

könnten. Für eine zweiquantige Bahn ergaben sich so zwei Zustände: als Kreis und als Ellipse, deren kleine Achse die Hälfte der großen ist. Beide müßten mit Rücksicht auf die relativistischen Massenänderungen des Elektrons während des Durchlaufens der Ellipse energetisch ein wenig verschieden sein: es ergab sich ein Duplet. Diese Folgerung würde im optischen Gebiet genau erfüllt. Nimm man nun an, die *L*-Schale bestehe aus solchen zweiquantigen Bahnen und rechnet man dies Duplet so aus, als liege das *L*-Elektron einfach im Felde eines punktförmigen Kerns, so hatte die Dupletbreite mit der vierten Potenz der Kernladung zuzunehmen. Dies Gesetz bestätigte sich aufs erstaunlichste vom ersten (H) bis zum letzten Element (Uran) und bildet eine der schönsten Bestätigungen der allgemeinen Sommerfeldschen Quantenansätze für die Elektronenbewegung im Bohrschen Modell. Besonders wertvoll ist dabei, daß die Rechnung mit dem einfachen Zentralfeld für die Darstellung der Duplets so gut zu brauchen ist, obwohl man sich doch in der zweiten Elektronenschale bereits mitten zwischen den Elektronen befindet. Dies Feld muß in dieser Zone noch ziemlich „wasserstoffähnlich“ sein, und das ermutigt zu der Hoffnung, daß man sich auch durch diese zuerst hoffnungslos verwickelt aussehenden Bedingungen einmal wird durchfinden können.

Zunächst freilich bieten sich viele große Schwierigkeiten. Die Frage, wie die Achterfiguren im einzelnen aussehen, ist mit der Erkenntnis ihrer zweiquantigen Natur noch nicht gelöst — ja der einfachste Ansatz zeigt, daß die *L*-Ellipsen in die *K*-Bahnen einschneiden müssen, so daß man nicht versteht, wieso sie sich um diese Störung so gar nicht kümmern, sondern das Gesetz eines einfachen Zentralfeldes zeigen.

Die Sommerfeldschen Quantenansätze bewähren sich nun weiter auch rein qualitativ darin,

daß „*M*“ (— die dritte Schale —) als „dreiquantiges“ System drei stärkste Absorptionsgrenzen zeigt. Der Entdecker dieser Grenzen, *Stenström* (1919), konnte gleichzeitig eine neue Erscheinung zum ersten Mal experimentell nachweisen, die man nach den Vorstellungen, die wir uns oben mit Hilfe des Bohrschen Modells von der Serien-erregung machten, voraussehen mußte. Die Absorption sollte in der Heraushebung des Elektrons über die Atomoberfläche bestehen. Aus der Optik wissen wir, daß ein von der Atomoberfläche selbst kommendes Elektron in die verschiedensten Bahnen außerhalb des Atoms versetzt werden kann, wodurch eben die scharfen Absorptionslinien der Optik entstehen. Für ein Elektron freilich, an dem bereits die große Arbeit geleistet worden ist, es aus der Nähe des Kerns wegzuholen, besitzen die verschiedenen Bahnen außerhalb des Atoms nur noch geringe Energieunterschiede. Ein genügend gesteigertes Auflösungsvermögen aber muß sie unterscheiden können und nachweisen, daß die Absorptionsgrenze in der Tat ganz eng liegende Absorptionslinien enthält. *Stenström* fand diese Erscheinung 1919 an der *M*-Serie, *Fricke* an der *K*- und *G. Hertz* an der *L*-Serie. Der Übergang zum optischen Charakter der Absorption in Linien fand sich nach der Erwartung gerade da, wo wir mit der Atomoberfläche zu tun bekommen. Man darf hoffen, aus dieser Erscheinung noch Schlüsse über die Verhältnisse an der Atomoberfläche ziehen zu können, wenn andere Mittel versagen.

Die vielfältigen Eigentümlichkeiten der Röntgenserien, die noch durcharbeiten sind, wie das Ausfallen erwarteter einzelner Linien, die genauen Zusammenhänge der Frequenzen, die Existenz einer schwachen dritten Gruppe in der *L*-Serie (*Sommerfelds* „*A*“-Linien) u. s. f. versprechen noch viele Ergebnisse im einzelnen. Schon jetzt aber sind die Röntgenstrahlen das mächtigste Hilfsmittel geworden, in die Ordnung der Elektronen des Atominneren Licht zu bringen.

## Die Befruchtung der Chemie durch die Röntgenstrahlenphysik.

Von Paul Pfeiffer, Karlsruhe.

Die glänzende Entdeckung neuartiger Strahlen durch *Röntgen* im Jahre 1895 hat zunächst auf die Entwicklung der Chemie keinen merklichen Einfluß ausgeübt. An und für sich wichtige Beobachtungen über die Beeinflussung rein chemischer und physiologisch-chemischer Vorgänge durch Röntgenstrahlen haben zu keinen neuen Erkenntnissen für die Chemie geführt. Die Sachlage änderte sich aber mit einem Schlage, als im Jahre 1912 *Laue* und seinen Mitarbeitern *Friedrich* und *Knipping*<sup>1)</sup> durch eine genial einfache Versuchsanordnung die Enträtselung der Natur der Röntgenstrahlen gelang.

Man erhielt einen tiefen Einblick in den

strukturellen Aufbau der Kristalle, und man lernte die wichtige Tatsache kennen, daß unsere chemischen Valenzkräfte ebenso wie den inneren Aufbau der Moleküle, so auch die Gitterstruktur der Kristalle bedingen, daß für die Moleküle wie für die Kristalle die gleichen stereochemischen Gesetze gelten.

Man fand die Hochfrequenzspektren der Elemente auf, deren Erforschung ein ganz neues Licht auf den inneren Aufbau der Atome und auf das periodische System der Elemente warf.

Wenn wir auch noch mitten in der Entwicklung und im Ausbau dieser Forschungsgebiete stehen, so erscheint es mir doch schon möglich und auch erwünscht zu sein, in kurzen Strichen ein Bild von dem bisher Erreichten zu entwerfen und

<sup>1)</sup> Sitzungsber. der kgl. Bayer. Akad. d. Wiss. 1912, S. 303; Ann. d. Physik 41, 971 (1913).

bei dieser Gelegenheit auf einige schon vielfach erörterte Probleme der Chemie hinzuweisen, deren Lösung in absehbarer Zeit mit Hilfe der Röntgenstrahlenphysik zu erwarten steht.

