionsfähigkeit die erwähnte Grenze überschreitet, Addition von Wasser. Bei den Halogeniden von Fe, Mg u. a. nimmt man Formen der Hydrolyse an, in denen die Halogene nur zum Teil verdrängt sind (etwa $\text{Fe} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ aus FeCl_3); bei den Halogeniden von Platin und Gold bleiben die Halogene am Platz, indes werden die noch freien Koordinationsstellen von Wassermolekülen besetzt, die mit dem Sauerstoff am Metall haften und die typische Lockerung der Wasserstoffe zeigen. So entsteht etwa die Form $\text{PtCl}_4(\text{OH}_2)$, die die Funktionen einer zweibasischen Säure zeigt.

50. Als Vorstufe zu diesen Vorgängen haben wir die Fälle anzusehen, wo beim Eindampfen eine ganz bestimmte Anzahl von Wassermolekülen sich nicht abtrennen lassen will und im festen Aggregatzustand miteingebaut wird. Es ist bekannt, wie dies „Kristallwasser“ durch die Bestimmtheit des Mengenverhältnisses zum addierenden Körper und durch die Bestimmtheit der Temperaturgrenzen, durch die die Existenzbereiche der verschiedenen in ganzzahligen Mengenverhältnissen stehenden Hydrate getrennt sind, von vornherein die auffäl-

ligsten Ähnlichkeiten mit den als eigentliche Verbindungen betrachteten Körpern zeigt, und wie in der Tat der Unterschied zwischen Kristallwasser und Konstitutionswasser sachlich oft kaum zu fassen und offenbar zum großen Teil eine Sache gewohnter Festsetzung ist. Hr. Werner hat gezeigt¹⁾, mit welcher Einheitlichkeit sich die scharf definierten Hydrate, z. B. der Vitriolreihe, deren Glieder sämtlich mit $7\text{H}_2\text{O}$ kristallisieren, auffassen und mit anderen Tatsachen der Verbindungen höherer Ordnung in Einklang bringen lassen, wenn man dem Kation eine seiner Koordinationszahl entsprechende Anzahl von Wassermolekülen zuordnet, also etwa das Zinksulfat in der Form



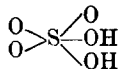
entsprechend das Chlorid als



auffaßt. — Da es absurd wäre anzunehmen, daß das Kation diese große Zahl von Wassermolekülen erst dann um sich versammelt, wenn man die Wassermoleküle durch Abdampfen davon zu entfernen sucht, wird man schon von hier aus auf die Hydratation der freien Ionen geführt; man wird annehmen, daß die Ionen dieser zweiwertigen Metalle in Wasser von mindestens sechs Wassermolekülen in näherer Bindung umgeben sind (dabei wird offen zu lassen sein, daß im Wasser in thermischer Agitation die Moleküle fortgedrängt und gegen andere ausgewechselt werden können). Hr. Werner hat schon 1893³⁾ die Auffassung ausgesprochen, daß solche Hydrat-

1) Z. B. Neuere Anschauungen, p. 202ff.

2) l. c. p. 207, Anm. Mir scheint neben dieser, von Hrn. Werner als wahrscheinlichste angesehenen, Konstitution noch die Möglichkeit einer einheitlichen Anordnung des Anions:

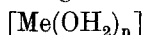


zu bedenken, da man in Anbetracht der Existenz von SF_6 , vielleicht nicht unbedingt verhindert ist, für eine lockere Angliederung auch beim Sauerstoff einmal über vier hinauszugehen. Eine solche Form beim Schwefel erscheint außerdem als Analogon zu dem, was höhere Glieder derselben Vertikalreihe mit Entschiedenheit zeigen: die Anlagerung von fünf Sauerstoffen zu einer Säureform, deren das Cr, die Anlagerung von sechs Sauerstoffen, deren das Te fähig ist (vgl. dazu weiter unten p. 337).

3) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. p. 294. 1893.

bildung, die die Abdrängung der negativen Ionen von den positiven veranlaßt, „die erste unumgängliche Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation“ sei.

51. Diese Hydratation erscheint für uns als Vorstufe zur Säurebildung bzw. Hydrolyse (an Kationen). Das Kontinuierliche dieses Überganges tritt hervor, wenn man sich etwa in einem Kation der allgemeinen Konstitution:

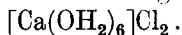


das Metall allmählich elektrostatisch stärker wirksam werdend denkt, bis es, durch die betrachteten Wirkungen, zur Entstehung freier H^+ -Ionen Anlaß gibt (so lange verstärkt, bis etwa ein H „ionogen“ gebunden ist). Das Anion sei etwa Chlor; es wird sich dann eine bestimmte Menge undissoziierten Chlorwasserstoffs bilden. Wird nun eingedampft, so wird sich dieser verflüchtigen; es wird neuer nachgebildet werden müssen, wenn die Massenwirkung es verlangt, und so wird eine endliche Menge der H -Atome, die bei elektrostatisch etwas schwächerem Kern in das Kristallwasser des Salzes gehört hätten, entfernt werden. Da auch die entsprechende Menge des Anions fehlt, wird zum Teil statt des Salzes das Oxydhydrat erhalten, so daß beim Eindampfen etwa eine basische Salzform entsteht.

Dies Übergangsstadium zwischen Kristallwasseraddition und Hydrolyse wird gut etwa durch das Chlorid des Aluminiums (das sich auch in Hinsicht auf Basizität des Hydroxyds gerade an der Grenze befindet) illustriert. Beim Konzentrieren scheiden sich Kristalle der Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ab, für die nach der erwähnten Wernerschen Betrachtung der Aufbau



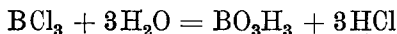
anzunehmen ist, — in denen also die Wassermoleküle noch als Ganzes am positiven Kern anliegen, wie in



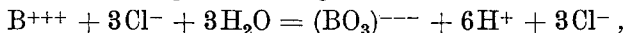
Erwärmt man, so entsteht nicht etwa wasserfreies Aluminiumchlorid (wie etwa beim einfach positiven Atom wasserfreies Lithiumchlorid, beim angeführten zweifach positiven Atom [großen Volums] wasserfreies Calciumchlorid), sondern neben Wasser wird Salzsäure und Tonerde gebildet. Während also beim Ca -Chlorid die Wassermoleküle zwar schon mit Entschiedenheit festgehalten werden, sich indes noch als ganze

entfernen lassen, teilt sich hier das analog eingefügte Kristallwasser, wenn man es entfernen will, zum Teil im stärkeren Felde des dreifach geladenen Kernatoms; sein Sauerstoff bleibt am Metall, der Wasserstoff geht mit den Cl^- , die vorher dem Aluminiumchlorid angehörten, als Salzsäure fort.

Ein Schritt weiter führt zum Analogon des Aluminiums in der vorhergehenden Periode, B, von dem wir bei gleicher Ladung, aber kleinerem Volum stärkere statische Wirkungen zu erwarten haben. Hier ist der Vorgang schon ganz entschieden: BCl_3 holt in feuchter Luft Wasser heran, wird dadurch indes schon zu Borsäure und Salzsäure „zerlegt“:



oder unter Betonung der Ladung in maximaler Ionenzerlegung:



ein Einlagerungshydrat, das alle Atome zusammenhält, scheint nicht mehr beobachtet werden zu können. Die Grenze der Basizität ist entsprechend beim Oxydhydrat entschieden überschritten¹⁾; es ist Säure, aber schwache Säure, da die Lockerung der Wasserstoffe der Hydroxyle noch gering ist.

Geht man vom Al zu den höherwertigen derselben Periode, so folgt nach dem leicht hydrolysierenden SiCl_4 , das schon an feuchter Luft stark raucht, PCl_5 , in dem, der hohen positiven Ladung entsprechend, die Tendenz zur Wasseranlagerung auf äußerste gesteigert erscheint, wo aber von einer kristallwasserähnlichen Verwendung der ganzen Wassermoleküle aus demselben Grunde keine Rede mehr ist, — statt eines hydratisierten Kations taucht, wie besprochen, unter Abwerfung der Wasserstoffe der Säurerest PO_4^{---} auf.

Die Stufe der Krystallwasseraddition, in der das Wasser zwar entschieden festgehalten wird, indes von dem elektrostatisch noch zu schwachen positiven Atom noch nicht durch Lockerung der Wasserstoffe merklich verändert wird, tritt sinngemäß bei Atomen auf, die wir als elektrostatisch um eine Stufe schwächer anzusehen haben als die hydrolysierenden. Von den einwertigen pflegen die mit großem Volum, Cs, Rb, K, noch ohne, die mit kleinerem, etwa Li, schon mit Wasser zu kristallisieren; unter den zweiwertigen zeigen etwa die Erdalkalien

1) Doch läßt sie sich durch geeignete Mittel noch zum Vorschein bringen, vgl. über diese an der Grenze stehenden Körper etwa Abegg, Ahrensche Sammlung, Bd. 8. p. 224 u. p. 253, Anm. 1. 1903.

größeren Volums (mit sinngemäßigem Gang der Temperaturgrenzen analoger Form mit dem Volum) Kristallwasseraddition, das mit dem kleinsten Volum, Be, entschieden schon Hydrolyse.

52. Wir verfolgen demnach, zusammenfassend gesagt, die wachsende Wirkung elektrostatisch immer stärkerer positiver Atome auf die Bestandteile des Wassers an zwei Vorgängen:

1. An der Wirkung auf den *negativen* Teil des Wassers, der darin besteht, daß das Wasser mit Hilfe seines Sauerstoffs immer entschiedener festgehalten wird: zunächst beobachtet man in der Reihe der Alkalien einen mit fallendem Atomvolum wachsenden Wassertransport¹⁾, dementsprechend sich eine ebenso wachsende, beim niedersten Glied, Li, bereits bekanntlich abnorm hohe Ionenreibung zeigt. Bei dem letzteren und den zweiwertigen taucht dann das Festhalten einer bestimmten Zahl von Wassermolekülen beim Übergang in den festen Aggregatzustand auf, bei den dreiwertigen Festhalten des Sauerstoffs unter partieller oder gänzlicher Aufgabe des anderen Anions, schließlich bei noch höheren Wertigkeiten derselbe Vorgang mit immer größerer Entschiedenheit, Säurerestbildung. Bei den fertigen Hydroxyden der durchgehende Abfall der Basizität.

2. An der Wirkung auf den *positiven* Teil des Wassers, die darin besteht, daß dessen Wasserstoffe mehr und mehr gelockert werden: bei ein- und zweiwertigen bleibt das addierte Wasser vollständig; bei zweiwertigen kleinen Volums (Be, auch Zn) beginnen hydrolytische Erscheinungen. Zunächst ist überwiegend die Entstehung von Formen anzunehmen, in denen OH-Gruppen angelagert sind (Hydroxyde und basische Salze); von den zwei Wasserstoffen, die jeder Sauerstoff mit sich brachte, ist demnach nur einer entfernt. Indes verrät sich starken Alkalien gegenüber die Ablösbarkeit auch des zweiten Wasserstoffs durch die Möglichkeit der Neutralisierung als Säure und Auflösung zu Beryllaten, Aluminaten.²⁾ Bei

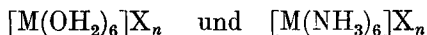
1) Vgl. z. B. Tab. XIX in Washburn, Bericht über die neuere Forschung über Hydrate in Lösung, wo die überführte Menge in der Reihe $K \rightarrow Na \rightarrow Li$ steigt. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 6. p. 100. 1909.

2) Die bekanntesten zwei Stufen der Wirkung des starken Alkalis auf Ionen dieser Art: Fällung des Hydroxyds und Wiederauflösung zu Aluminat, Zinkat usw. sind also in unserer Auffassung die äußeren Anzeichen der Ablösung zunächst des *ersten*, dann des *zweiten* Wasserstoffs vom hydratisierenden Wasser. Wir kommen dazu, in Übereinstimmung

dreiwertigen kleinen Volums (B) und höheren Wertigkeiten können auch die zweiten Wasserstoffe als spontan ablösbar gelten; die Hydroxyde werden um so stärkere Säuren, je höher die Kernladung steigt.

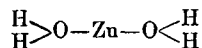
Hydrate und Ammoniak-Additionsverbindungen.

53. Die Verhältnisse bei dem zuletzt betrachteten Verbindungstypus werden noch klarer, wenn man die Anlagerung von Wasser- mit der von Ammoniakmolekülen vergleicht. Es ist bekannt, daß sich hier parallel laufende Erscheinungen ergeben, — die Fruchtbarkeit des ständigen Vergleichs zeigt sich an Hrn. Werners Ergebnissen beim Studium der so entstehenden Körpergruppen. Er hat gezeigt, daß sich in sehr umfassender Weise den schon angeführten Hydraten analoge Ammoniakverbindungen gegenüberstellen lassen, die wir etwa für Additionsprodukte mit sechs Gruppen durch die Bezeichnungen

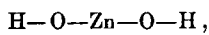


wiedergeben können, in denen X ein einwertig negatives Radikal (etwa ein Halogenatom), M ein n -wertig positives Atom, das als Kern des Komplexes fungiert, bedeutet.

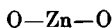
mit Hrn. Werner das Primäre im Wirken der Basis nicht in der Lieferung von OH^- , sondern in der Wegnahme von H^+ zu sehen. Diese Auffassung, die Hr. Werner in seinem Werk (III. Aufl., p. 268ff.) begründet, und die weiter unten nochmals zu berühren ist, wird hier von der Kontinuität des Bildes gefordert. Berücksichtigen wir gleich von Anfang an schon beim Hydrat in der Schreibung nur zwei Wassermoleküle, so wird aus $Zn(OH_2)_n^{++}$ zunächst $Zn(OH)_2$, danach ZnO_2^{--} oder aus:



zuerst



danach:



mit den angegebenen Ladungen. Der Komplex des Zn-Atoms, das nur gerade fähig ist, die Wasserstoffe etwas aufzulockern — Zn-Salze starker Säuren reagieren sauer —, ahmt die höheren Stufen der Wasserstoff-abwerfung — nach außen hin den Übergang vom kationischen zum anionischen (Säurerest-)Charakter —, die sich an höher aufgeladenen Kernatomen spontan zeigen, nach, wenn die Wasserstoffe durch Hilfe von außen ständig an der Rückkehr behindert werden.

Die Gruppen NH_3 und H_2O gaben wir durch die Schemata



und haben ihr Verhalten gegeneinander und den einfachsten Typus ihrer Reihe:



(Halogenwasserstoffsäuren), schon in 21—28 besprochen. Das Ausschlaggebende für die Bildung von Additionsprodukten dieser Gruppen an Verbindungen positiven Kerns oder positive Ionen ist nach unserer Auffassung die mehrfach negative Ladung ihres eigenen Kerns, der sich an mehrfach positive mit besonderer Festigkeit binden muß. Konsequenterweise zählen darum die Halogenwasserstoffsäuren bei der Bildung derartiger Komplexe nicht in irgendwie nennenswerter Weise mit, — da ihr eigenes negatives Atom nur einfach ist, besitzt es keine Überlegenheit gegenüber anderen einfach negativen. Von den beiden anderen haben wir solche Überlegenheit voraussetzen und außerdem anzunehmen, daß NH_3 sich dem H_2O in der Festigkeit der entstehenden Bindungen überlegen zeigt, da seine Ladung die höhere ist. Dementsprechend sind zunächst die Metallammoniate (notwendig muß das addierende Atom positiv sein, d. h. „metallisch“ fungieren) Verbindungen von bemerkenswerter Beständigkeit, die der Anlaß war, daß man schon verhältnismäßig frühzeitig auf diese Verbindungen aufmerksam wurde, und die erlaubte, ihre Konstitution genau zu untersuchen. An ihnen ließ sich mit hervorragender Klarheit der Vorgang der „Einlagerung“ der NH_3 -Gruppe in andere Moleküle verfolgen.