### 1. Die Röntgenstrahlenphysik und die Valenzprobleme.

Bekanntlich gelang *Laue* und seinen Mitarbeitern die Enträtselung der Natur der Röntgenstrahlen auf Grund der Tatsache, daß diese Strahlen beim Durchgang durch Kristalle von ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden und durch Interferenz charakteristische Beugungsbilder geben. Diese Beugungs- und Interferenzerscheinungen werden dadurch bedingt, daß in den Kristallen die einzelnen Atome und Atomgruppen nach bestimmten raumgeometrischen Prinzipien geordnet sind, so daß die Kristalle von regelmäßigen Spaltensystemen durchzogen werden, deren Spaltbreiten, wie eine einfache Rechnung ergibt, gerade die zur Erzeugung scharfer Interferenzbilder wichtige Größenordnung besitzen. Man sieht also ohne weiteres ein, daß die Interferenzerscheinungen der Röntgenstrahlen in Kristallen uns nicht nur Aufschluß über die Natur der Röntgenstrahlen, sondern gleichzeitig auch einen tiefen Einblick in den inneren Aufbau der Kristalle geben müssen.

Die Ausgestaltung der Kristallstrukturanalyse verdanken wir vor allem *W. H.* und *W. L. Bragg*<sup>1)</sup>. Nach ihrer Betrachtungsweise, die sich als außerordentlich fruchtbar erwiesen hat, kommen die Beugungsbilder in den Kristallen durch Reflexion der Röntgenstrahlen an mit Atomen besetzten Scharen paralleler Netzebenen zustande, wobei von einer gegebenen Schar von Netzebenen die Röntgenstrahlen nur dann reflektiert werden<sup>2)</sup>, wenn sie bei gegebener Wellenlänge unter einem bestimmten Winkel auftreffen. Wir haben also die Möglichkeit, aus einem Bündel verschiedenfarbiger Röntgenstrahlen mit Hilfe von Kristallen monochromatische Strahlen abzusondern, die nun ihrerseits, und zwar mit noch besserem Erfolg als die gewöhnlichen Röntgenstrahlen, zur Kristallstrukturanalyse benutzt werden können.

Einen weiteren großen Fortschritt bedeuten die Arbeiten von *P. Debye* und *P. Scherrer*<sup>3)</sup> (von 1915 ab), nach denen bei bestimmter Versuchsanordnung selbst Kristallpulver charakteristische Röntgenstrahleninterferenzen geben. Damit ist das Anwendungsgebiet der Lauemethodik ganz gewaltig erweitert; in „kristallinischer“ Form lassen sich ja die meisten chemischen Verbindungen erhalten, während Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen, die für die Arbeitsweisen von

*Laue* und *W. H.* und *W. L. Bragg* unbedingt gebraucht werden, viel seltener zugänglich sind. Näher auf die Versuchsanordnungen der einzelnen Forscher und auf die Art und Weise der Auswertung der erhaltenen Resultate einzugehen, ist hier nicht der Ort; wir wollen vielmehr sofort diejenigen Kristallstrukturen kennen lernen, deren Aufklärung von erheblichem, chemischem Interesse ist, und beginnen mit einer Besprechung der Diamantstruktur.

Im Diamantkristall ist nach *W. H.* und *W. L. Bragg* jedes einzelne C-Atom räumlich symmetrisch von 4 anderen umgeben (tetraedrische Anordnung<sup>4)</sup>). Es heben sich also im Kristallaufbau des Diamants keine  $C_n$ -Komplexe heraus (atomares Kristallgitter); der Molekularbegriff verliert hier seine Bedeutung, wenn man nicht den ganzen Kristall als Molekül auffassen will. Diese Struktur des Diamants erinnert uns nun lebhaft an die Vorstellungen, die wir seit *van't Hoff* und *Le Bel* über die räumliche Anordnung der Atome in den gesättigten aliphatischen Verbindungen haben. Ebenso wie im Diamant „tetraedrische Struktur“ herrscht, so ist auch in den organischen Verbindungen der allgemeinen Formel  $CR_4$  das Kohlenstoffatom Zentrum eines regulären Tetraeders, in dessen 4 Ecken sich die Atome oder Radikale R befinden. Eine solche Übereinstimmung muß den Gedanken nahe legen, daß die Kohäsionskräfte, die im Diamantkristall die Kohlenstoffatome zusammenhalten, identisch sind mit den chemischen Valenzkräften, die in den Molekülen der organischen Verbindungen die Kohlenstoffatome aneinanderketten. Daß eine solche Identifizierung durchaus berechtigt ist, daß also die Kohlenstoffatome im Diamanten ganz normal 4-wertig auftreten, ergibt sich besonders schön aus der vor kurzem erschienenen Arbeit von *K. Fajans*<sup>5)</sup>, nach der die Bildungswärmen einer C—C-Bindung in gesättigten Kohlenwasserstoffen und einer solchen im Diamanten nahezu identisch sind, ihr Unterschied beträgt höchstens 2 bis 4 k-cal. pro Mol.<sup>6)</sup>

Hervorgehoben sei noch, daß der Diamantkristall, bedingt durch seinen tetraedrischen Aufbau, ein System orthokondensierter Kohlenstoff-Sechsringe darstellt, die dem chemischen Typus des Cyclohexans und seiner Derivate entsprechen, also alicyclischen Charakter haben.

<sup>1)</sup> Die Angabe, im Diamant sei jedes C-Atom symmetrisch von vier anderen umgeben, ist, worauf noch besonders hingewiesen sei, für die Kennzeichnung seiner Kristallstruktur nicht *hinreichend* (s. hierzu *Mohr*, Ch. Z. 1915 S. 1065). Die exakte Umschreibung der Diamantstruktur lautet: Der Diamantkristall setzt sich aus flächenzentrierten Würfeln zusammen, deren Ecken und Flächenmitten von einzelnen C-Atomen besetzt sind; außerdem befindet sich noch je 1 C-Atom inmitten abwechselnder Oktanten der Würfel.

<sup>2)</sup> Ber. 53, 643 (1920).

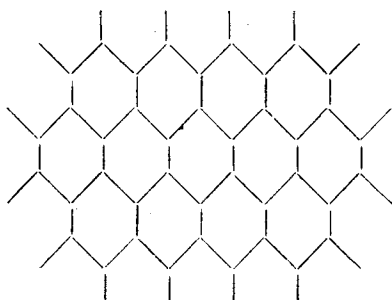
<sup>3)</sup> Der wahrscheinlichste Wert der Bildungswärme einer C—C-Bindung scheint bei etwa 140 k-cal zu liegen; von der Unsicherheit dieses Wertes wird aber die obige Differenz nicht betroffen.

<sup>4)</sup> Proc. Royal Soc. 1913, S. 88, 428 usw.; Z. anorg. Ch. 90, 153, 169 usw. (1914).

<sup>5)</sup> Indem sich dann, und nur dann, die von den einzelnen parallelen Netzebenen kommenden Strahlen gegenseitig verstärken.

<sup>6)</sup> Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen, 4. und 8. Dez. 1915 usw.

In ähnlicher Beziehung wie der Diamant zu den aliphatischen, steht der Graphit zu den aromatischen Verbindungen. Wir wissen heute, dank der Arbeiten von *Debye* und *Scherrer*, daß sich der Graphit aus parallel übereinandergeschichteten ebenen Tafeln von C-Atomen aufbaut. In diesen Tafeln bilden die C-Atome eine fast unendliche Zahl orthokondensierter Benzolringe:



die gegenseitige Verknüpfung der einzelnen Tafeln wird durch die „vierten“, an den einzelnen Ring-Kohlenstoffatomen noch zur Verfügung stehenden Valenzen bedingt, die, senkrecht zu den Ringebenen, abwechselnd nach oben und unten gerichtet sind. Diese „vierten“ Valenzen haben gegenüber den Ringvalenzen nur einen geringen Affinitätsinhalt, so daß die einzelnen C-Tafeln relativ weite Abstände voneinander haben.

Die Debye-Scherrersche Ansicht über die Struktur des Graphits, die sehr gut zu der Tatsache stimmt, daß nach *A. L. von Steiger*<sup>1)</sup> die Affinitätsinhalte der C—C-Bindungen im Benzol und in den Ringen des Graphits nahezu übereinstimmen, aber verschieden von den Affinitätsinhalten der C—C-Bindungen in den aliphatischen Grenzkohlenwasserstoffen und im Diamant sind, ist auch rein chemisch in mancher Beziehung von Interesse. Vor allem kommen wir endlich zu einer bestimmten Anschauung über die Konfiguration des Benzolrings, über die schon viel gestritten worden ist; wir müssen jetzt annehmen, daß im Benzol entsprechend dem Aufbau des Graphits, die 6-Ring-Atome und die mit ihnen verknüpften H-Atome plan gelagert sind, eine Ansicht, welche gut mit der Tatsache übereinstimmt, daß aromatische Verbindungen ohne asymmetrisches C-Atom nie aktiv auftreten, auch dann nicht, wenn sie in Organismen vorkommen.

Da wir über die gegenseitigen Entfernungen der C-Atome im Graphit gut unterrichtet sind, diejenigen der Ring-C-Atome betragen 0,145  $\mu$ , so kennen wir jetzt auch wenigstens der Größenordnung nach, die absoluten Dimensionen innerhalb der Moleküle einfacherer aromatischer Verbindungen, ein Resultat, welches man noch vor wenigen Jahren für unerreichbar gehalten hätte.

Von großer Wichtigkeit ist auch der Umstand, daß wir im Graphitkristall genau über den Ver-

bleib der so geheimnisvollen „vierten“ Valenz der Ring-C-Atome orientiert sind. Es ist ja allbekannt, daß bei den zahllosen Diskussionen über die Benzolkonstitution den Chemikern seit *Kekulé* nichts so viel Kopfzerbrechen gemacht hat wie die Unterbringung der anscheinend überflüssigen „vierten“ Kohlenstoffvalenzen. Nun stellt sich beim Graphit heraus — und wir dürfen das dort Erkannte wohl ohne Bedenken auf die aromatischen Verbindungen übertragen —, daß wir berechtigt sind, beim aromatischen C<sub>6</sub>-Ring von 3-wertigen Kohlenstoffatomen zu reden; die „vierten“ Valenzen sind nur noch rudimentär vorhanden und den übrigen nicht vergleichbar. Diese rudimentären Valenzfelder sind es aber wohl, die bei der Bildung der zahlreichen Molekülverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in Betracht kommen; sie sind es wohl auch, die bei Substitutionsvorgängen in der aromatischen Reihe primär abgesättigt werden, unter Bildung sog. Vorverbindungen.

Während wir so die Kristallstrukturen des Diamants und Graphits leicht auf Grund der klassischen Valenztheorie deuten können, müssen wir bei fast sämtlichen übrigen Kristallen — falls wir nicht überhaupt auf eine *chemische* Erklärung verzichten wollen, wozu aber kein Grund vorliegt — die Wernersche Koordinationslehre zu Hilfe nehmen. Zwei einfache Beispiele mögen dies zeigen. Im Silberkristall haben wir als Elementargebilde einen flächenzentrierten Würfel, dessen Ecken und Flächenmitten von einzelnen Silberatomen besetzt sind; oder anders ausgedrückt, im Silberkristall ist jedes einzelne Silberatom räumlich symmetrisch (in den Kantennitten eines Würfels) von 12 anderen Atomen gleicher Art umgeben. Da aber Silber bekanntlich einwertig ist, so fällt jede Möglichkeit fort, den Aufbau des Silberkristalls rein valenzmäßig (im alten Sinne) zu deuten. Nehmen wir als zweites Beispiel den Kochsalzkristall; in ihm sind die Na- und Cl-Atome so angeordnet, daß sie abwechselnd Würfelecken besetzen. Daraus folgt aber, daß im Kochsalzkristall jedes Na-Atom von 6 Cl-Atomen und jedes Cl-Atom von 6 Na-Atomen umgeben ist. Auch hier versagt, da Natrium und Chlor einwertig sind, die übliche Valenzlehre.