54. Die charakteristische Tatsache ist [ich verweise auf Hrn. Werners eingehende Entwicklungen]¹⁾ für den gegenwärtigen Zweck an einem Beispiel kurz erläutert, die folgende. Das Halogenid eines vierwertigen Metalles PtCl_4 addiert Ammoniak in Mengen von einem bis zu sechs Molekülen zu definierten Verbindungen. Dabei zeigt sich, daß die Addition von einer oder zwei NH_3 -Gruppen die Bindung der Cl-Atome,

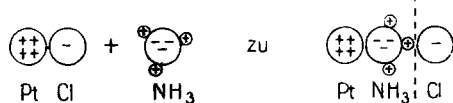
1) Zum Zweck der ersten Orientierung sei außerdem besonders auf Hrn. Werners Nobelvortrag 1913 — abgedruckt in „Die Naturwissenschaften“. 1914. p. 1 — hingewiesen.

soweit sie nach elektrolytischer Dissoziation und Reaktionsbereitschaft zu beurteilen ist, nicht verändert, daß aber für jede weitere Ammoniakgruppe, die eintritt, ein Cl dissoziationsfähig, den üblichen Ionenreaktionen zugänglich, „ionogen gebunden“ wird. Dies setzt sich fort, bis nach Substitution von vier weiteren, zusammen also sechs, NH_3 -Gruppen sämtliche vier Cl-Atome „ionogen“ fungieren und nun der Komplex mit Ammoniak gesättigt erscheint. Da die Bindung der Cl-Atome durch den Eintritt der NH_3 -Gruppen gelockert wird, nimmt Hr. Werner an, daß sie dabei in weitere Entfernung vom bindenden Kernatom (Pt) gedrängt werden, als sie ursprünglich inne hatten. Die strenge Zahlenmäßigkeit dieser Vorgänge, wie sie sich besonders eindrucksvoll bei graphischer Darstellung der spezifischen Leitfähigkeiten dieser Verbindungsreihen äußert, ist einer der wichtigsten Gesichtspunkte, für die Zahl der Gruppen, die fest (unmittelbar, „in erster Sphäre“) von einem Atom gebunden werden können, einen ganz bestimmten festgelegten Wert, die „Koordinationszahl“, oder in diesem Fall die „ionogene Nebenvalenzzahl“ anzunehmen.

55. Von dem hier besprochenen Standpunkte aus wird man geneigt sein, die Fähigkeit des Ammoniaks, sich in dieser Weise in fremde Moleküle mehrfach positiven Kerns einzudrängen, wiederum der mehrfach negativen Ladung seines Stickstoffs zuzuschreiben. In Übereinstimmung damit, wie er sich früher den Systemen mit einfach negativem Anteil in der unmittelbaren Komplexbildung mit ihnen überlegen erwies (27), zeigt er sich nun überlegen, wenn er mit ihnen um die Bindung an einem starken positiven Atom konkurriert: der dreifach negative Stickstoff drängt sich an die Stelle des einfach negativen Chlors an das mehrfach positive Kernatom heran. Man wird annehmen, daß das Cl, das der Neutralität¹⁾ des ganzen Gebildes wegen zum Molekül zu rechnen ist, nunmehr von den Wasserstoffen des Ammoniaks außen festgehalten wird und darum, so gut als sei es an den Wasserstoff der Salzsäure oder des Ammoniumchlorids gebunden, von dem nur einfach positiven Teil nun abdissoziieren kann.

1) Neutralität des ganzen Systemes (Verschwinden des Integrals über den Kraftfluß durch eine herumgelegte Fläche) bildet für uns den Sinn der Bedingung des „Valenzausgleiches“, die Hr. Werner aufstellt.

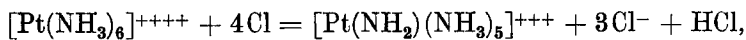
Schematisieren wir nur die bei der einzelnen Einlagerung unmittelbar ins Spiel kommenden Atome, so ordnet sich



um. Während die zuerst gegebenen Systeme für sich keine abdissoziierbaren Bestandteile besitzen — jedes einwertige Atom hängt an einem mehrwertigen —, werden nun, da die stark geladenen Bestandteile sich suchen, die einwertigen aufeinander angewiesen, und die Bindung zwischen ihnen ist ionogen.

In die gleiche Richtung deutet wohl die Tatsache, daß, während H₂O nicht fähig war, in PtCl₄ sich einzudrängen, und nur 2H₂O-Gruppen *neben* dem Cl angebracht werden konnten, NH₃ nicht nur neben dem Cl sich einlagert, sondern auch statt seiner sich eindringt — die Ladung seines N⁻⁻⁻ ist der des Cl⁻ mehr überlegen als die des O⁻⁻⁻ im Wasser.

56. Die an PtCl₄ angelagerten Wassergruppen zeigen Lockerung der Wasserstoffe und SiCl₄, in dem, bei gleichen Wertigkeitsverhältnissen, das Wasser zwischen positiven und negativen Atomen einzudringen vermag, zeigt vollkommene Hydrolyse. Schon bei dem Komplex mit nur dreiwertigem Kern [Al(OH₂)₆]Cl₃ spielte die Möglichkeit der Hydrolyse eine wichtige Rolle, — es taucht die Frage auf, ob Ähnliches nicht bei dem ganz analog gebauten Ammoniaklagerungsprodukt [Pt(NH₃)₆]Cl₄ sich äußert. Da der Vorgang mit dem Bau des Wassermoleküls in Zusammenhang gebracht wurde, ist zu erwarten, daß auch die Wasserstoffe des nach demselben allgemeinen Typ gebauten Ammoniaks sich im angelagerten leichter ablösbar zeigen. Beim vierwertigen Platin ist aber nichts bekannt, was einer Reaktion:



die der Hydrolyse ähnlich wäre — indem eine Amidogruppe sinngemäß die Rolle des Hydroxyls spielte —, entspräche.

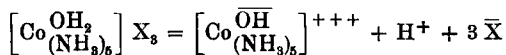
Dies bietet eine weitere Gelegenheit, denselben graduellen Unterschied zwischen den Analogen Wasser und Ammoniak, den wir oben besprachen, nunmehr an der Festigkeit der Wasserstoffe wieder im Spiel zu sehen. Die Wasserstoffe des

Ammoniaks hängen an einem dreiwertigen, die des Wassers an einem nur zweiwertigen Atom, während die dreifache Ladung des zentralen Al sich der des doppelt negativen des O gegenüber praktisch schon bemerkbar macht und eine vierfache Zentralladung den Wasserstoff angelagerten Wassergruppen (Hydrolyse des SiCl_4 , die neben den Halogenen angelagerten Gruppen in $\text{PtCl}_4(\text{OH}_2)_2$) entschieden säurefähig macht, hält der dreifache Stickstoff seine Wasserstoffe noch so fest, daß die vierfach positive Ladung des Pt sie praktisch noch nicht beeinflusst.

57. Mit großer Deutlichkeit tritt dieser Unterschied in den Verbindungen zutage, die Wasser und Ammoniak nebeneinander enthalten. Diese Aquometallammoniaksalze zeigen in wässriger Lösung saure Reaktion, während reine Metallammoniaksalze des gleichen positiven Kerns neutral sind. Hr. Werner erläutert dies an einem Vergleich der Salzreihen:



Nur die letzte, die eine Wassergruppe enthält, zeigt saure Reaktion. Hr. Werner¹⁾ schließt daraus, daß hier in merklichem Betrage eine Dissoziation in die Komponenten:

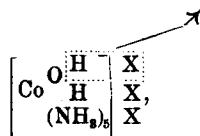


stattfinde, wo das Kation das einer Hydroxoverbindung ist, und schließt an dies Verhalten, das sich analog an anderen Beispielen wiederfindet, seine Entwicklungen zur Theorie der Hydrolyse, in denen allgemein der Gedanke, den wir oben als notwendiges Glied in den Zusammenhängen der hier verfolgten Anschauung behandelten, durchgeführt wird, daß nicht die Anlagerung fremder $\overline{\text{OH}}$, wie die bisherige Schreibweise will, sondern die Abgabe von H^+ aus den eingelagerten Wassergruppen den charakteristischen Überschuß der H^+ -Ionen in der wässrigen Lösung hydrolysierender Verbindungen ergebe.

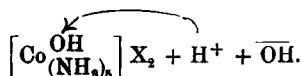
Da für uns von Interesse ist, mit aller Deutlichkeit festzustellen, daß der Wasserstoff des in den Komplex *eingelagerten* Wassers in Austausch mit der Umgebung steht (was darauf hinweist, daß auch die Einlagerung an das positive Kern-

1) A. Werner, l. c. p. 232.

atom mit Hilfe des negativen Sauerstoffs erfolgt), sei angeführt, daß, wie in der Aquoverbindung in merklichem Betrage Wasserstoffe mit Anionen sich entfernen:



umgekehrt, wenn eine Hydroxoverbindung gegeben ist, in merklichem Betrage Wasserstoffionen sich an das Hydroxyl anlagern¹⁾, wodurch im lösenden Wasser Hydroxylgruppen bleiben und basische Reaktion auftritt:



58. Da der hydrolytische Vorgang, der die eingelagerte Gruppe zerstört, von hoher Wertigkeit des Kernes begünstigt wird, erweist sich der Existenzbereich dieser Einlagerungsverbindungen auf mittlere Werte der Wertigkeit des Zentralatoms begrenzt und erstreckt sich dabei für Anlagerung von NH_3 , der seine Wasserstoffe fester hält, zu höheren Werten als für H_2O .

So beobachtet man Hydrate ganz überwiegend für *zweiwertige* Kerne, es sind etwa von 23 Hexahydraten einer Zusammenstellung Hrn. Werners²⁾ 19 mit *zweiwertigen*, 4 mit *dreiwertigen* Metallen gebildet. Hingegen kennt man von Hexamminsalzen eine Anzahl solcher, die an *zweiwertige* Kerne angelagert sind; „am besten untersucht sind die vom Typus $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$ “³⁾ in denen ein *dreiwertiges* Metall vorliegt, und ausgezeichnet definierte, wie die erwähnte Plateverbindung, sind noch bei *vierwertigen* bekannt.

59. Im Zusammenhang unserer Auffassung ist zu erwarten, daß bei Kernen noch höherer Ladung auch für die Ammoniak-anlagerung Vorgänge eintreten, die in der angegebenen, der Hydrolyse analogen Weise eine Einlagerung in einen kationischen Komplex unmöglich machen.

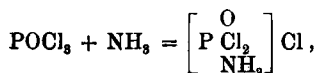
Dies wird nun schon bei der nächsten Stufe, beim *fünfwertigen* Phosphor, beobachtet. Auch hier wird in die

1) A. Werner, Neuere Anschauungen, III. Aufl. p. 270.

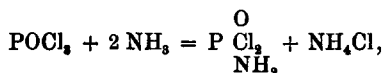
2) l. c. p. 202.

3) l. c. p. 201.

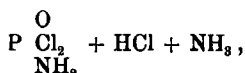
Chloride spontan Ammoniak aufgenommen. Die Folge ist aber nicht nur die, daß das Cl aus seiner Bindung mit dem Kernatom abgedrängt wird, vielmehr entfernt es sich leicht in Begleitung eines Wasserstoffs aus dem Ammoniak, und das so gebildete Salzsäuremolekül tritt in Verbindung mit einer weiteren Gruppe des im Überschuß vorhandenen Ammoniaks als Ammoniumchlorid auf. Als Beispiel gelte die erste Stufe der Ammoniakaufnahme des Phosphoroxychlorids: um ein Cl abzudrängen, sind im ganzen zwei NH_3 -Moleküle nötig; während der eigentliche Einlagerungsvorgang nur ein NH_3 erfordern würde:



sind Anfangs- und Endstadium in der Tat diese:



das Auftreten der freien Säure HCl im Zwischenstadium:



das die Analogie des Vorganges zur Hydrolyse von vornherein deutlicher erscheinen lassen würde, wird so durch den Überschuß der basisch fungierenden anlagerungsfähigen Gruppe verdeckt.

Damit ist der Prozeß, den wir am vierwertigen Platin noch vermißten, am fünfwertigen Phosphor nachgewiesen. Er geht hier noch nicht über die Auflockerung *eines* Wasserstoffs hinaus; es scheint noch nicht beobachtet worden zu sein, daß die Wasserstoffe der an Stelle der Ammoniake übrig bleibenden Amidgruppen durch Metallatome ersetzbar wären; sie können noch nicht als Säurewasserstoffe fungieren. Das ist damit in Parallele zu setzen, daß bei den Verbindungen der Metalle, die als erste in der Reihe aufsteigender Wertigkeiten Hydrolyse zeigen, die entstehenden Hydroxyde ihrer spontanen Funktion nach noch als Basen, wenngleich als schwache Basen zu gelten haben (49. 52). Ebenso wenig wie sich dort zunächst das H des übrig gebliebenen Hydroxyds entfernt, und dem Hydroxyd sauren Charakter verleiht, läßt sich hier zunächst ein weiterer Wasserstoff der Amidgruppen leicht ablösen und etwa durch Metall ersetzen.

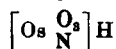
60. Es scheint nun auch die weitere Konsequenz sich zu bewähren, daß, analog wie beim Wasserstoff der Hydroxyde, auch beim Wasserstoff der Amidogruppen bei noch weiter erhöhter Kernladung Säurefunktion sich einzustellen hat.

Analog wie Phosphoroxychlorid nimmt Sulfurylchlorid, indem wir sechswertigen Schwefel annehmen, spontan Ammoniak auf:



der Vorgang wird analog aufzufassen sein, wie dort erläutert wurde. Hier beim Sulfamid sind indessen Salzbildungen (mit Ag und K) bekannt, die darauf hindeuten, daß mindestens zwei Wasserstoffe ablösbar sind. Die Wasserstoffatome der Amidogruppen äußern also mindestens zum Teil Säurefunktion. Analog fungiert das auf demselben Wege entstehende Sulfimid SO_2NH (das auch erhalten werden kann, indem man aus Sulfamid NH_3 durch Erhitzen austreibt, zum Sulfamid sich also so verhält wie Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure, wozu gut paßt, daß auch bei ihm polymolekulare Formen vermutet werden) als Säure, indem es Ag-, K-, Na-, NH_4 -Salze bildet.

Als Beispiel sehr hoher Ladung führen wir schließlich die von Werner und Dinklage untersuchte Osmiumsäure¹⁾:



an, in der bei offenbar achtwertigem Kern entschiedene Säurefunktion des (dem Imid zuzurechnenden) Wasserstoffs beobachtet wird.