Ich konnte nun zeigen<sup>1)</sup>, daß man diese und zahlreiche sonstige Kristallstrukturen dann ganz einfach chemisch deuten kann, wenn man als Vergleichsobjekte nicht die chemischen Verbindungen erster Ordnung, sondern die Molekülverbindungen heranzieht. Man erkennt dann leicht, daß die Kristalle extrem hochmolekulare Molekülverbindungen sind, die den Gesetzen der Koordinationslehre folgen. So ist der Kochsalzkristall, welcher ja eine Aneinanderlagerung von NaCl-Molekülen darstellt, ganz nach der Art der gewöhnlichen

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. 92, 376 (1915); 97, 161 (1916); 105, 26 (1918). Siehe auch *Paul Niggli*, Z. anorg. Ch. 94, 207 (1916); Ber. d. math.-phys. Klasse d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 67, 364 (1915).

<sup>1)</sup> Ber. 53, 666 (1920).

Doppelchloride aufgebaut. So wie im Kaliumplatinchlorid-Molekül  $PtCl_4 \cdot 2KCl = PtCl_6K_2$  das Platinatom in Oktaederecken von 6 Chloratomen umgeben ist, so sind im Kochsalzkristall um jedes Natriumatom räumlich symmetrisch 6 Cl-Atome gelagert, so daß im Kaliumplatinchlorid-Molekül wie im Kochsalzkristall die zentralen Metallatome die räumliche Koordinationszahl 6 haben. Dem Kochsalzkristall schließen sich im Aufbau die übrigen Alkalihalogenidkristalle, aber auch zahlreiche Carbonat-, Sulfat- und Nitratkristalle an, indem in den letzteren die  $CO_3$ -,  $SO_4$ - und  $NO_3$ -Reste die Rolle der Halogenatome übernehmen, also koordinativ einwertig wirken.

Der Silberkristall mit der Atomanordnung  $AgAg_{12}$  (siehe oben) hat seine nächsten chemischen Verwandten unter den Metalliden der Formel  $RZn_{12}$  und  $RHg_{12}^{1)}$ , die den Molekülverbindungen zum mindesten recht nahe stehen.

Hiermit ist der Koordinationslehre ein neues, großes Gebiet erschlossen<sup>2)</sup>, dessen weitere Bearbeitung noch manche Überraschungen und Rückwirkungen auf rein chemische Fragen bringen wird. Schon heute wissen wir, daß der Wernersche Koordinationsbegriff wesentlich erweitert werden muß, wenn er Kristalle wie Molekülverbindungen einheitlich umfassen soll. So können als Koordinationszentren nicht nur — entsprechend der bisherigen Ansicht — einzelne Atome, sondern auch Atomgruppen, im Grenzfall sogar ganze Moleküle wirken, eine Tatsache, die uns zu einer einfachen stereochemischen Erklärung der interessanten Isomerieerscheinungen führt, die bei den Heteropolysäuren, z. B. der Kieselwolframsäure  $[SiO_6(WO_3)_{12}]H_8$  auftreten.

Der Kristallaufbau salzartiger Verbindungen ist der Einfachheit halber bisher so dargestellt worden, daß Gitterpunkte von Atomen resp. Atomgruppen besetzt sind. Diese Vereinfachung wollen wir jetzt fallen lassen. Wir wissen heute, vor allem durch eine Arbeit von Debye und Scherrer<sup>3)</sup> über die Intensität der Interferenzflecke im Röntgenogramm des Lithiumfluoridkristalls, daß in den Salzkristallen als Bausteine nicht die Atome und Atomgruppen selbst, sondern ihre Ionen auftreten. So setzt sich der Kochsalzkristall aus Natriumionen und Chlorionen, der Kalkspatkristall aus Calciumionen und  $CO_3$ -Ionen zusammen, wobei elektrostatische Anziehungs- und Abstoßungskräfte die Ionen in bestimmter, gegenseitiger Entfernung halten. Diese Tatsache, daß in den Kristallen der Salze (der heteropolaren Verbindungen) die Ionen schon vorgebildet sind, ist nicht nur von großer physikalischer Bedeutung (Aufklärung der Natur der Kohäsionskräfte und damit auch der heteropolaren Valenzkräfte), sie wirft auch ein neues Licht auf

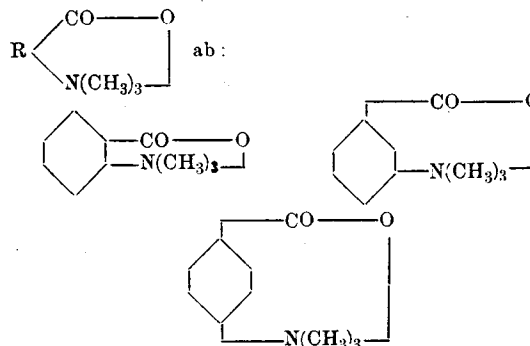
<sup>1)</sup> R = Alkali- oder Erdalkalimetall.

<sup>2)</sup> Daß bei den Kohlenstoffmodifikationen Diamant und Graphit die gewöhnliche Valenzlehre ausreicht, liegt einfach daran, daß hier Valenzzahl und Koordinationszahl zusammenfallen.

<sup>3)</sup> Physikal. Zeitschr. 19, 474 (1918).

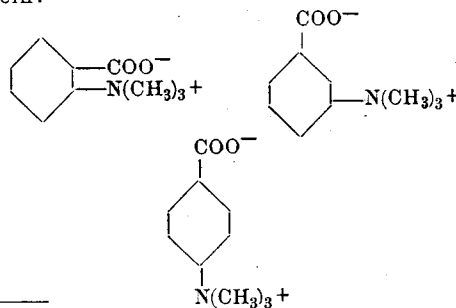
manche chemische Vorgänge. So wird uns jetzt die elektrolytische Dissoziation eines Salzes in wäßriger Lösung viel leichter verständlich als früher. Lösen wir etwa einen Kochsalzkristall in Wasser, so bringen wir ihn in ein Medium mit großer Dielektrizitätskonstante, d. h. in ein Medium, in welchem die elektrostatischen Anziehungskräfte relativ klein sind. Die Folge wird sein, daß die Affinität der Natrium- und Chlorionen des Kristalls zu den Wassermolekülen die elektrostatischen Anziehungskräfte überwinden kann, und das Salz in seine (hydratisierten) Ionen zerfällt.