61. Leider scheint die Reihe der hierher gehörigen Amidosäuren noch zu wenig untersucht zu sein, um mehr als diesen Versuch zur Einordnung geben zu können. Was wir betrachtet haben, fügte sich den Vorstellungen, die wir verfolgen, genügend ein, um annehmen zu können, daß in der Tat die Festigkeit der Wasserstoffe am N des Ammoniaks im ganzen stets höher ist als am O des Wassers, und daß sie, wie diese, mit wachsender Wertigkeit des addierenden Atoms in dem von uns erwarteten Sinn abnimmt. Die prinzipielle Wichtigkeit, die diese Verbindungsreihe bei genauerem Studium für die Affinitätsauffassung gewinnen könnte, würde in einer

1) A. Werner, l. c. p. 183.

scharfen Untersuchung des zweiten der eben angeführten Punkte liegen: Wir haben in der Wasseraddition zum erstenmal ein Beispiel ausführlich behandelt, indem die Festigkeit, mit der ein Atom an einem anderen (H an O) hing, nicht nur vom Charakter des unmittelbar fesselnden (O), sondern auch von der Wertigkeit anderer Teilnehmern des Moleküls — in erster Linie des positiven „oxydierten“ Atoms — abhing. In diesem Punkt unterscheidet sich unsere regelrechte Feldkräfte verwendende Auffassung von jeder Einzelkrafthypothese, die die Bedingungen der Bindung nur in den Kräften der unmittelbar miteinander in Berührung stehenden Atome suchen kann. Es wäre daher von Wichtigkeit, das Prinzip, das sich bei den Wasseradditionsprodukten zu bewähren scheint, im selben Umfang in der Reihe der Ammoniakadditionsprodukte sichern zu können.

62. Über die Einwirkung der beiden Größen, von denen die Ablösearbeit abhängt, Ladung und Radius der Atome, führen wir für den Fall der NH_3 -Addition noch an: Schon Abegg und Bodländer¹⁾ weisen darauf hin, daß „tatsächlich immer von dem mehrwertigen Ion das wenigerwertige an Ammoniakadditionsneigung übertroffen wird. Während die *Cuprosalze* nur in beschränktem Maß NH_3 addieren, tun dies bekanntlich die *Cuprerverbindungen* mit größter Vorliebe. Die Festigkeit, mit der Ammoniak in diesen komplexen Kationen gehalten wird, läßt sich zahlenmäßig durch Messung des NH_3 -*Partialdruckes* solcher Salze feststellen. Obwohl Messungen darüber nicht vorliegen, zeigt doch die Tatsache, daß die *Kobalto-* und *Merkuroammoniak*salze schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ihr NH_3 verlieren, während die *Kobalti-* und *Mercuriverbindungen* völlig beständig sind, daß in letzteren das NH_3 viel fester haftet, also in der Tat auch hier der höheren Wertigkeitsstufe das höhere Additionsvermögen zukommt.“ Diese Tatsachen, die Abegg und Bodländer mit der Stärke der Ionen in Zusammenhang bringen, bedeutet hier, daß dasselbe positive Atom den Stickstoff des Ammoniaks fester hält, wenn es höher geladen ist. Die Analogie mit der Abstufung der Hydratation (51) ist ersichtlich und vollendet die Analogie der Vorgänge mit denen beim Wasser.

1) R. Abegg u. G. Bodländer, l. c. p. 482 u. 483. .

Über den Einfluß des Atomvolums hat Hr. Ephraim¹⁾ Meßreihen gegeben, in denen er findet, daß die Dissoziations-temperaturen von NH_3 -Additionsprodukten mit zunehmendem Volum des addierenden Atoms regelmäßig abnehmen. Da die verglichenen Metalle nahezu ausschließlich zweiwertige sind, wird tatsächlich rein der Einfluß des Volums allein erhalten. Daß die zur Dissoziation aufzuwendende thermische Arbeit um so höher ist, je geringer der Radius, entspricht wiederum unseren Schlußfolgerungen. In Hrn. Werners Buch²⁾ findet man die Ergebnisse für Addition an Chloride in sehr übersichtlicher Form zusammengestellt; die für Addition an Jodide und Bromide laufen damit parallel.³⁾

In Hinsicht auf beide Faktoren verhält sich also die Ammoniakaddition so, wie zu erwarten ist.

Rechnerische Zusätze.

63. Die wichtigste Größe an den bisher betrachteten Atomsystemen, die ihr chemisches Verhalten bestimmt, ist die Arbeit, die notwendig ist, um bestimmte Trennungen zu vollziehen. Für einfachere Kombinationen lassen sich die Trennungsarbeiten leicht quantitativ übersehen, solange die einzelnen Atome so einfach vorgestellt werden wie bisher. Dabei darf indes nicht außer acht gelassen werden, daß selbst dann, wenn das einfache Bild auf die betrachteten Atome streng angewendet werden darf, bei den elektrolytischen Trennungen die umgebenden Atome des Lösungsmittels mit eingreifen und, indem sie an den getrennten Ionen sich anders anlagern als an den Teilen des undissoziierten Moleküls, in die potentiellen Energien Beträge einführen, die nur unter bestimmten Zusatzannahmen übersehbar sind. Jedenfalls können die Zahlen, die hier gegeben werden, in erster Linie als genauere Beleg dafür genommen werden, daß das Modell, das wir bisher anwendeten, in sich konsequent ist, — daß es in dem Umfang, in dem wir es benutzten, die Eigenschaften auch wirklich besitzt, die wir ihm bisher in zunächst mehr qualitativer Betrachtung zuschrieben.

1) F. Ephraim, Zeitschr. f. physik. Chem. 81. p. 513. 1913.

2) l. c. p. 318.

3) Vgl. die Tabelle l. c. p. 522.

a) Stabilität komplexer Ionen.

64. Wenn ein mehrfach geladenes Zentralatom — irgend ein Komplexkern der in (36) besprochenen Reihen, etwa Pt^{++++} — Atome des entgegengesetzten Vorzeichens (Cl^-) anlagert, so wird die Energie, die bei der einzelnen Anlagerung gewonnen wird, mit der Zahl der schon angelagerten fallen. Die Anziehung des Zentralatoms wird mehr und mehr kompensiert durch die Abstoßung der schon angelagerten, und es wird eine Grenze erreicht werden, in der die Anlagerung eines weiteren nicht mehr Energie gewinnen läßt, sondern einen Arbeitsaufwand erfordert. Es ist von Interesse, diese Grenze zu betrachten (die selbstverständlich nicht identisch ist mit der Grenze, von der an die Resultierende der auf ein weiteres angelagertes Atom wirkenden Kräfte abstoßend wirkt), da ja in der Tat in der Anlagerung fremder Atome ein Grenzwert beobachtet wird, für den als Ursache bisher lediglich an sterische Behinderung gedacht werden konnte.

Um eine Übersicht geben zu können, werde die Arbeit berechnet, die bei der Zusammenfügung des gesamten Atomsystems aus den in unendlicher Entfernung zerstreuten Ionen zu gewinnen oder für völlige Zerlegung zu leisten ist. Dieser Wert wird mit der Zahl der angelagerten zunächst steigen, von der erwähnten Grenze an sinken.

Es werden Kugeln von gleichem Radius betrachtet. Dieser Radius werde = 1 gesetzt; ebenso gilt die Elementarladung als Ladungseinheit. Um absolute Größen (Erg) zu gewinnen, hat man also einen Atomradius r , den man für plausibel hält, zu wählen und mit e^2/r zu multiplizieren.

Die bei der Zusammensetzung zu gewinnende Arbeit setzt sich aus zwei Termen zusammen: den positiven Beiträgen, die bei der Annäherung der äußeren an das Mittelatom gewonnen werden (Φ_m), den negativen, die bei Annäherung der äußeren aneinander zu leisten sind (Φ_a).

65. Liegen n einwertige äußere Atome um ein m -wertiges mittleres, so ist

$$\Phi_m = \frac{m \cdot n}{2},$$

während Φ_a eine Summenform annimmt, die dem bekannten Integral für die potentielle Energie eines Systems von Ladungen entspricht. Da wir nur gleichwertige Atome eintreten

lassen (Komplexe homogenen Typs in Hrn. Werners Bezeichnung), ist regelmäßige Lagerung anzunehmen. Die Werte für Φ_a sind im folgenden angegeben für Anordnung auf einem Kreis und für regelmäßige räumliche (tetraedrische, oktaedrische, kubische) Anordnung:

| Φ_a für | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 äußere Atome |
|---------------------|------|-------|-------|------|------|------|----------------|
| auf Kreis | 0,25 | 0,868 | 1,914 | 3,44 | 5,49 | 8,04 | 11,1 |
| räumlich angeordnet | 0,25 | 0,868 | 1,838 | — | 5,00 | — | 9,88 |

Es geht hervor, daß räumliche Anordnung, wie selbstverständlich, vorgezogen wird. Fig. 4 gibt den Inhalt der Tabelle graphisch.

Damit sind die Werte von $(\Phi_m - \Phi_a)$ in folgender Tabelle berechnet und in Fig. 5 wiederum graphisch dargestellt. Die Gesamtenergie $\Phi_m - \Phi_a$ ist für die Kernladung 2—5 in je einem

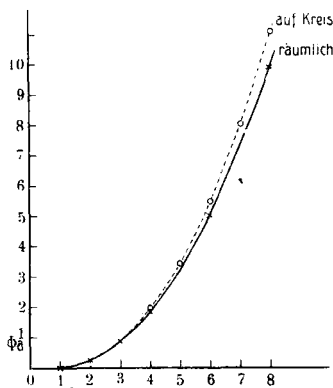


Fig. 4.

| Kernladung | n: | Atome | | | | | | | |
|------------|---------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|---------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| (m) | | | | | | | | | |
| 2 | Φ_m | 1,00 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 5,00 | 6,00 | 7,00 | 8,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ { | | | | | | | | |
| | eben | 1,00 | 1,75 | 2,13 | { 2,09 | 1,56 | 0,51 | negativ | |
| | räuml. | 1,00 | 1,75 | 2,13 | { 2,16 | — | 1,00 | | |
| 3 | Φ_m | 1,50 | 3,00 | 4,50 | 6,00 | 7,50 | 9,00 | 10,50 | 12,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ { | | | | | | | | |
| | eben | 1,50 | 2,75 | 3,63 | { 4,09 | 4,06 | 3,51 | 2,46 | 0,9 |
| | räuml. | 1,50 | 2,75 | 3,63 | { 4,16 | — | 4,00 | — | 2,12 |
| 4 | Φ_m | 2,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 | 12,00 | 14,00 | 16,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ { | | | | | | | | |
| | eben | 2,00 | 3,75 | 5,13 | { 6,09 | 6,56 | 6,51 | 3,96 | 4,9 |
| | räuml. | 2,00 | 3,75 | 5,13 | { 6,16 | — | 7,00 | — | 6,12 |
| 5 | Φ_m | 2,50 | 5,00 | 7,50 | 10,00 | 12,50 | 15,00 | 17,50 | 20,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ { | | | | | | | | |
| | eben | 2,50 | 4,75 | 6,63 | { 8,09 | 9,06 | 9,51 | 9,46 | 8,9 |
| | räuml. | 2,50 | 4,75 | 6,63 | { 8,16 | — | 10,00 | — | 10,12 |

Kurvenzug als Funktion der Zahl n der angelagerten Atome angegeben. Dabei ist jeweils der Wert, bei dem so viel einwertige Atome angelagert sind als der Kernladung entspricht,

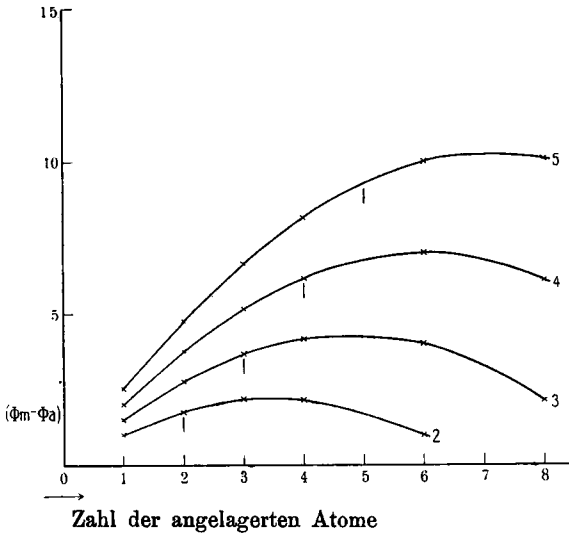
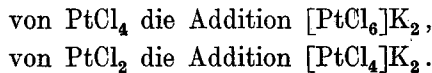


Fig. 5.

indem also das System neutral ist oder ein „valenzchemisch gesättigtes“ Molekül vorstellt, durch einen vertikalen Strich unter dem Punkt herausgehoben.

In jedem dieser Fälle können noch fremde einwertige Atome mit Energiegewinn angelagert werden — dem Vorgang entsprechend, den wir in § 31 als maßgebend für die Bildung komplexer Ionen ansahen. Da der Punkt, von dem an die Kurve wieder sinkt, bei um so höheren Werten von n liegt, je höher die Kernladung m ist, erscheint die Grenzzahl, bis zu der der Komplexkern spontan anlagert, abhängig von seiner Wertigkeit.

In der Tat liegt nun ausgezeichnet durchgearbeitetes Material vor, an dem sich solche Abhängigkeit zeigt, vierwertiges Platin lagert *sechs*, zweiwertiges Platin nur *vier* Chloratome insgesamt an; man hat:



Es ist völlig sichergestellt, daß der Wert 4 für Pt^{II}, die „ionogene Nebenvalenzzahl“ des zweiwertigen Platins, funktionell den Sinn einer Sättigung seines Bindevormögens hat. Die Begrenztheit des Anlagerungsvermögens ist demnach nicht völlig aus rein räumlichen Rücksichten zu begründen. Äußert ein und dasselbe Atom in verschiedener Wertigkeit verschiedene Koordinationszahlen für Anlagerung derselben Atomart, so kann das nicht darauf geschoben werden, daß das eine Mal eine höhere Anzahl der angelagerten Atome unmittelbar am anlagernden Platz findet als das andere Mal, wenn man nicht ad hoc tiefgreifende Änderungen des Atomvolums mit der Wertigkeit annehmen will.

Die Zahlenwerte für n , von denen an die Kurve wieder sinkt, entsprechen hier den beobachteten Komplexen: für einen vierwertigen Kern sinkt die Kurve von $n = 6$ an (dem Anlagerungsanion PtCl₆⁻⁻ entsprechend), für einen zweiwertigen von $n = 4$ an (entsprechend dem Anion PtCl₄⁻⁻).

66. Bei Anlagerung *zweiwertiger* Atome ist

Φ_m für dieselben Kernladungen m und Anzahlen n angelagerter Atome jeweils das Doppelte,

Φ_a für dieselben Zahlen n jeweils das Vierfache wie bei der Anlagerung einwertiger.

Dieselbe Berechnungsweise ergibt die nachfolgende Tabelle, deren Inhalt in Fig. 6 graphisch wiedergegeben ist.

Wie die Zahlen der ersten Tabelle auf die Anionen der Doppelhalogenide, so sind diese auf die Anionen der Sauerstoffsalze und -säuren zu beziehen.

Wegen der Zweiwertigkeit des Sauerstoffs können unter diesen Formen RO _{n} nur solche neutral sein, in denen die Kernladung in ein Vielfaches von 2 (nämlich $m = 2n$) ist. Diese Formen sind wiederum ausgezeichnet. Aus dem Kurvenverlauf ist zu sehen, daß diesen „valenzchemisch gesättigten“ Systemen die Fähigkeit, noch weitere O⁻⁻-Ionen zu addieren, zuzuschreiben ist, — die so entstehenden als Ganzes negativen Formen haben den Anionen von Sauerstoffsäuren zu entsprechen.

| (m) | n: → | Atome | | | | | | | |
|-----|-----------------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 2 | Φ_a : → eben räuml. | } 0 | 1,0 | 3,47 | { 7,66 | 13,76 | 21,93 | 32,13 | 44,3 |
| | { 7,35 | | | | — | 20,00 | — | 39,5 | |
| 2 | Φ_m | } 2,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 | 12,00 | 14,00 | 16,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 3 | Φ_m | } 3,00 | 6,00 | 9,00 | 12,00 | 15,00 | 18,00 | 21,00 | 24,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 4 | Φ_m | } 4,00 | 8,00 | 12,00 | 16,00 | 20,00 | 24,00 | 28,00 | 32,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 5 | Φ_m | } 5,00 | 10,00 | 15,00 | 20,00 | 25,00 | 30,00 | 35,00 | 40,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 6 | Φ_m | } 6,00 | 12,00 | 18,00 | 24,00 | 30,00 | 36,00 | 42,00 | 48,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 7 | Φ_m | } 7,00 | 14,00 | 21,00 | 28,00 | 35,00 | 42,00 | 49,00 | 56,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |
| 8 | Φ_m | } 8,00 | 16,00 | 24,00 | 32,00 | 40,00 | 48,00 | 56,00 | 64,00 |
| | $\Phi_m - \Phi_a$ e. r. | | | | | | | | |

67. So hat als Beispiel einer Form, in der ein sechswertig positives Atom durch drei Sauerstoffe neutralisiert wird, SO_3 zu gelten. Der starke Anstieg des Kurvenzuges „6“ von dem gekennzeichneten Punkt der Abszisse 3 zum Punkt der Abszisse 4 sagt aus, daß die Form mit vier Sauerstoffen noch mit Energiegewinn gebildet wird. SO_3 bildet, in Wasser gebracht, spontan Schwefelsäure, in der es im Komplex SO_4^{--} anwesend ist. SO_4^{--} ist als freies Anion völlig existenzfähig, ohne, soweit bekannt ist, eine Tendenz zur Rückbildung zu SO_3 zu zeigen. Nach der Energie, mit der der entgegengesetzte Prozeß abläuft, muß diese Tendenz vielmehr verschwindend sein. — Der Kurvenzug „5“ zeigt, daß auch ein fünfwertiger

Kern schon imstande ist, vier Sauerstoffe anzulagern (PO_4^{---}), und „4“ sagt Analoges sogar schon über vierwertige Kerne

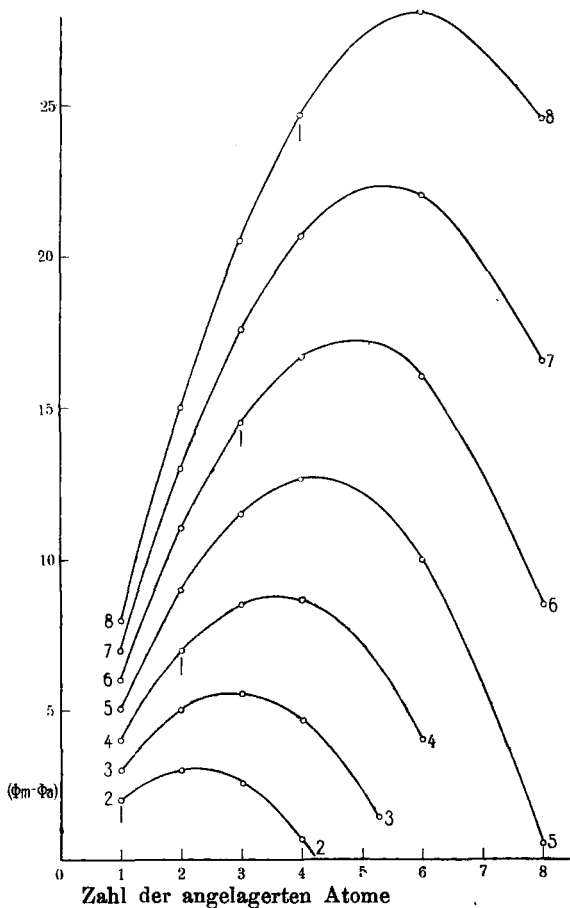


Fig. 6.

aus, womit die Existenzfähigkeit des Kernes der Orthokieselsäure als freies Ion SiO_4^{---} behauptet wird. Für dreifache Ladung hingegen liegt der Wert, der der Anlagerung von vier Atomen entspräche, schon jenseits des Maximums. Man beobachtet entsprechend als höchste salzbildende Form $\text{Al}(\text{OH})_3$, der als Anion höchster Dissoziationsstufe eine Form AlO_3^{---} entspricht. Endlich wird einer Kernladung zwei die Anlagerung zweier Sauerstoffe als höchste Stufe zugeordnet;

hierher wäre das Anion der Beryllate BeO_2^{--} zu rechnen. Geht man auf der anderen Seite zu siebenfacher Kernladung über, so fordert die Berechnung, daß hier Formen RO_6^{-----} existenzfähig sein sollen. Ein dementsprechendes anionisches Radikal ist in der Überjodsäure der Form $[\text{JO}_6]\text{H}_5$ anzunehmen. Dieser Fall hat wegen der Ungewöhnlichkeit dieser Zahl der meistverbreiteten Form RO_4 gegenüber stets besonderes Interesse erregt und ist entsprechend sorgfältig sichergestellt worden.

In allen diesen Fällen sind die Anionen, die durch vollständiges Wegnehmen aller Wasserstoffe gebildet werden, der Berechnung nach existenzfähig. Stellt man tabellarisch die am besten gesicherten säurebildenden Formen zusammen:

| Wertigkeit des Kernes (<i>m</i>) | Funktion in maximaler Hauptvalenz | | | | | |
|--|-----------------------------------|----------------------------|---|-------------------------------|---|---------------------------|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Grenzwert für <i>n</i> (Berechnung) | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 (5) | 6 (5) |
| | $[\text{BeO}_2]\text{R}_2$ | $[\text{BO}_3]\text{R}_3$ | $[\text{CO}_3]\text{R}_2$ | $[\text{NO}_3]\text{R}$ | | |
| | | $[\text{AlO}_3]\text{R}_3$ | $[\text{SiO}_4]\text{H}_4^1)$ | $[\text{PO}_4]\text{R}_3$ | $[\text{SO}_4]\text{R}_2$ | $[\text{ClO}_4]\text{R}$ |
| | | | $[\text{TiO}_4]\text{H}_4$ | $[\text{AsO}_4]\text{R}_3$ | $[\text{SeO}_4]\text{R}_2$ | — |
| | | | aber nur: $[\text{SbO}_4]\text{R}_3$ | | $[\text{TeO}_6]\text{R}_6^2)$ | $[\text{JO}_6]\text{R}_5$ |
| | | | $[\text{TiO}_3]\text{K}_2$ | | | |
| | | | | $[\text{VO}_4]\text{R}_3$ | $\left\{ \begin{array}{l} [\text{CrO}_4]\text{R}_2 \\ [\text{CrO}_5]\text{R}_4^3) \end{array} \right\}$ | $[\text{MnO}_4]\text{H}$ |
| | | | | $[\text{NbO}_4]\text{R}_3^3)$ | | |
| | | | | $[\text{TaO}_4]\text{R}_3^3)$ | $[\text{WO}_4]\text{R}_2$ | |

so zeigt sich, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle die sauerstoffreichsten Formen gebildet werden, die nach unserer Rechnung noch als freie Anionen bestehen können. Diese Fälle sind in der Tabelle eingerahmt.

68. Die Berechnung hielt sich völlig an die Fälle räumlich regelmäßigen Aufbaues, wie sie für die Anlagerung gleichwertiger Atome in erster Linie anzunehmen war; behandelt also die Zahlen 2, 3, 4, 6, 8. Dabei kann man sich auf die

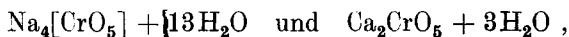
1) Höchste Salzform praktisch (von Olivin u. dgl. abgesehen): $[\text{SiO}_3]\text{R}_2$.

2) Vgl. A. Werner, Neuere Anschauungen, 3. Aufl. p. 120.

3) Vgl. l. c. p. 119.

Tatsache stützen, daß Abweichungen von diesen Zahlen, die regelmäßige Anordnung erlauben, nur äußerst selten beobachtet werden, — wie besonders aus der nahezu universellen Herrschaft der Typen RA_4 und RA_6 im Gebiet der Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen zu ersehen ist.

Es ist nun von Interesse, hier die VI. Gruppe zu betrachten, für die die Berechnung der regelmäßigen Anordnung von vier Atomen den höchsten, die von sechs Atomen einen etwas niedrigeren Wert ergibt, während eine graphische Interpolation der Funktion Φ_n das Maximum einer regelmäßigen Anordnung von fünf Atomen zuschreiben würde, die nicht möglich ist. Diesen Zahlen ganz entsprechend, beherrscht der Typus $H_2[RO_4]$ die Gruppe fast vollständig; daneben findet sich ein Fall mit *sechs* Atomen, $Ag_6[TeO_6]$ und andere Salze der Säure $H_6[TeO_6]$, und ein Fall mit *fünf* Atomen, einer Säure $H_4[CrO_5]$ zuzuschreiben. Für den letzten Fall legt die ungerade Anzahl der Kristallwassermoleküle der beiden beobachteten Salze:



die es unmöglich macht, das Kristallwasser gleichförmig auf die Kationen verteilt zu denken, den Gedanken nahe, ein H_2O -Molekül möge, wie bei den Sulfaten mit sieben und fünf Wassermolekülen, in der Tat mit dem Anion verbunden sein, so daß man hier zweifach saure Salze einer Säure $H_6[CrO_6]$ vor sich hätte, wie die sogenannten normalen Tellurate, z. B. $Na_2TeO_4 + 2H_2O$, als vierfach saure Salze der Orthotellursäure H_6TeO_6 zu gelten haben. Die letztere Form H_6RO_6 , unter die eventuell der soeben besprochene singuläre Fall zu subsumieren wäre, geht als einzige über die Grenze hinaus, die die Rücksicht auf die Ladungen allein der Stabilität des Anions setzt. Ein System aus Kugeln von gleichem Radius, in deren Mittelpunkten Ladungen angebracht sind, wie sie dem Anion sechster Dissoziationsstufe $[TeO_6]^{--}$ entsprechen, muß nach der Rechnung unter Energieabgabe in das System übergehen, das das Anion $[TeO_4]^{--}$ wiedergibt. Es ist also von Interesse, ob die erstere Form in nachweisbarer Menge in wässriger Lösung vorkommt. Bis jetzt ist, soviel ich finde, nur die zweite Form, die zweite Stufe: $[TeO_6H_4]^{--}$ oder $[TeO_4(H_2O)_2]^{--}$ beobachtet.

69. Auf der anderen Seite bleiben einige Formen hinter der Zahl zurück, die nach der Rechnung für das Anion allein maximal möglich sein sollte. Außer den Gliedern der vierten Gruppe, bei denen nach der Rechnung in dieser einfachsten Form dem vierwertigen Atom die Anlagerung eines vierten Sauerstoffs nur noch mit knappem Energiegewinn möglich ist und die in der Salzbildung tatsächlich nur bis zur Form mit drei Atomen gehen, gilt dies mit voller Entschiedenheit für einige Atome im Anfang der Vertikalreihen. So gibt von den beiden *siebenwertig* fungierenden Halogeniden nur Jod, nicht Chlor, den Komplex mit sechs Sauerstoffen, ebenso wenig zeigt ihn das siebenwertige Mangan. Von den *fünf*-wertigen bildet Phosphor die Orthosäure mit den vier Sauerstoffen, ebenso die höheren Analogen Arsen und Antimon, während das niedrigere Analogon, Stickstoff, nur drei Sauerstoffe im Anion festzuhalten vermag. In der ganzen Gruppe spielen Metasäuren mit drei Sauerstoffen eine wichtige Rolle. Ob in der Reihe der *vierwertigen* die Form mit vier Sauerstoffen, die noch gerade möglich sein sollte, je wirklich als freies Anion gebildet wird, wird man nach der Tendenz zur Bildung von Metasäuren, die sich schon bei den höheren Gliedern (z. B. Sn) zeigt, bezweifeln; während sich bei der Kieselsäure, deren Verhalten so undefiniert ist, daß zu folgern ist, sie besitze „zum Unterschied von *allen anderen keine bestimmte Basizität*“¹⁾, nichts ausmachen läßt, zeigt das niedrigste Glied, C, wieder ein Anion mit nur *drei* Sauerstoffen. Bei den dreiwertigen macht sich ebenfalls der Wechsel zwischen Ortho-, die drei, und Metaformen, die zwei Sauerstoffe enthalten, praktisch sehr bemerkbar.

Vergleicht man etwa die beiden Halogenide, so könnte die Meinung auftauchen, daß nur das positivere der beiden imstande sei, die Konsequenz einer Auffassung völlig zu erfüllen, die die Halogenatome — die die negativsten Glieder der Perioden sind — hier einfach als positive Kugeln ansehe, während das negativere Chlor sich dem noch nicht so weit füge. Dem steht aber entgegen, daß in derselben Reihe das Mangan, von dem dann konsequenterweise eine Form mit sechs Atomen zu verlangen ist, nur vier anlagert. Die Begründung dieses Zurückbleibens wird demnach ein spezielleres

1) H. Grossmann: Silicium in Abeggs Handbuch III, 2. p. 332.

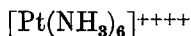
Eingehen erfordern. Am nächsten liegt es hier etwa, für das Mn einen Zusammenhang mit dem Atomvolum zu vermuten, wie er für die geringere Koordinationszahl der Atome am Reihenanfang schon geläufig ist.

b) Systeme mit mehr als zwei Atomarten.

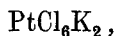
70. Die bisher betrachteten komplexen Anionen sind die einfachsten aller Anlagerungssysteme. Die Untersuchung des Einflusses, den die aus der Rücksicht auf die Ladungen hervorgehenden Stabilitätsbedingungen auf die Größe der Koordinationszahl haben müssen, wird sofort weit verwickelter, sobald mehr als zwei Atomarten im System vorhanden sind, — sobald also etwa nicht nur einfache O^{--} -Atome, sondern ganze Moleküle OH_2 mit Hilfe des O^{--} angelagert werden. Gerade in dem wichtigen Fall der Mischtypen (speziell mit H_2O und NH_3) steht hier für die Anordnung im einzelnen eine Anzahl von Möglichkeiten offen. Da zwischen ihnen nur durch Zusatzannahmen zu entscheiden ist, beschränken wir uns auf qualitative Betrachtung und geben nur für den einfachsten Fall von Molekülen mit drei Atomarten, den homogenen Typus der Hydroxyde, in denen an jedem am Zentralatom angelagerten Atom höchstens *ein* weiteres hängt, Zahlenresultate, die sich auf die Trennungsarbeiten, die den basischen oder sauren Charakter bestimmen, beziehen.