Der Aufbau der Salzkristalle, also auch der Salzmoleküle, aus Ionen gibt uns weiterhin die Möglichkeit, eine stereochemische Anomalie aus der Welt zu schaffen. Es ist bekannt, daß sich die *Betainbildung* um stereochemische Gesetze nicht kümmert. So leiten sich sowohl von der o-, wie auch von der m- und p-Aminobenzoësäure charakteristische Betaine der Formel



obgleich sich doch, aus sterischen Gründen, Ringssysteme an einen Benzolkern sonst nur in o- und nicht in m- und p-Stellung anschließen<sup>1)</sup>. Der Grund für diese Anomalie ist darin zu erblicken, daß die Betaine als salzartige Verbindungen in Wirklichkeit die Formel

R  $\begin{cases} CO-O^- \\ N(CH_3)_3^+ \end{cases}$  besitzen, also aus einer festen (homöopolaren) Verknüpfung eines positiven und negativen Ions bestehen. Den obigen 3 Betainen der aromatischen Reihe kommen mithin die Konstitutionsformeln:



<sup>1)</sup> Der einzige bisher sicher bekannte Fall einer m-Kondensation ist von v. Braun beschrieben worden; er ist sterisch durchaus verständlich; s. Ber. 53, 98 (1920).

zu, die uns klar zeigen, daß die Betainbildung an sich mit einem Ringschluß gar nichts zu tun hat. Die entgegengesetzten elektrischen Ladungen werden sich natürlich anziehen; ob sich aber die betreffenden Gruppen soweit nähern, daß von einem Ringschluß gesprochen werden kann, ist einfach eine Sache der sterischen Möglichkeit. So wird sich zwar in der o-Verbindung ein Ring (mit heteropolarer Bindung) ausbilden, nicht aber beim m- und p-Isomeren; hier bleiben die Gruppen  $\text{CO}-\text{O}^-$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  aus sterischen Gründen getrennt voneinander<sup>1)</sup>.

Wenn uns auch nach alledem die Kristallstrukturanalyse schon manchen Dienst bei der Aufklärung chemischer Fragen geleistet hat, so glaube ich doch, daß wir erst am Anfang einer neuen Arbeitsrichtung der Chemie stehen. So läßt sich jetzt schon voraussehen, daß uns die Röntgenogramme einen definitiven Aufschluß über die Konstitutions- und Valenzverhältnisse großer Klassen anorganischer Verbindungen geben werden, die sich bisher einer strukturellen Deutung ganz entzogen haben. Ich denke hier in erster Linie an die so zahlreichen Nitride, Phosphide, Boride, Carbide, Silicide, Metallide usw. Unsere übliche Valenzlehre ist ganz auf die Wasserstoffverbindungen, Halogenide, Oxyde (Doppelexyde) und allenfalls noch die Sulfide zugeschnitten. Bei den übrigen Verbindungen versagt sie weitgehend. Versucht man mit Hilfe der für die H-Verbindungen, Halogenide usw. geltenden Valenzzahlen der Elemente, die zahlreichen sonstigen Verbindungen erster Ordnung zu formulieren, so kommt man meist nicht zum Ziel. Was soll man z. B. mit Carbiden wie  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Ni}_3\text{C}$ ,  $\text{UC}_2$ ,  $\text{W}_3\text{C}_4$ ,  $\text{B}_6\text{C}$ , mit Legierungen wie  $\text{NaHg}_6$ ,  $\text{KHg}_{12}$  usw. valenzchemisch anfangen? Kennen wir aber erst einmal die Kristallstrukturen dieser Verbindungen, so wird es keine prinzipielle Schwierigkeit bieten, aus ihnen die gesuchten Valenzverhältnisse abzulesen, entsprechend etwa meinem Vorgehen beim Pyrit  $\text{FeS}_2$ , dessen Eisenatome sich als zweiwertig erwiesen haben<sup>2)</sup>. Die Erfahrung muß dann zeigen, ob sich unsere gewöhnlichen Valenzzahlen der einzelnen Elemente für den ganzen Bereich der Verbindungen erster Ordnung als gültig erweisen.

Weiterhin steht zu hoffen, daß uns die Kristallstrukturanalyse dazu verhelfen wird, das große Reich der Silikate, das sich rein chemisch nur recht schwer anpacken läßt, strukturell zu erschließen, zumal durch den beachtenswerten Versuch *Jakobs*<sup>3)</sup>, auf Grund petrographischer Gesichtspunkte bestimmte Koordinationsformeln für die Silikate zu entwerfen, die Deutung der Röntgenogramme sehr erleichtert werden kann.

Ob es mit Hilfe der Röntgenstrahlenphysik auch gelingen wird, die Kristallstrukturen der

organischen Verbindungen in allen Einzelheiten zu enträtseln, erscheint mir, wenn wir von einfacheren Fällen absehen, recht zweifelhaft. Soviel ist aber sicher, daß bei der Kristallisation organischer Verbindungen die Einzelmoleküle ihre Sonderexistenz beibehalten<sup>1)</sup>, sonst wäre es ja ganz unverständlich, daß die feinsten Isomerieerscheinungen beim Lösen und auch meist beim Schmelzen der Kristalle unverändert bestehen bleiben. In welcher Art und Weise sich die Moleküle der organischen Verbindungen, die ja selbst nach ganz bestimmten raumgeometrischen Prinzipien aufgebaut sind, gegenseitig zu Kristallstrukturgebilden ordnen, wird ganz von den zur Verfügung stehenden Restaffinitäten abhängen, so daß zu hoffen steht, daß das Studium der organischen Molekülverbindungen, deren Bildung ja auf der gegenseitigen Absättigung von Restaffinitäten beruht, hier fördernd eingreifen wird. Umgekehrt werden aber, wie ich vor kurzem zu zeigen versucht habe, unsere heutigen Vorstellungen über den Kristallaufbau auch wieder befruchtend auf die Erforschung und Theorie der organischen Molekülverbindungen einwirken<sup>2)</sup>.