Die tiefgehende praktische Bedeutung der Koordinationszahl, wie sie sich in Hrn. Werners Resultaten äußert, rührt mit daher, daß sie nicht nur die Anlagerung einzelner Atome (wie etwa Cl in den Platinchloridadditionsprodukten), sondern auch die von Gruppen, wie NH_3 , beherrscht. Sie wird erst dann theoretisch erschöpft sein, wenn es gelingt, diese Gleichheit scharf abzuleiten.

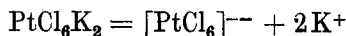
Man übersieht nun sofort, daß ein Komplex PtN_6 , wie er entstehen würde, wenn vom Kation des Hexamminplatinchlorids:



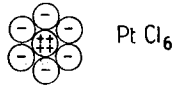
die positiven Wasserstoffe ebenso abgespalten würden wie vom Molekül



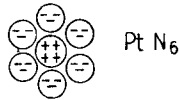
die beiden positiven Kaliumatome:



nach unserer Auffassung vollständig unmöglich sein würden. Die Addition von sechs *einfach* negativen Atomen an das vierfach positive Platin ist möglich:



bei Anlagerung von sechs dreifach negativen hingegen:



würde die Abstoßung der äußeren Atome das System sofort auseinanderfliegen lassen, — wie man leicht überrechnet, werden für vierfachen Kern dann schon die *Kräfte* abstoßende.

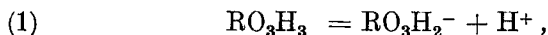
In der Tat werden solche Komplexe, die einer ungeheuer starken Ionenladung (14 Einheiten) entsprechen würden, niemals beobachtet; vielmehr ist es für diese Einlagerungsprodukte charakteristisch, daß stets nur ganze NH_3 -Gruppen angelagert werden, deren H-Atome sich zumeist¹⁾ überhaupt nicht als Ionen ablösen. Die Abstoßung, die ein N^{---} von einem der anderen erfährt, muß dann von den in dessen unmittelbarer Nähe befindlichen drei H^+ nahezu kompensiert werden (es wirkt NH_3 statt N^{---}), so daß die Kräfte in der Größe bleiben mögen, wie sie etwa einfache Ladungen aufeinander ausüben und der Zusammenhalt solcher Systeme keinen Widerspruch findet.

71. Wir haben diesen sehr extremen Fall gewählt, um daran eine Konsequenz der Stabilitätsbedingungen zu verdeutlichen, die offenbar allgemeinere Bedeutung hat. Da genau analoge Überlegungen für die Addition von Wasser gelten, muß mit der Existenz von Wasseradditionsprodukten gerechnet werden, die als Ganzes stabil sind, deren Anion höchster Stufe, dem sämtliche Wasserstoffe genommen sind, aber instabil ist. Die Konsequenz nach außen hin muß sich so darstellen, als könnten die Wasserstoffe „nur zum Teil als

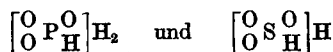
1) Wir haben die Möglichkeit von Zwischenformen zwischen Ammin- und Amidosalzen ebenso offen zu halten, wie die Existenz von zwischen Aquo- und Hydroxosalzen liegenden schon nachgewiesen ist (57).

Säurewasserstoffe fungieren“, und ein solches Verhalten wird bekanntlich öfter beobachtet.¹⁾

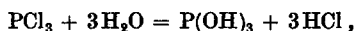
Das Verhalten der phosphorigen Säure etwa wird eine Form zeigen, in der das Zentralatom (R) nicht imstande ist, drei doppelt negative an sich festzuhalten, solange diese allein sind, aber ein System, indem wenigstens eines von diesen durch die Anlagerung eines einfach positiven in seiner Wirkung auf die anderen partiell neutralisiert ist, noch zusammenhalten kann. Es sind dann die folgenden Vorgänge zu erwarten. Die Zerlegungen



1) Man pflegte für dies Verhalten bisher die Annahme zu machen, daß die verschiedenen Wasserstoffe in verschiedener Rolle gebunden seien. So schlägt Hr. Werner für die phosphorige und schweflige Säure die Konstitutionen



vor, um auszudrücken, daß im ersten Fall von drei Wasserstoffen nur zwei „ionogenen Charakter“ haben, im zweiten Fall von zwei Wasserstoffen nur einer. Diese Formulierung hat das Einleuchtende, daß dieselbe Koordinationszahl 4, die sich in der Begrenzung der Anlagerung von Sauerstoffen äußert, auch über die säurebildende Funktion der Wasserstoffe zu entscheiden scheint; sie hat den Nachteil, daß der entschieden positive Wasserstoff ebenso wie die entschieden negativen Sauerstoffe am Kernatom direkt angelagert, gedacht wird. erinnert man sich an die klassische Darstellung der phosphorigen Säure durch die Hydrolyse des Halogenids:

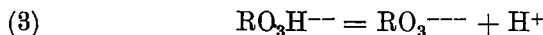


so ist ohne Zweifel die Schreibart, die negativ einwertige Hydroxyle an die Stelle der negativ einwertigen Halogene setzt:



und dem Phosphor die positive Funktion läßt, die naheliegendere, da sie nur eine Umschiebung polar gleichbleibender Komponenten vornimmt. Auch innerhalb von Hrn. Werners Material bildet seine Darstellung dieser Fälle, in der ein positives Atom unmittelbar mit einem positiven verbunden wird, eine Ausnahme; stets zeigen sich sonst in den konstitutiv klar gelegten einfachen Typen Atome entgegengesetzter Funktion direkt verbunden. Es wird darum gerechtfertigt sein zu versuchen, bei derartiger polar entschiedener Formulierung auch hier zu bleiben.

die beiden ersten Dissoziationsstufen, können stattfinden. Entsprechende Anionen werden gebildet, in denen die Stellen der beiden ersten Wasserstoffe frei sind und im gewöhnlichen Austausch mit anderen positiven Atomen besetzt werden können. Die nächste Stufe hingegen:



muß, weil die drei Sauerstoffe nicht mehr zusammenhalten, sofort zu:

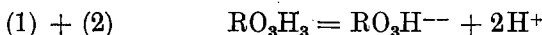


Anlaß geben, was zusammen mit



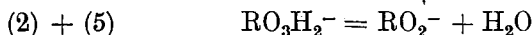
wiedergegeben werden kann. Von den drei Wasserstoffen können also nur zwei als „Säurewasserstoffe“ gelten.

Ist die Häufigkeit des Vorganges (5) zu vernachlässigen, so zeigt der Körper praktisch rein die den Vorgängen (1) und (2) entsprechende Funktion einer zweibasischen Säure:

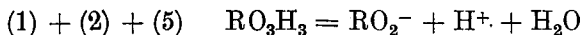


wie es eben die phosphorige Säure zu tun scheint.

Ist hingegen der Kern elektrostatisch um so viel schwächer, als eben angenommen, daß schon die Form mit einem Hydroxyl $\text{RO}_2(\text{OH})$ leicht zerfällt (Vorgang [5] spontan auf [2] folgend), so ist überhaupt nur der erste Wasserstoff eigentlich säurefähig; (2) und (5) können zu



zusammengefaßt und der ganze Vorgang:



als die Dissoziation des Hydrats einer Metasäure $\text{RO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ aufgefaßt werden. Vorgänge, die so aufgefaßt werden, spielen, wie wir oben schon berührten, eben im Gebiet der schwächeren Kerne, besonders an der Grenze zum basischen Verhalten ([5] ist schon basische Funktion, [2] + [5] kann als Selbstneutralisierung gelten) eine Rolle.

Der Übergang zwischen diesem Fall und dem vorhergehenden ist der Sache nach ein kontinuierlicher; je höher die relative Häufigkeit des Prozesses (5) oder je leichter zerstörbar die Form $\text{RO}_2(\text{OH})$ ist, desto schwächer wird die

Säure $[\text{RO}_2(\text{OH})]_2\text{H}_2$ in der zweiten Dissoziationsstufe, bis schließlich von einer selbständigen Ablösung des zweiten H^+ ganz abgesehen werden kann, da es praktisch zusammen, mit OH^- als H_2O sich ablöst und die angeführte geläufige Auffassung als Hydrat $[\text{RO}_2(\text{OH}_2)]\text{H}$ oder $[\text{RO}_2\text{H}] + \text{H}_2\text{O}$ eintreten kann. Einerlei also, ob man die eine Wassergruppe ausmachenden Atome in das Anion eingefügt ($[\text{RO}(\text{OH})_2]^-$) denkt oder nicht, kann dies Anion eines Hydroxyds, das drei Wasserstoffe besitzt, nicht höher als einwertig sein, sobald die angenommenen Stabilitätsverhältnisse gelten.

Der (2) und (5) zusammenfassende Vorgang



zeichnet sich vor dem (3) und (4) zusammenfassenden (5):



praktisch dadurch aus, daß das Produkt H_2O neutral ist und ungestört für sich auftreten kann. An dieser Möglichkeit hängt die geläufige Auffassung, in der man die Unfähigkeit einiger Wasserstoffe zur Säurefunktion durch die Annahme zu erklären versucht, sie seien in Form von hydratisierenden Wassermolekülen anwesend. Hierher gehört das Verhältnis von Orthosäuren zu Metasäuren, von Salzen der Metasäuren zu sauren Salzen der Orthosäuren. Die erwähnte Auffassung ist für mehr als zweibasische Säuren, in denen eine gerade Anzahl von Wasserstoffen nicht ionogen gebunden ist, brauchbar; sie macht aber notwendig, Fälle, in denen etwa nur ein Wasserstoff nicht ablösbar ist, wie in der phosphorigen Säure, anders zu behandeln — etwa Annahmen, wie die erwähnte Hrn. Werners, einzuführen. Demgegenüber ist in der hier gegebenen Auffassung die Ablösung ganzer Wassergruppen nur durch die *äußere* Bedingung, daß dies Produkt frei auftreten kann, ausgezeichnet — was sich naturgemäß in der Auslese der tatsächlich hervortretenden Prozesse stark bemerkbar machen muß. Sie bildet aber innerlich, in Hinsicht auf die Ablösungsbedingungen, einen Fall einer kontinuierlichen Reihe, in der sie gleichartig neben dem zuletzt erwähnten Fall steht.

Es würde hier zu weit führen, den Einfluß, den derartige Stabilitätsverhältnisse auf die Stärke höherer Ionisierungs-

stufen und die Begrenzung der Säurefunktion der Wasserstoffe ausüben müssen, eingehender zu besprechen, zumal das Material, etwa in Hinsicht auf die Hydratisierung von Anionen, zu bindenden Schlüssen noch nicht auszureichen scheint. Die Abstufung der Anlagerungsfähigkeit innerhalb der Reihen gleichwertiger Atome machen es außerdem zur Notwendigkeit, über die Berücksichtigung der Wertigkeit allein, auf die die wir uns hier beschränken wollen, hinauszugehen.

72. Hingegen ist es auch ohne weiteres Eingehen wichtig, an einer der oben für maximale Wertigkeiten gegebenen Tabelle analogen Zusammenstellung von Sauerstoffsäuren, in denen die Zentralatome nicht mit ihrer maximalen, sondern mit einer um zwei (bei Mn um eins) niedrigeren Wertigkeit (in ihrer zweiten Wertigkeitsstufe) funktionieren:

| Wertigkeit des Kernes (<i>m</i>) | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------------------------------|---|--|----------------------------|-----------------------------|---|
| Grenzwert für <i>n</i> (Berechnung) | 2 | 3 | 4 | 4 | 4 (5) |
| | | $\left\{ \begin{array}{l} [\text{PO}_3]\text{Na}_3 \\ \text{sonst stets:} \\ [\text{PO}_3\text{H}]\text{R}_2 \end{array} \right\}$ | $[\text{SO}_3]\text{R}_2$ | $[\text{ClO}_3]\text{R}$ | $[\text{MnO}_4]\text{R}_2$ $[\text{FeO}_4]\text{R}_2$ |
| | | $\left\{ \begin{array}{l} [\text{AsO}_3]\text{R}_3 \\ [\text{AsO}_2]\text{R} \end{array} \right\}$ | $[\text{SeO}_3]\text{R}_2$ | $[\text{BrO}_3]\text{R}$ | $[\text{RuO}_4]\text{R}_2$ $? [\text{RuO}_5]\text{H}_4? ^1)$ |
| | | $[\text{SbO}_2]\text{Na} + 3\text{H}_2\text{O}$ | $[\text{TeO}_3]\text{R}_2$ | $? [\text{JO}_3]\text{R} ?$ | $[\text{OsO}_4]\text{R}_2$ |

festzustellen, daß hier die Anlagerungsfähigkeit in der Mehrzahl der Fälle hinter der zurückbleibt, die Atome zeigen, die dieselben Wertigkeiten als maximale erreichen. Die Berechnung mit der wir das Verhalten der in maximaler Wertigkeit fungierenden Atome verglichen, sieht die Systeme als vollständig heteropolar an. Wir haben schon mehrmals berührt, daß die niederen Oxyde negativer Elemente als homöopolar zu gelten haben, während in den höchsten das oxydierte Atom am meisten als abgeschlossener positiver Komplex gegenüber den negativen Sauerstoffen, das Ganze also als heteropolar gelten darf. In den letzteren Fällen konnten wir die Komplexbildung mit der Rechnung in Beziehung setzen: so bildete

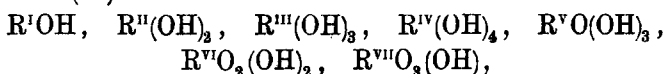
1) A. Werner, l. c. p. 120.

der fünfwertige Phosphor $[\text{PO}_4]\text{H}_3$. Fungiert hingegen das maximal *siebenwertige* Chlor fünfwertig, so bildet es nur $[\text{ClO}_3]\text{H}$; es weicht in zweiter Stufe bereits ab. Dasselbe gilt z. B. vom vierwertigen Schwefel, der durchaus nicht fähig scheint, den Komplex mit vier Sauerstoffen zu bilden, den das vierwertige Silicium usw. zu bilden imstande ist. Die Idealisierung als „positiv geladenes“ Atom scheint demnach wiederum für Atome negativen Charakters nur in der höchsten Stufe möglich. Hingegen bilden die Metalle Mn, Fe, Ru, Os, die von den niederen Stufen an positiv sind, auch dann, wenn sie in zweithöchster Stufe sechswertig sind, Komplexe mit vier (fünf) Sauerstoffen, wie sie die Atome bilden, für die die Sechswertigkeit die maximale ist.

c) Basische und saure Funktion der Hydroxyde.

73. Die Energiewerte sind für Systeme von den folgenden Eigenschaften berechnet: die Kugeln, die die Atome vertreten, sind, bis auf die den Wasserstoff repräsentierenden, vom selben Radius, der = 1 gesetzt ist; der Radius der Wasserstoffatome ist demgegenüber als verschwindend klein angesetzt, jedes Wasserstoffatom also durch einen einfach positiven Punkt repräsentiert, dessen Abstand vom Mittelpunkt eines anlagernden negativen lediglich durch dessen Radius bestimmt wird. Die Elementarladung ist ebenfalls = 1 gesetzt, — das Maß der Energien ist also dasselbe wie im Abschnitt a. Die Wasserstoffe sind sämtlich in Hydroxylen verteilt und an den Sauerstoffen diametral gegenüber deren Berührungspunkt mit dem zentralen positiven Atom angelagert.

Es sind diejenigen Systeme untersucht, die der normalen Reihe der maximalen Hydroxyde entsprechen, wie wir sie schon in (44) behandelten:



speziell ist also die Zahl von *vier* Sauerstoffen, die wir im vorigen Abschnitt behandelten, auch für die VII. Reihe beibehalten, der Überchlorsäure und Übermangansäure entsprechend.

Es sind jeweils die Ablösungsarbeiten für eine OH^- -Gruppe und für einen Wasserstoff berechnet. Im ersten Fall ist die ziemlich beträchtliche Umordnung, die durch den Austritt in

dem zurückbleibenden System veranlaßt wird, in die Berechnung aufgenommen, — die weitaus kleinere und für die Energien unbedeutendere, die im zweiten Fall eintreten kann, ist vernachlässigt worden. So wird — die Werte sind in der Tabelle angegeben — etwa für das System $R^{IV}(OH)_4$, wenn die OH-Gruppen gleichberechtigt die Ecken eines Tetraeders einnehmen, die potentielle Energie zu 15,91 Einheiten, für das System $R^{IV}(OH)_3^+$, nachdem sich die drei übrigen OH-Gruppen wieder ins Gleichgewicht gesetzt haben, zu 12,75 Einheiten gefunden. Da nun die abgelöste $(OH)^-$ -Gruppe noch die potentielle Energie

$$2,00 \left(\text{nämlich } \frac{e_1 \cdot e_2}{r} = \frac{2 \cdot 1}{1} \right)$$

enthält, ist in der Tat, um das System $R^{IV}(OH)_4$ in $R^{IV}(OH)_3 + (OH)^-$ umzuordnen, die Energie $15,91 - (12,75 + 2,00) = 1,16$ Einheiten zu leisten. So finden sich die Werte:

| Vertikalreihe System | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|--|-----------|----------------|-----------------|----------------|--------------|-------------------|--------------------|
| | $R^I(OH)$ | $R^{II}(OH)_2$ | $R^{III}(OH)_3$ | $R^{IV}(OH)_4$ | $R^VO(OH)_5$ | $R^{VI}O_2(OH)_6$ | $R^{VII}O_3(OH)_7$ |
| Gesamtsystem . . | +2,67 | 6,30 | 10,70 | 15,91 | 17,40 | 19,36 | 21,78 |
| Dasselbe ohne ein OH ⁻ | 0,00 | 3,33 | 7,63 | 12,75 | 13,85 | 15,45 | 17,53 |
| Getrennte Systeme | 2,00 | 5,33 | 9,63 | 14,75 | 15,85 | 17,45 | 19,53 |
| Abtrennung d. OH ⁻ | 0,67 | 0,97 | 1,07 | 1,16 | 1,55 | 1,91 | 2,25 |

für die OH⁻-Abtrennung und durch einfache Potentialberechnung ohne Umordnungen die Werte:

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 1,67 | 1,56 | 1,53 | 1,52 | 1,39 | 1,26 | 1,13 |

für die H⁺-Abtrennung.

Beide sind in der Fig. 7 graphisch gegeben. Da die chemisch gegebenen Formen verschiedenen allgemeinen Typen angehören — die für die Wertigkeiten $m = 1$ bis $m = 4$ besitzen die allgemeine Form $R^m(OH)_m$, die für die Wertigkeiten $m = 4$ bis $m = 7$ die Form $R^mO_{(m-4)}(OH)_{(8-m)}^-$, bestehen auch die Kurven, die die Abhängigkeit der H⁺- und der OH⁻-Ablösungsarbeit von m darstellen, aus zwei verschiedenen Zweigen.

Für die in 44—46 besprochenen Fragen der basischen oder sauren Reaktion ist maßgebend, daß die Arbeit zur Ablösung eines OH mit wachsender Wertigkeit stets wächst, die zur Ablösung eines H⁺ hingegen abnimmt. Zum Vergleich ist außerdem mit einer horizontalen Geraden der wichtige Ordinatenwert eingezeichnet, der der Trennung eines H₂O-Systems in OH⁻ + H⁺ entspricht:

$$\frac{2 \cdot 1}{1} - \frac{1 \cdot 1}{2} = 1,50.$$

Man übersieht nun an den scharfen Angaben, die man unter solch fest angenommenen Bedingungen erhält, deutlich die Änderungen des Charakters die in 44—46 allgemein und rein qualitativ abgeleitet wurden. Aus den Systemen mit fünf-, sechs- und siebenwertigem Kern, die den Säuren Phosphorsäure, Schwefelsäure, Überchlorsäure entsprechen, wird in H⁺ leichter abgelöst als ein OH⁻, und der Unterschied wird um so größer, die Säure um so stärker, je höher die Wertigkeit ist. Das Umgekehrte gilt am Periodenanfang: hier ist die Arbeit, ein OH⁻ zu entfernen, weit niedriger als die zur Freimachung eines H⁺ notwendige, und dies gilt um so entschiedener, die Basis ist um so stärker, je niedriger die Wertigkeit ist. Unter den speziellen hier durchgerechneten Annahmen erscheint der Umschlag zwischen basischem und saurem Verhalten zwischen Vier- und Fünfwertigkeit.

74. Es ist nochmals daran zu erinnern, wie wichtig die Annahme über den Radius des Wasserstoffions ist, die zugrunde gelegt wurde. An ihr hängt es, daß basische Funktion überhaupt auftritt. Ein Kaliumhydroxyd des Schemas:



in dem das H⁺-Ion von gleicher Größe wäre wie das K⁺-Ion, würde ebensoviel H⁺- und OK⁻- als K⁺- und OH⁻-Ionen liefern, es würde also, da [H⁺] = [OH⁻], neutral sein und

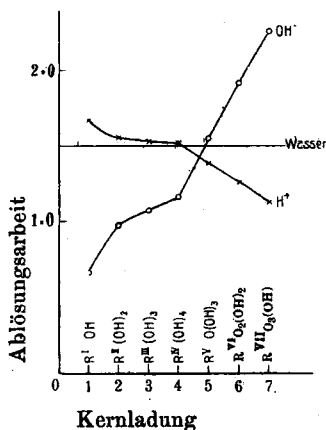


Fig. 7.

im Gleichgewicht ebensoviel K_2O - wie H_2O -Systeme auftreten lassen. Das Hydroxyd gleicher Art des zweiwertigen würde schon Säure sein und der Säurecharakter würde weiter bis zum Periodenende ansteigen. Der neutrale Punkt läge dann, für normalen Radius des H^+ -Ions, im Anfang der Reihe (Periode); für verschwindenden Radius des H^+ fanden wir ihn hinter dem vierten Gliede, — de facto liegt er dazwischen, indes ganz nahe am letzteren Punkt.

75. In der Tat wird freilich der Grad des basischen oder sauren Verhaltens von der Wertigkeit nicht vollständig bestimmt; die Oxyde verwandter Elemente tragen vielmehr mit wachsendem Atomgewicht immer entschiedenen basischen Charakter, so daß sich der neutrale Punkt vom Periodenanfang fort verschiebt. Die Eigenschaften der idealisierten Systeme der Rechnungen, die nur die Wertigkeit als bestimmende Größe kennen, stimmen beim vierwertigen etwa mit denen des Thoriumoxyds ThO_2 , das schon entschieden basisch ist ($Th(OH)_4$ bildet mit Alkalien keine Salze mehr), näher überein als mit den niedrigeren Gliedern, deren erstes, $Si(OH)_4$, entschieden Säure, wenn auch noch sehr undefinierten Verhaltens, ist.

Es geht daraus hervor, daß auch noch auf die Atomvolumina einzugehen wäre; ebenso würde der Gang des Atomvolumens in der Periode zu berücksichtigen sein. Es scheint aber zunächst nicht zweckmäßig, innerhalb so großer Vereinfachungen noch auf Einzelheiten einzugehen, da das Wesentliche, der Sinn der Charakteränderung im Zusammenhang mit der Wertigkeit der im Molekül vorhandenen Teile, schon klar herauskommt.

76. Die Ablösungsarbeiten für H^+ liegen im zweiten Teil der Kurve niedriger als der Wert der Wassertrennung; dies erläutert die in (45) besprochene Erleichterung der Abtrennung von H^+ durch Addition des Wassers an hochwertig positive Atome. Der Vergleich mit der Wassertrennung ist ferner wichtig für den Vergleich mit Hrn. Werners Theorie der Basen und Säuren, die das Primäre in der Bindung von Teilen des Wassers, nicht in der Abgabe eigener Bestandteile sieht. Die Körper, die wir als Basen anzusehen haben, können, wie aus dem Kurvenbild zu sehen, auch als solche definiert werden, in denen das H^+ fester sitzt als im Wassermolekül, die Säuren

als solche, in denen das OH^- fester sitzt als im Wasser. Eine eigentliche Diskussion von Hrn. Werners Auffassung würde die Betrachtung von Hydraten, also verwickelteren Systemen, erfordern, als wir hier zunächst rechnerisch behandeln wollen. Zudem laufen sich ja, wenn man die Ionen als hydratisiert ansieht, die ältere und die Wernersche Auffassung durchaus nicht zuwider, sondern führen in praxi ineinander über.

77. Mit den zuletzt angeführten Überlegungen haben wir die Eigenschaften der angenommenen einfachen Systeme so weit verfolgt, wie es zunächst für den Zweck des Vergleiches mit den Atomsystemen von Nutzen sein kann. Die Grundfrage war, ob innerhalb heteropolarer Atomsysteme die einzelnen Glieder überhaupt bis zu einem gewissen Grade als abgeschlossene Gebilde mit symmetrisch verteilten Ladungen behandelt werden dürfen. Es zeigte sich, daß bei solchem Verzicht auf alle speziellen Annahmen über Oberflächenstruktur und lokalisierte Kräfte allein die Rücksicht auf die Ladung (und in zweiter Linie auf den Radius) den Molekülmodellen Eigenschaften aufprägt, die in charakteristischen Zügen denen der darzustellenden Moleküle parallel laufen. Demnach darf solch einfaches Verfahren als ein aussichtsreicher Weg angesehen werden, sich einem sachgemäßen Bild vom Verhalten der Atome im Molekül zu nähern.

Wenn nun ein Eingehen auf die Einzelheiten der Elektronenanordnung für die großen Züge der heteropolaren Molekülbildung nicht unbedingt notwendig zu sein scheint, so wird damit u. a. auch die Antwort auf die spezielle Frage gewonnen, die diesen Abschnitt einleitete. Die aufgeladenen Einzelsysteme, die das heteropolare Molekül zusammensetzen, können mit einiger Annäherung als abgeschlossen angesehen werden; gegen die im I. Abschnitt nahe gelegte Folgerung, daß gerade die elektrochemisch aktivsten Elemente zur Ladungsaufnahme durch das Bestreben getrieben werden, die stabilen Systeme der Edelgase nachzuahmen, ist also von hier aus kein Einwand zu erheben. Vielmehr stimmt es mit den Anschauungen, die sich für die Konstitution symmetrischer abgeschlossener Systeme zunächst darbieten, überein, wenn sie gerade in den Fällen entschiedenster Polarität als ähnlich aufgebaut gelten dürfen, wie Atome, die von Natur träge, dem Ladungsaustausch abgeneigt sind.

III.

78. Die im Anfang gestellte Aufgabe, plausible Annahmen über die Lagerung der äußersten Elektronen im Atom zu ermitteln, haben wir in den beiden vorhergegangenen Abschnitten zunächst in sehr allgemeiner Weise angegriffen, indem wir zunächst untersuchten, wie weit man kommt, wenn man auf jede spezielle Anordnung verzichtet.

Im *ersten* Abschnitt wurden lediglich Aussagen über die *Anzahlen* der auszutauschenden Elektronen entwickelt und zusammengefaßt. Man sieht leicht, daß die vorgeschlagene einfache Anordnung dort in erster Linie den Zweck hat, das Auftreten der Zahlenbeziehungen durch eine Anschauung zu stützen, für die Fragen der Molekülbildung indes noch keinen wesentlichen Bestandteil ausmacht. Im *zweiten* Teil wurde auf diesen zahlenmäßigen Beziehungen weiter gebaut, über die Anordnung indes nur die — sozusagen negative — Aussage benutzt, daß ihre Einzelheiten zu vernachlässigen, die Atome und Ionen als völlig isotrope Gebilde zu behandeln seien. Es ergab sich das Resultat, daß die behandelten Grundzüge der Erscheinungen auf dem Gebiet der heteropolaren Verbindungen in keiner Weise zu Annahmen zwingen, die über das Zahlenmäßige hinausgehen — daß vermutlich erst eine wesentlich eingehendere Behandlung zu Aussagen über Einzelheiten in der Anordnung der Elektronen führen wird. Da die heteropolaren, wie in (15) ausgeführt, den ganz überwiegenden Teil der valenzchemisch definierten Verbindungen der Elemente bilden, schrumpfen die Ansprüche, die das chemische Verhalten an die Anordnung stellt, sehr zusammen. Dieser letzte Abschnitt, in dem nun versucht werden soll, mit Vorsicht die plausibelsten positiven Vorschläge zu skizzieren, kann also davon ausgehen, daß das Modell die angeführten zahlenmäßigen Eigenschaften aufweisen muß, im übrigen aber durchaus einfach und symmetrisch gebaut sein darf.

Wir werden demnach die im I. Abschnitt schon als einfachste vorgeschlagene Anordnung wieder aufnehmen und ihre Brauchbarkeit näher untersuchen, indem wir zeigen, wie sie sich zu einigen der wichtigeren Fragen verhält, zu denen sie in Beziehung zu setzen ist. Dabei werden wir die „Schalen“ nun völlig als Ringe nehmen — uns also dem Bohrschen

Modell annähern —, indes nach wie vor die Frage nach der Stabilität der vorgeschlagenen Gebilde zurückschieben, da wir zwingende Kriterien für die Stabilität, wie in (1) erwähnt, nicht kennen, vielmehr gerade in diesem Punkt auf neue Erfahrungen gefaßt sein müssen.

79. Wird die positive Ladung in einem kleinen Zentralkörper konzentriert gedacht, wie es nach den Resultaten Rutherfords über α -Strahlenstreuung unbedingt notwendig zu sein scheint, so wirken auf die Elektronen um so geringere elektrostatische Kräfte, die Arbeit, sie abzulösen, ist um so niedriger, je weiter sie außen liegen. Die Elektronen des äußersten Ringes sind dann nicht nur die zugänglichsten, sondern auch dem Arbeitsbetrag nach die ablösbarsten — sie bilden eine Gruppe, deren Mitglieder sämtlich weit leichter zu entfernen sind als alle anderen Elektronen des Atoms. Diese Auffassung der „Valenzelektronen“ hat besonders Bohr mit großer Deutlichkeit gegeben, — die Anordnung auf Ringen ist seiner Grundannahme eigentümlich und er hat die Verteilung auf die verschiedenen Ringe wenigstens qualitativ als Folge von Stabilitätsfragen zu fassen versucht. Die vorhergegangenen Überlegungen haben uns indes dazu geführt, im Anschluß an Abegg und Drude die Zahl der leicht ablösbaren Elektronen der positiven Valenzzahl gleich zu setzen. Demnach kommt man zu Zahlen im äußeren Ring, von denen wir im ersten Abschnitt gezeigt haben, welche einfache Deutung sie auch der negativen Valenzfunktion geben. Von Hrn. Bohrs Zahlenvorschlägen, in denen auch für negative (Wasserstoff-)Valenzen je ein äußeres Elektron angenommen wird, weichen wir damit ab.