Daß beim Kristallaufbau organischer Verbindungen die Einzelmoleküle erhalten bleiben, bezieht sich natürlich nicht auf salzartige Stoffe, wie etwa die Alkaloidsalze, Farbstoffsalze usw. Diese werden sich als heteropolare Verbindungen in ihrem Kristallaufbau ganz dem Kochsalz und anderen anorganischen Salzen anschließen, so daß in ihren Kristallen die organischen Radikale R in bestimmter Art und Weise von 4, 6 oder auch 8 negativen Resten X umgeben sind. Aus dieser Ansicht lassen sich wichtige Schlüsse auf die Konstitution der organischen Salze, vor allem der Farbstoffsalze ziehen<sup>2)</sup>.

## 2. Die Röntgenstrahlenphysik und das periodische System der Elemente.

Nach dem im Jahre 1869 von *Mendelejeff* und *Lothar Meyer* aufgestellten natürlichen System der Elemente sind die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte. Ordnet man die Elemente nach wachsendem Atomgewicht, so findet man die wichtige Tatsache, daß die Eigenschaften aufeinanderfolgender Elemente sich gesetzmäßig abstufen und daß nach einer gewissen Zahl von Elementen chemisch ähnliche wiederkehren. Es ist daher möglich, die Elemente derart nach steigendem Atomgewicht tabellarisch zu ordnen, daß die Eigenschaften der horizontal von links nach rechts aufeinanderfolgenden Elemente sich sprungweise<sup>3)</sup> (aber gesetzmäßig) ändern, und daß die senkrecht unterein-

<sup>1)</sup> Diese Betrachtungen gelten auch für die betainartig konstituierten Farbstoffe.

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 97, 161 (1916).

<sup>3)</sup> Helvetia chemica acta 1920.

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Pfeiffer Ber. 49, 2431 (1916); Willstätter, Z. angew. Ch. 32, 331 (1919); vor allem aber A. Reis „Die chemische Deutung der Kristallstruktur“, Z. f. Elektrochemie 1920, Seite 412.

<sup>2)</sup> Z. anorg. u. allgem. Chem. 112, 95 (1920).

<sup>3)</sup> Bezieht sich vor allem auf die Wertigkeit.

anderstehenden Elemente natürliche Familien bilden<sup>1)</sup>.

Von den verschiedenen Mängeln des periodischen Systems seien hier nur 2 hervorgehoben.

Will man erreichen, daß jedes Element denjenigen Platz im System einnimmt, der seiner chemischen Natur entspricht, so muß man an 3 Stellen das Prinzip der Anordnung der Elemente nach der Größe des Atomgewichts durchbrechen. Ihren gesamten chemischen Eigenschaften nach gehören im periodischen System:

Argon	vor	Kalium
39,88		39,10
Kobalt	vor	Nickel
58,97		58,68
Tellur	vor	Jod
127,5		126,92

und doch haben Argon, Kobalt und Tellur ein größeres Atomgewicht als Kalium, Nickel und Jod. Die Vermutung, daß Fehler in den Atomgewichtsbestimmungen vorlägen, hat sich nicht bestätigt. Äußerst sorgfältige, von zahlreichen Forschern durchgeführte Untersuchungen haben definitiv gezeigt, daß bei diesen Elementen das periodische System versagt, wobei aber die immerhin bemerkenswerte Tatsache hervorzuheben ist, daß bei den 3 Elementenpaaren die Differenzen der jeweiligen Atomgewichtszahlen recht klein sind. Sehr schwierig gestaltet sich auch die Unterbringung der zahlreichen seltenen Erdmetalle von Lanthan (At.-Gew. 139) bis Lutetium (At.-Gew. 175) resp. Cettium (At.-Gew. > 175). Fast alle Versuche, diese Elemente, die sich in ihren Eigenschaften ganz außerordentlich nahe stehen, ins periodische System ohne Zwang einzuordnen, sind fehlgeschlagen<sup>2)</sup>. Es ist sogar die Frage aufgeworfen worden, ob es nicht am richtigsten sei, sie an einer einzigen oder auch zwei Stellen des periodischen Systems zu vereinigen, oder sie überhaupt aus dem System zu entfernen. Über ihre Zahl war man auch bisher ganz im Unklaren.

Hier greift nun die moderne Röntgenstrahlenphysik ein und bringt die Probleme ein gutes Stück vorwärts.

Seitdem durch die grundlegenden Arbeiten von *v. Laue* und *W. H. und W. L. Bragg* eine Röntgenstrahlenspektroskopie besteht, wissen wir, daß die Elemente dazu angeregt werden können, etwa durch auffallende Kathodenstrahlen, ein linienförmiges Röntgenspektrum, ein sog. Hochfrequenzspektrum auszusenden (Größenordnung der Wellenlängen 0,1  $\mu$ ). Ein solches Hochfrequenzspektrum eines Elementes ist durch einige wenige charakteristische Spektrallinien ausgezeichnet, deren Lage und Schärfe ganz unabhängig davon ist, ob das betreffende Element im freien

Zustand oder in Form einer chemischen Verbindung vorliegt. Z. B. zeigt Chlorkalium einfach eine Übereinanderlagerung der Röntgenspektren des Kaliums und Chlors.

Die nähere Untersuchung dieser Spektren, vor allem durch *Barkla*, *Moseley* und *Siegbahn* hat das wichtige Resultat ergeben, daß die charakteristischen Linien der leichteren Elemente, von Natrium bis Neodym, alle denselben Bau haben und um so kurzwelliger sind, je größer das Atomgewicht ist. Diese „K-Spektren“ bestehen aus 5 Linien  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ ,  $K\beta_1$ ,  $K\beta_2$  und  $K\gamma$ , von denen die nahe beieinander liegenden Linien  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  die stärksten sind. Vom Zink ab (bis zum Uran) kommt noch ein zweites Liniensystem von größeren Wellenlängen, das L-Spektrum hinzu; vom Dysprosium ab haben wir neben dem L-Spektrum das besonders langwellige M-Spektrum. *Moseley* hat nun zuerst die grundlegende Tatsache erkannt, daß ein ganz einfacher Zusammenhang besteht zwischen den Wellenlängen resp. den Schwingungszahlen<sup>1)</sup> der Röntgenlinien und den Zahlen, welche uns die Stellung der betr. Elemente im periodischen System angeben, den sog. Ordnungszahlen der Elemente. Wir erhalten diese Zahlen, indem wir die Elemente gemäß ihrer Stellung im periodischen System fortlaufend durchzählen.