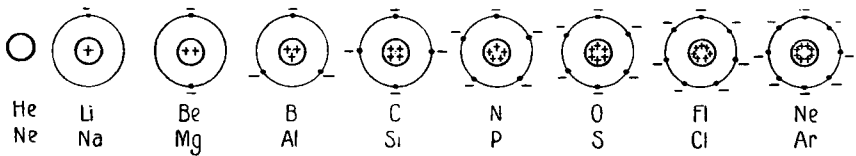
80. Nimmt man wegen der Kontinuität, mit der die K- und L-Frequenzen im System sich ändern, an, daß die Anordnung der inneren Elektronen nicht mehr periodischen Änderungen unterworfen ist, sondern sich ähnlich bleibt, so ergibt sich, daß die Konfigurationen der im System vorhergehenden Edelgase sich in jedem Atom als innere Ringe finden. Bedienen wir uns derselben Schreibweise, wie sie Hr. Bohr in dem betreffenden Schema verwendet, indem wir zunächst die Gesamtzahl der Elektronen im Atom, dann in Klammer nacheinander die Zahlen auf dem innersten, zweiten, . . . usw. bis äußersten Ring angeben, so ergibt die eben angeführte

Annahme für die im I. Teil ausführlich diskutierten Elemente H bis Mn das folgende Schema:

| | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| | H 1 (1) | | | | | | | |
| He 2 (2, 0) | Li 3 (2, <u>1</u>) | Be 4 (2, <u>2</u>) | B 5 (2, <u>3</u>) | C 6 (2, <u>4</u>) | N 7 (2, <u>5</u>) | O 8 (2, <u>6</u>) | Fl 9 (2, <u>7</u>) | Ne 10 (2, <u>8</u>) |
| Ne 10 (2, 8, 0) | Na 11 (2, 8, <u>1</u>) | Mg 12 (2, 8, <u>2</u>) | Al 13 (2, 8, <u>3</u>) | Si 14 (2, 8, <u>4</u>) | P 15 (2, 8, <u>5</u>) | S 16 (2, 8, <u>6</u>) | Cl 17 (2, 8, <u>7</u>) | Ar 18 (2, 8, <u>8</u>) |
| Ar 18 (2, 8, 8, 0) | K 19 (2, 8, 8, <u>1</u>) | Ca 20 (2, 8, 8, <u>2</u>) | Sc 21 (2, 8, 8, <u>3</u>) | Ti 22 (2, 8, 8, <u>4</u>) | V 23 (2, 8, 8, <u>5</u>) | Cs 24 (2, 8, 8, <u>6</u>) | Mn 25 (2, 8, 8, <u>7</u>) | |

Die die positive Valenz angehenden Zahlen des äußersten Ringes sind durch Unterstreichen hervorgehoben, um auf deren Fortschreiten und die Analogien aufmerksam zu machen. Dies Schema ist rein als dasjenige anzusehen, das vom chemischen Standpunkt her als das opportuniste gelten muß, — auf Stabilität oder die Tatsache, daß das angegebene He, wenigstens wenn man es quantenhaft dimensioniert, sich bis jetzt weder der Berechnung der Ablösungsspannung¹⁾ noch der der Dispersion fügt²⁾ —, ist keinerlei Rücksicht genommen.

81. Man kann eine kleine Periode von Edelgas zu Edelgas also so schematisieren:



mit derselben Annäherung, mit der alle innerhalb des äußersten Ringes gelegenen Elektronen im Kern vereinigt gedacht werden dürfen, sind die verschiedenen Elemente, die in verschiedenen Perioden gleiche Stellungen einnehmen, analog. Man sieht, wie die „effektive“ Kernladung durchgehend wächst; entsprechend werden die Elektronen von Glied zu Glied fester

1) Vgl. darüber indes eine Vermutung Hrn. Bohrs: Phil. Mag. Sept. 1915.

2) P. Debye, Ber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. 1915; A. Sommerfeld, Elster und Geitel-Festschrift 1915, p. 578.

gebunden, der positive Charakter tritt mehr und mehr zurück. Gleichzeitig wird von Glied zu Glied mehr Energie gewonnen, falls fremde Elektronen eingelagert werden, der negative Charakter steigt¹⁾ und zeigt sich in den letzten Gliedern, wo er wegen der räumlichen Rücksichten in definierten Valenzzahlen sich äußert, am entschiedensten. Die Tatsache, daß in den ersten Gliedern einer Periode nie mehr als die seit dem letzten Edelgas angelagerten Elektronen sich ablösen, erscheint als konsequente Fortsetzung des vorhergehenden Periodenendes, in dem bis zum Edelgas hin die Elektronen fester und fester gebunden erscheinen.

82. Das Edelgas selbst erscheint als Fortsetzung der Reihe, indem die Festigkeit der Elektronen nun so hoch gestiegen ist, daß sie ihm im chemischen Austausch nicht mehr entrissen werden können. Für die Aufklärung der Frage, warum diese Formen die stabilsten sind und die Grenze des Elektronengehaltes eines Ringes repräsentieren, ist natürlich der Grad ihrer Analogie mit den übrigen von höchster Wichtigkeit. Hr. Bohr hat schon darauf hingewiesen, daß in analogen Elementen (solchen gleicher „effektiver Kernladung“) die äußeren Elektronen um so leichter ablösbar sein müssen, je höher die Zahl der auf inneren Ringen vorhandenen Elektronen ist, und hat damit in Zusammenhang gebracht, daß der elektropositive Charakter analoger Elemente von Periode zu Periode mit wachsendem Atomgewicht steigt. In diesem Punkt scheinen die Edelgase den anderen Elementen analog zu sein, denn die Ablösungsarbeiten sind:

1) Zunächst, in den ersten Gliedern, die im neutralen Zustand wenig äußere Elektronen besitzen, muß dies zur Folge haben, daß von Stufe zu Stufe mehr fremde Elektronen angelagert werden können: die Wasserstoffvalenz steigt im Periodenanfang. Indes entbehren die Bedingungen, da sie nicht auf räumlicher Begrenzung beruhen, ganz der Schärfe, die sich am Periodenende zeigt, und so ergibt sich die undefiniertheit, die diese homöopolaren Hydride des Periodenanfanges zeigen. Vergleicht man das tatsächlich vorliegende Material, so ergibt sich, daß die steigenden Wasserstoffvalenzen des Periodenanfanges schon rein phänomenologisch nicht mit den Sauerstoffvalenzen oder den Wasserstoffvalenzen des Endes der Periode auf eine Stufe gestellt werden dürfen, wie dies etwa nach der Rolle, die ihnen bei der gewöhnlichen schematischen Darstellung des Systemes nach Mendelejeffs Vorgang gegeben wird, vermutet werden könnte. Dieser Unterschied ist wichtig, da er für uns von einem Unterschied der Bedingungen herrührt.

| | |
|------------|---------------------------|
| He | 20,5 Volt |
| Ne | 16,0 Volt |
| Ar | 12,0 Volt ¹⁾ , |

fallen also mit wachsendem Atomgewicht.

Negative Funktion (die Aktivität bedeutet) können wir von den Edelgasen, die keine Affinität zum freien Elektron besitzen, auf keinen Fall erwarten; hingegen kann nach den obigen Zahlen positive Funktion wenigstens für die höchsten Stufen nicht von vornherein ausgeschlossen werden. Einem Glied der gleichen Periode gegenüber wird das freilich ebenso wenig möglich sein, wie ein anderes Element einem ihm vorhergehenden derselben Periode gegenüber positiv fungieren kann — was durch unsere Ladungszahlen begründet erscheint. Da aber z. B. den höheren Halogenen durch niedrige ihresgleichen oder durch Sauerstoff positive Funktion aufgezwungen werden kann, würde, je nach dem Grad der tatsächlichen Analogie, dasselbe auch für die darauf folgenden höheren Edelgase möglich sein können. Für die Beurteilung der exzeptionellen Stellung der Edelgase wäre es demnach von höchster Wichtigkeit, zu wissen, ob analog etwa zum Jodfluorid auch ein Xenon- oder vielleicht auch Kryptonfluorid existenzfähig ist, oder deren Existenz mit Schärfe ausschließen zu können — auf jeden Fall ist eine solche Bindung durch das negativste Element für diejenige Form zu halten, in der sich am ehesten ein Edelgas in eigentlicher Valenzbetätigung in ein binäres Molekül muß einfügen lassen.

83. Es ist leicht, die für die Elektronenablösung und Einfügung nötigen Arbeiten zahlenmäßig genauer zu verdeutlichen, wenn man Zusatzannahmen macht. Man kann dann das oben Geschilderte ebenso näher erläutern, wie wir es im vorigen Teil im Abschnitt „Rechnerische Zusätze“ für die Molekülbildung aus geladenen Atomen taten. Die Begründung näherer Annahmen, die sich in erster Linie auf die Radien zu beziehen hätten, würde aber eine ausführliche Diskussion erfordern, da hier keine Annahme sich mit solcher Natürlichkeit bietet, wie dort die Additivität der Kugelradien, so daß ich es hier zunächst bei der qualitativen Darstellung be lassen möchte.

1) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. Deutschen Physik. Ges. 15. p. 37. 1913.

84. Wir haben die Ähnlichkeit der Konfiguration in den innersten Gebilden aus der Rücksicht auf die Kontinuität, mit der die K- und L-Frequenzen von der Stellung im System abhängen, abgeleitet. Der Moseley-Bohrsche¹⁾ Nachweis, daß die Größenordnung der K-Frequenzen durch die Größe der Kernladungen ebenso definiert wird, wie die Balmer-Frequenzen des Wasserstoffs von der Ladung 1, läßt die K-Frequenzen als die Emission des innersten Ringes ansehen. Die schon oben (1) erwähnten Additionsbeziehungen, die durch neuere Ermittlungen gestützt werden²⁾, geben der Auffassung, daß die Emissionen K und L als Vorgänge an aufeinander folgenden Ringen aufzufassen sind, beträchtliche Sicherheit. Ist also K die des innersten, so ist L die des zweiten Ringes von innen, und analoge Emissionsgebiete sind weiteren Ringen zuzuschreiben. Nun bestimmt nach der ganzen Auffassung die Frequenz der charakteristischen Strahlung (genauer genommen die Frequenz der Absorptionsgrenze, die mit der Seriengrenze der Emission zusammenfällt) quantenhaft die Arbeit, ein Elektron des betreffenden Ringes völlig abzulösen und zu entfernen. Eine Übersicht über die Frequenzen, die den charakteristischen Strahlungen verschiedener Ordnungen zuzuschreiben sind, gibt also gleichzeitig eine Übersicht über die die verschiedenen Ringe des Atoms charakterisierenden Ablösungsarbeiten.

Die erwähnten Additionsbeziehungen lassen nun aus den Differenzen der Frequenzen der Röntgenlinien des K- und L-Gebietes die Frequenzen weiter außen liegender Ringe berechnen. Hr. E. Wagner³⁾ hat kürzlich sehr scharfes Material gewonnen und daran derartige Rechnungen ausgeführt. Das Resultat ist, daß die Ablösungsarbeiten von Serie zu Serie, also mit der Nummer des Ringes, von innen gezählt, etwa in geometrischer Reihe fallen. Er zeigt, daß dies Resultat

1) H. G. Moseley, *Phil. Mag.* **26.** p. 1024. 1913, im Anschluß an die von N. Bohr l. c. entwickelten Vorstellungen, speziell § 5 des II. Teils: *Phil. Mag.* **26.** p. 498. 1913.

2) E. Wagner, *Ann. d. Phys.* **46.** p. 890. 1915. N. Bohr, *Phil. Mag.* Sept. 1915. Ivar Malmér, Untersuchungen über die Hochfrequenzspektren der Elemente, *Lund* 1915.

3) E. Wagner, l. c. p. 890.

allgemein folgt¹⁾, wenn man die Identität des „Stokesschen Sprunges“ in der K- und L-Serie desselben Elementes, die er nach seinen Resultaten als sehr wahrscheinlich ansieht (er nennt so das Verhältnis der Frequenz der Erregungs- oder Seriengrenze zu der der α -Linie) allgemein für alle Serien ansetzt und diese Annahme mit dem erwähnten Additionstheorem kombiniert. Nehmen wir diese Verallgemeinerung ebenfalls auf, so können wir die Ablösungsarbeit für einen beliebigen n ten weiter außen liegenden Ring berechnen.

Nehmen wir nun andererseits an, die stabilen Anordnungen der äußersten Elektronen, die wir in jedem Edelgas finden, blieben auch erhalten, wenn das Atomgewicht erhöht und weitere Elektronen außen hinzugefügt gedacht werden, so daß jedes Element so viel Ringe enthält, als im periodischen System Ringe vorausgehen, und identifizieren wir diese Ringe, wie es natürlich ist, mit den Trägern der Eigenstrahlungen, so können wir für jedes Element, da die Zahl der Ringe aus dem Periodischen System bekannt ist, aus der des innersten (die wir der Frequenz der K-Strahlung entnehmen) mit Hilfe der von Hrn. Wagner ermittelten Faktoren die des äußersten berechnen. Am besten definiert für diesen Zweck sind offenbar die Edelgase selbst, in denen gerade ein Ring sich vollendet, also über die Zählung kein Zweifel sein kann, — die Größenordnung der Ablösungsarbeiten, die den am leichtesten ablösbaren Elektronen entspricht, 10 bis 20 Volt, ist hier mit großer Sicherheit bekannt. Diese Größenordnung haben wir also zu treffen, und so ergibt sich eine Kontrolle unserer Ringzählung; denn da der Faktor in der geometrischen Reihe der Ablösearbeiten, je nach dem Element, die Größe 7–10 hat, würde ein Fehler in der Zählung sofort in eine falsche Größenordnung führen.

Aus den von Hrn. Wagner gegebenen Daten für $\nu_{\alpha g}/\nu_{\alpha a}$ ²⁾ interpoliert man für Kr graphisch etwa den Wert 1,125, damit für den Faktor in der geometrischen Reihe der Frequenzen (Arbeiten) den Wert:

$$\frac{0,125}{1,125} = \frac{1}{9,0} .$$

1) l. c. p. 892.

2) Die Bezeichnungen sind dieselben wie in der Ableitung der Additionsbeziehung: Verh. d. Deutschen Physik. Ges. 16. p. 953. 1914.

Aus Moseleys Daten erhält man für $\nu_{\kappa\alpha}$ des Kr den Wert $\nu_{\kappa\alpha} = 3,0 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}$, daraus die Grenzfrequenz $\nu_{\kappa g} = 3,375 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}$ als Ablösearbeit mit $h = 6,5 \cdot 10^{-27}$ den Wert: $A_1 = 2,20 \cdot 10^{-8} \text{ Erg}$. Dies alles bezieht sich auf den innersten Ring; dem zweiten (dem, der im zweiten Edelgas des Systems, Ne, gerade abgeschlossen wird), gehört die Ablösearbeit

$$A_2 = \frac{A_1}{9}$$

zu, dem dritten (dem Ar zugeordneten):

$$A_3 = \frac{A_1}{9^2},$$

dem vierten, für den wir sie suchen, da er bei Kr gerade abgeschlossen wird:

$$A_4 = \frac{A_1}{9^3} = \frac{2,20}{7,29} \cdot 10^{-11} \text{ Erg}.$$

Mit einer Elementarladung $e = 4,7 \cdot 10^{-10} \text{ est. E.}$ sind das 19,1 Volt.

Für Ar erhält man, wenn man $\nu_{\kappa g}/\nu_{\kappa\alpha}$ als Funktion der Grundzahl aufträgt und diese in erster Annäherung (für diese Rechnung offenbar mit genügender Genauigkeit) als linear ansieht, den Wert

$$\frac{\nu_{\kappa g}}{\nu_{\kappa\alpha}} = 1,093.$$

Der Faktor der geometrischen Reihe ist demnach 11,8, für $\nu_{\kappa\alpha}$ erhält man durch Interpolation $\nu_{\kappa\alpha} = 7,08 \cdot 10^{17}$, also $\nu_{\kappa g} = 7,76 \cdot 10^{17} \text{ sec}^{-1}$, demnach $A_1 = 5,04 \cdot 10^{-9} \text{ Erg}$. Für den äußersten Ring, hier den dritten, gilt

$$A_3 = \frac{A_1}{(11,8)^2} = \frac{5,04}{139} \cdot 10^{-11} \text{ Erg},$$

d. i. 23 Volt.

Die angegebene Größenordnung wird also in beiden Fällen, in denen man von beträchtlich verschiedenen K-Frequenzen auszugehen, verschiedene Faktoren und Ringzahlen zu verwenden hatte, erhalten. Jede andere Ringzählung, als die nach dem chemischen Verhalten angenommene, würde eine weit geringere Übereinstimmung ergeben. Damit, daß die aus dem chemischen Verhalten gezogenen Schlüsse, die Struktur der X-Strahlenserien und die minimalen Ablösespannungen sich einander natürlich anschließen, stützen sich gegenseitig, und das Ganze kann als ein erster Versuch gelten, für sämtliche Elektronen komplizierterer Atome die Lage rationell zahlenmäßig festzulegen.

85. Die erwähnte Verteilung der Elektronen auf die Ringe, die wir aus der Rücksicht auf rein heteropolare Moleküle ableiteten, erweist sich nun weiterhin darin als zweckmäßig, daß sie in der Bildung binärer Moleküle den charakteristischen graduellen Übergang zwischen heteropolaren und homöopolaren Systemen ergibt. Diese Abstufung folgt ohne weitere Zusätze; für die völlig heteropolaren Körper tritt gegenüber der im vorigen Kapitel festgehaltenen Idealisierung der Teilnehmer als Kugeln die schärfere Fassung ein, daß die Elektronenanordnung nicht isotrop, sondern axial symmetrisch ist und der Deformation durch die Kräfte des Verbindungsgenossen unterliegt. Das Eingehen auf diese elektrostatisch notwendige Deformation ergibt den darzustellenden Übergang.

Wir knüpfen an das H_2 -Molekül an, wie Hr. Bohr es aufgestellt und Hr. Debye es in strenger Behandlung der Dispersion ausgezeichnet bewährt gefunden hat. Um den Mittelpunkt der Verbindungsachse der beiden Kerne kreisen die beiden Elektronen in gemeinsamer Bahn. Die Größenverhältnisse — die *Form* des Gebildes — sind rein nach elektrostatischen und mechanischen Gesichtspunkten gegeben zu denken; die absolute Größe wird durch den Quantenansatz bestimmt. Für diese Betrachtungen ist nur das erste wesentlich, — hier die Symmetrie des Systems.

Hr. Bohr hat eine ähnliche Konstitution auch für HCl vorgeschlagen, da er für Cl, wegen seiner Einwertigkeit, ebenfalls ein äußeres Elektron annimmt. Hier haben wir ein anderes Bild anzunehmen: der äußerste Ring enthält nach unserer Annahme sieben Elektronen. Wegen der Unempfindlichkeit der K-Frequenzen gegen das Eintreten des Atoms in Verbindungen ist alles, was innerhalb liegt, unberührt zu lassen und mag für das folgende der Einfachheit halber im Kern vereinigt gedacht werden. Statt Cl haben wir damit ein Halogen schlechthin; der ganze innere Komplex wirkt nach außen — zunächst auf die Teilnehmer des äußeren Ringes — mit sieben positiven Ladungen. Das Elektron des H-Atoms ist nach unserer Annahme als achttes in den äußersten Ring des Cl eingetreten. Aus den elektrostatischen Bedingungen folgt dann, daß dieser Ring, um zwischen den positiven Ladungen 1 und 7 im Gleichgewicht zu liegen, ein wenig vom Cl-Kern weggezogen sein muß. Diese Verrückung ist indes

so klein (kleiner als $\frac{1}{100}$ des Kernabstandes), daß noch mit hoher Annäherung angenommen werden kann, der Kern liege in der Ebene des Ringes (vgl. Fig. 8). Es ist also berechtigt, von einer weitgehenden Analogie mit den Gleichgewichtsverhältnissen des für das Ar vorausgesetzten Systems, in dem acht Elektronen um einen streng in ihrer Ebene liegenden Kern rotieren, zu sprechen, und es kann mit großer Annäherung von einem Eintritt des Elektrons in das Chlorsystem gesprochen werden. Ebenso kann dies letztere Atom als negativ aufgeladen, das Wasserstoff- (oder ein analog ein Elektron abgebendes Alkali-Metall-) Atom als positiv aufgeladen bezeichnet und verstanden werden, daß dies unsymmetrisch gebaute Molekül in die beobachteten Ionen zerfällt, sobald das Feld zwischen dem exponiert gelegenen H^+ -Kern und dem Cl^- -System geschwächt wird. Die positiv Siebenwertigkeit des Halogens, die direkt

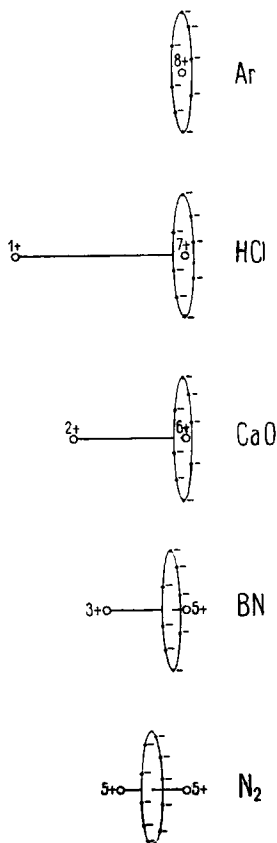


Fig. 8. 1)

1) Fig. 8 gibt Schemata für den besprochenen Übergang vom ionenliefernden zum geschlossenen Typ, wobei auf der Seite der negativen das als Prototyp geltende Edelgas vorangestellt ist. Es sind nur die äußeren Ringe gezeichnet, die inneren Ladungen sämtlich im Kern vereinigt gedacht. Der Ringradius, der bei der Diskussion der absoluten Größe durch einen Quantenansatz festzulegen wäre, ist für alle Schemata gleich gezeichnet. Das Verhältnis der Kernabstände zu diesem Radius hingegen ist so gegeben, wie es bei der angegebenen Elektronenzahl und Ladung der Teilnehmer den Gleichgewichtslagen entsprechen muß. Bei der Berechnung durfte ich mich einer sehr bequemen Rechenmethode für die Gleichgewichtskonfigurationen derartiger Ringsysteme bedienen, die Hr. Professor A. Sommerfeld entwickelt hat und demnächst veröffentlicht wird. Ich möchte Hrn. Prof. Sommerfeld auch an dieser Stelle bestens für diese gütige Mitteilung und die Erlaubnis, sie für die oben gegebenen Figuren bereits anzuwenden, danken.

aus ganz anderer Funktion erschlossen wird, spielt hier eine entscheidende Rolle, indem sie die Dissymmetrie des in negativer Funktion gebildeten Systems begründet, die zur Ionisierbarkeit Anlaß gibt. Wollte man indes in der oben erwähnten Weise auch dem Cl *ein* äußeres Elektron zuschreiben, so würde der Rest des Cl, wie der des H, einwertig wirken und das System der beiden Elektronen müßte sich zwischen ihnen symmetrisch einstellen. Das entstehende Gebilde würde geschlossener und ebenso angeordnet sein wie das elektrolytisch nicht dissoziierende H_2 ; es würde nicht verstehen lassen, warum das überschüssige Elektron sich stets beim Cl findet.

Allgemein gesprochen, kann der Vorgang so bezeichnet werden, daß der Elektronenring des H (der ein Elektron enthält) mit dem des Cl zusammengefloßen sei und das gemeinsame Gebilde sich nach den Kernladungen orientiert habe. Die Zweckmäßigkeit dieser Ausdrucksweise wird um so deutlicher, je mehr sich die Beträge der beiden Kernladungen einander annähern. Die nächste Stufe binärer Verbindungen wird etwa durch ein Erdalkalioxyd vertreten, das nach unseren Annahmen einen Ring von acht Elektronen besitzt, zu dem das Metall zwei, der Sauerstoff sechs beitrug, und der sich entsprechend zwischen den Ladungen $+2$ und $+6$ einstellt. Der gemeinsame Ring ist hier vom Sauerstoff weiter abgezogen als im ersten Beispiel vom Halogen (um mehr als $\frac{1}{30}$ des Kernabstandes); indes kann er, mit geringerer Annäherung als dort, noch dem Sauerstoff zugerechnet und dieser als zweifach negativ fungierend angesprochen werden. Das Metalloxyd hat auch chemisch noch als heteropolar zu gelten. In der nächsten Stufe, BN etwa, sind die Beiträge beider Atome 3 und 5; das Molekül, dessen Aufbau völliger Symmetrie bereits sehr nahe steht, ist chemisch bereits sehr indifferent.

Gehen wir nun schließlich zu N_2 über, so ist klar, daß hier völlige Symmetrie eintreten wird. Gleichzeitig ist die Möglichkeit, von einem positiven und einem negativen Partner zu sprechen, völlig verschwunden; entsprechend kann an elektrolytische Dissoziation nicht gedacht werden. Insgesamt hat das durch den Zusammenfluß der äußeren Ringe entstandene Gebilde hier zehn Elektronen zu enthalten, weicht also von der Zahl der Edelgase ab. Noch mehr gilt dies für

O_2 und Cl_2 , in denen insgesamt 12 und 14 Elektronen zur Verfügung stehen. Da wir die Stabilitätsbedingungen als unbekannt ansehen, können wir hier nichts darüber aussagen, ob sich diese Elektronen überhaupt zu einem oder zu mehreren Ringen ordnen. Die Analogie mit der Edelgasform, die uns bisher leitete, wird man auf ein Gebilde, das symmetrisch zwischen zwei gleichen Kernen schwebt, nicht mehr anwenden wollen; denn sie geht von einem Gebilde aus, das den Kern in der Ringebene enthält. Es darf nicht vorausgesetzt werden, daß die Gleichgewichtsbedingungen, die die Zahl der Elektronen, die in einem Ring aufgenommen werden können, bestimmen, in diesen verschiedenen Typen dieselben sind; man sieht z. B. leicht, wie anders die Kräfte bei Verrückungen senkrecht zur Ringebene ausfallen.

Die Regel, daß die Summe der im gemeinsamen Ring vorhandenen Elektronen acht beträgt, ist nach unserem Modell nur verbindlich, solange der entstehende Ring noch entschieden dem einen der Atome zugerechnet und in seinen Stabilitätsbedingungen mit einem Ring, der dies Atom in seiner Ebene enthält, verglichen werden kann. Das letzte bedeutet aber, daß die entstehende Verbindung heteropolaren Charakters ist (denn das beschriebene Atom muß entschieden als „negativ aufgeladen“ gelten); notwendig hängt also die erwähnte Regel am heteropolaren Charakter. Man vergleiche dies mit dem schon oben angeführten Satz Abeggs: „Je größer die polare Verschiedenheit der Komponenten, um so mehr ordnen sich die Formeltypen der Verbindungen dem einfachen Valenzgesetz unter“, wo — obwohl Abegg sich an diesem Punkt nicht näher darüber ausspricht — nach seiner sonstigen Auffassung unter dem „einfachen Valenzgesetz“ offenbar die Äußerung einer charakteristischen Valenz von Seiten jedes Elementes zu verstehen ist, die mit seiner Stellung im System zusammenhängt. Die Rolle, die dabei die Zahl 8 spielt, wurde oben ausführlich behandelt.

Es hat demnach als eine neue Erfahrung, die zu den dies einfache Valenzgesetz bestimmenden Tatsachen hinzukommt, zu gelten, daß auch der Zusammenbau von je zwei Atomen, die außen fünf (N), sechs (O), sieben (Halogene) Elektronen enthalten, stabile Gebilde ergibt, deren Elektronenanordnung offen bleiben muß. Gerade für diese Moleküle kann nun aber

die Dispersionstheorie Aussagen machen. So hat Hr. Sommerfeld¹⁾ kürzlich gezeigt, daß das Verhältnis der Konstanten der Cauchyschen Dispersionsformel für N_2 und O_2 befriedigend von der Annahme wiedergegeben wird²⁾, der gemeinsame Ring enthalte bei N_2 sechs, bei O_2 vier Elektronen. Obwohl die Absolutwerte der Konstanten (speziell also auch die Refraktion) von der gegenwärtigen Form der Berechnung, die eine angenäherte ist, noch nicht gegeben werden, scheint es doch richtig, alle eigentliche Diskussion von Vermutungen³⁾ über den Bau dieser symmetrischen Moleküle zurückzuschieben, bis die Entwicklung der Dispersionstheorie völlig scharfe Aussagen geliefert hat.

1) A. Sommerfeld, Elster- und Geitel-Festschrift 1915, p. 549.

2) l. c. p. 583.

3) Es liegt z. B. nahe, zu vermuten, daß auch für die symmetrischen Gebilde die stabilste Form noch mit einer Zahl gebildet werde, die nahe an 8 liegt. Damit kann in Zusammenhang gebracht werden, daß N_2 , in dem 10 Elektronen zu vereinigen sind, chemisch träge, O_2 , in dem insgesamt 12 äußere Elektronen vorhanden sind, zum Zerfall bedeutend geneigter, und schließlich die Halogene, mit einer Summe von 14 Elektronen im Gasmolekül, ausgesprochen aggressiven Charakters sind. Ferner liegen Versuche in folgender Richtung nahe: N_2 ist bekanntlich chemisch sehr träge, auch sehr wenig geneigt, fremde Elektronen anzulagern, und darf, obwohl es nicht völlig mit den Edelgasen verglichen werden kann, doch für unsere Auffassung als sehr stabiles Gebilde gelten. Führt man statt des einen N ein C ein, so ist ein Gebilde gegeben, in dem die positive Ladung um eine Einheit niedriger, außen aber ein Elektron weniger da ist als in dem stabilen N_2 . Es verhält sich also zu N_2 völlig analog, wie nach unseren Annahmen ein Halogen zu einem Edelgas, entsprechend dem fungiert das CN chemisch wie ein Halogen.

(Eingegangen 27. Dezember 1915.)