Das Moseleysche Gesetz der Hochfrequenzspektren lautet: *Die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen sind lineare Funktionen der Ordnungszahlen der Elemente.* Mathematisch ausgedrückt: 
$$\sqrt{\nu} = c(N - a),$$

wenn wir unter  $\nu$  die Schwingungszahl, unter  $N$  die Ordnungszahl und unter  $c$  und  $a$  zwei Konstanten verstehen, deren numerische Werte von der Art der Strahlung (K-, L- oder M-Strahlung) abhängen.

In diesem Gesetz dürfen wir nicht etwa die Ordnungszahlen durch die Atomgewichtszahlen ersetzen; zwischen den Schwingungszahlen und den Atomgewichtszahlen herrscht keine so einfache Beziehung.

Die Bedeutung der Moseleyschen Formel für das periodische System leuchtet ohne weiteres ein. So haben wir jetzt die Möglichkeit, die Stellung eines Elements im periodischen System, charakterisiert durch seine Ordnungszahl, dadurch eindeutig experimentell zu bestimmen, daß wir sein Röntgenspektrum aufnehmen. Auch läßt sich jetzt genau die Zahl der bis zum Uran, dem Element mit höchstem Atomgewicht, theoretisch möglichen Elemente, also auch die Zahl der noch fehlenden Elemente angeben. Da Uran nach *Moseley* die Ordnungszahl 92 besitzt, so haben wir vom Wasserstoff bis zum Uran 92 und nicht mehr Elemente<sup>2)</sup>. Von diesen fehlen

<sup>1)</sup> Siehe die Elemententafel am Schlusse der Abhandlung.

<sup>2)</sup> Siehe aber das Wernersche Periodische System in *A. Werner*: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie“.

<sup>1)</sup> Zahl der Schwingungen pro Sekunde = Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Strahlung dividiert durch die Wellenlänge.

<sup>2)</sup> Auf die isotopen Elemente soll hier nicht eingegangen werden.

nur noch wenige: Die Elemente mit den Ordnungszahlen 43 und 75 (Angehörige der Manganfamilie), ein Halogen mit der Ordnungszahl 85, ein Alkalimetall mit der Ordnungszahl 87 und zwei seltene Erdmetalle mit den Zahlen 61 und 72, von denen das letztere vielleicht in dem Celtium von Urbain vorliegt.

Weiterhin wissen wir heute, daß, entsprechend der Wernerschen Form des periodischen Systems, die seltenen Erdmetalle aufeinanderfolgende Glieder der großen Cäsiumperiode sind und nicht etwa aus dem System ganz herausfallen. Die Untersuchung der Röntgenspektren der seltenen Erdmetalle ergab unzweifelhaft, daß Cer die Ordnungszahl 58, Tantal die Ordnungszahl 73 besitzt, und daß sich zwischen ihnen die seltenen Erdmetalle, Atomgewichte 140,6 bis 175,0 mit den Zahlen 59—71 einordnen<sup>1)</sup>. Die Zahl der theoretisch möglichen seltenen Erdmetalle ist also jetzt genau bekannt.

Eindeutig festgelegt ist jetzt auch die gegenseitige Stellung der Elemente Kobalt und Nickel, Tellur und Jod, die den Chemikern, wie wir oben sahen, so viel Kopfzerbrechen verursacht hat. Nehmen wir als Beispiel das Elementenpaar Kobalt und Nickel mit den Atomgewichten 58,97 und 58,68. Den chemischen Eigenschaften nach müssen wir, entgegen der relativen Größe der Atomgewichte, Kobalt vor Nickel setzen (siehe weiter oben). Die Messung der Wellenlängen der Strahlen  $K\alpha_1$  ergab für Kobalt den Wert 0,1781  $\mu$ , für Nickel den Wert 0,1653  $\mu$ , so daß die Quadratwurzeln der entsprechenden Schwingungszahlen 12,98 und  $13,47 \times 10^8$  sind<sup>2)</sup>. Daraus folgt aber einwandfrei, daß Nickel, trotz des kleineren Atomgewichts, eine höhere Ordnungszahl als Kobalt hat, ganz in Übereinstimmung mit der üblichen Anordnung der beiden Elemente im periodischen System.

Entsprechend läßt sich auch zeigen, daß Jod eine um eine Einheit höhere Ordnungszahl als Tellur hat, trotzdem sein Atomgewicht das kleinere ist. Auch hier stimmt die Reihenfolge der Ordnungszahlen überein mit der gegenseitigen Stellung, die wir den beiden Elementen ihrem chemischen Charakter nach im periodischen System geben müssen.

Diese Tatsachen lassen aufs schönste erkennen, daß nicht das Atomgewicht, sondern die nach dem Gesetz von Moseley experimentell bestimmbare Ordnungszahl maßgebend für den chemischen Charakter und die Stellung des betreffenden Elementes im periodischen System ist.

Was ist aber der innere Grund für die maßgebende Rolle, die der Ordnungszahl zukommt? Um hier klar zu sehen, müssen wir noch kurz auf die Rutherford-Bohrsche Atomtheorie eingehen. Nach Rutherford und Bohr stellen die

Atome winzige Planetensysteme dar, in denen ein elektropositiver Zentralkern von einer größeren oder geringeren Zahl von negativen Elektronen umkreist wird, wobei die Zahl dieser Elektronen für ein gegebenes Element gleich der Ordnungszahl desselben ist. Da nun die chemischen Eigenschaften der Elemente auf die Zahl und gegenseitige Gruppierung der kreisenden Elektronen zurückgeführt werden müssen, so ist damit die Bedeutung der Ordnungszahl für den Chemismus der Atome auf einfache Weise erklärt.

Die Tatsache, daß der chemische Charakter der Elemente eine periodische Funktion der Ordnungszahl ist, wird heute so gedeutet, daß die Elektronen in gesetzmäßiger Art und Weise auf einzelne Kugelschalen verteilt sind, daß für jede neue, mit einem Alkalimetall beginnende Periode eine neue Kugelschale „angelegt“ wird, und daß bei der Wirkung der Atome aufeinander in erster Linie die Elektronen der äußersten Schale in Betracht kommen.

Daß mit ganz wenigen Ausnahmen mit wachsender Ordnungszahl eines Elements sein Atomgewicht steigt, liegt daran, daß der Atomkern, der ja fast die ganze Masse des Atoms in sich faßt, mit wachsender Zahl der Elektronen des Elektronenkranzes seine freie positive Ladung, die sich aus positiven und negativen Einheiten zusammensetzt, erhöhen muß, damit das Atom nach außen hin elektroneutral bleibt; diese Erhöhung der positiven Ladung geschieht aber im allgemeinen durch Einbau positiver Massenteilchen, etwa eines Wasserstoff- oder Heliumatomkerns<sup>1)</sup>. Die schon mehrfach erwähnten Anomalien des periodischen Systems, die sich auf die relativen Atomgewichtszahlen von Argon und Kalium, Kobalt und Nickel, Tellur und Jod beziehen, werden voraussichtlich ihre Erklärung darin finden, daß die betreffenden Elemente (wie wohl die meisten) aus Gemischen von Isotopen bestehen. Die neuesten Versuche von Aston<sup>2)</sup> über die Massenspektren der Elemente werden sicherlich bald zu einer Lösung dieses Problems führen.

Den Abschluß unserer Betrachtungen über den Einfluß der Röntgenstrahlenphysik auf die Chemie möge die Mitteilung einer modernen Fassung des periodischen Systems der Elemente unter Einfügung der Atomgewichts- und Ordnungszahlen bilden (verbessertes Wernersches System). Zu seiner Kennzeichnung sei kurz folgendes angegeben: Wir haben zunächst eine kleinste Periode (Vorperiode), bestehend aus nur zwei Elementen Wasserstoff und Helium; dann folgen zwei kleine Perioden (Li- und Na-Periode) von je acht Elementen und zwei große Perioden (K- und Rb-Periode) aus je 18 Elementen; nun kommt eine extrem große Periode (Cs-Periode), die 32 Elemente umfaßt, und eine Schlußperiode

<sup>1)</sup> Wahrscheinlich hat Celtium die Ordnungszahl 72.

<sup>2)</sup> Diese Zahlen, wie auch einige sonstige Angaben dieses Abschnitts, sind der ausgezeichneten „Atomtheorie“ von Leo Graetz entnommen.

<sup>1)</sup> Es kann auch aus dem Atomkern ein negatives Elektron abgegeben werden.

<sup>2)</sup> Nature 105, 547 (1920).

Periodisches System der Elemente.

1 H 1,008																	2 He 4,00
3 Li 6,94											4 Be 9,1	5 B 11,0	6 C 12,00	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,0	10 Ne 20,2
11 Na 23,00											12 Mg 24,32	13 Al 27,1	14 Si 28,3	15 P 31,04	16 S 32,06	17 Cl 35,46	18 Ar 39,88
19 K 39,10	20 Ca 40,07	21 Sc 44,1	22 Ti 48,1	23 V 51,0	24 Cr 52,0	25 Mn 54,93	26 Fe 55,84	27 Co 58,97	28 Ni 58,68	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,9	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 82,92
37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 120,2	52 Te 127,5	53 J 126,92	54 Xe 130,2
55 Cs 132,81	56 Ba 137,37	57 La 139,0	58 Ce 140,25	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 —	76 Os 190,9	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,0	82 Pb 207,20	83 Bi 208,0	84 Po (210,0)	85 —	86 Nt 222,0
87 —	88 Ra 226,0	89 Ac (226)	90 Th 232,15	91 Pa (230)	92 U 238,2												

59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 —	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 159,2	66 Dy 162,5	67 Ho 163,5	68 Er 167,7	69 Tu 168,5	70 Yb 173,5	71 Lu 175,5	72 Ct ?
-------------------	-------------------	---------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	---------------

(Ra-Periode), aus der bisher nur einzelne Elemente bekannt sind, so daß wir über ihre Länge noch nichts aussagen können. Die Zahl der Elemente der einzelnen Perioden läßt sich mit Hilfe der Formel  $Z = 2n^2$  berechnen, in der  $n$  die Reihe der ganzen Zahlen von 1—4 bedeutet<sup>1)</sup>.

Die große Cäsiumperiode umfaßt auch die seltenen Erdmetalle, von denen die zwischen Cer und Tantal stehenden (Ordnungszahlen 59 bis 72) nur deshalb ausgesondert und abseits geschrieben worden sind, um die Übersichtlichkeit des Systems, das sonst allzu sehr in die Breite wachsen würde, zu erleichtern. Dieses Vorgehen ist deshalb nicht weiter störend, weil die seltenen Erdmetalle von Neodym bis Celtium weder in der Kalium- und Rubidium-, noch in der Radiumreihe Verwandte haben. Ebenso wenig wie sich zwischen Zirkon und Niob seltene Erdmetalle oder verwandte Elemente befinden, existieren solche zwischen Thorium und Protaktinium; die zugehörigen Ordnungszahlen zeigen das ganz scharf.

Das hier nach dem Vorgang von *Werner* durchgeführte Prinzip, die einzelnen Perioden mit den Alkalimetallen, und nicht, wie meist noch üblich, mit den Edelgasen beginnen zu lassen, bietet den großen Vorteil, daß die Anlage einer neuen Elektronenschale jedesmal mit dem Periodenanfang zusammenfällt.

Die in gewissen Eigenschaften der Elemente der großen Perioden zutage tretende doppelte Periodizität durch eine Ineinanderschachtelung der Reihen, Bildung von Haupt- und Nebengruppen, zu veranschaulichen, halte ich schon aus didaktischen Gründen, der geringen Übersichtlichkeit wegen, nicht für zweckmäßig. Man sollte sich darauf beschränken, nur die wesentlichsten Eigenschaften der Elemente im System zum Ausdruck zu bringen, und auf die Darstellung von Parallelen, die sich oft nur in einer einzigen Verbindungsstufe zeigen (siehe Mangan und die Halogene), verzichten<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Die hier angegebene Fassung des periodischen Systems benutze ich seit mehreren Jahren bei meinen Vorlesungen über anorganische Chemie; sie hat sich sehr gut bewährt.

<sup>1)</sup> *Rydberg*, Lunds Universitets Arsskrift. N. F. Afd. 2, 9, No. 13. J. de Chim. Phys. 12, 535 (1914).