

Die chemische Valenz als Energiefrage¹⁾.

Von H. G. GRIMM und K. F. HERZFELD, München.

Vorgetragen von H. G. Grimm am 28. September 1923 auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Jena.

(Eingeg. 28./I. 1924.)

Die Frage nach dem Wesen der chemischen Bindung und die eng damit verknüpfte Frage nach dem Wesen der Wertigkeit oder Valenz beschäftigt die Chemiker seit rund 100 Jahren. Wir erinnern nur an die elektrisch-dualistische Theorie von Berzelius, der in der elektrostatischen Anziehung entgegengesetzt geladener Teilchen die Kraft sah, welche die Atome zwingt, Verbindungen einzugehen. Es ist ferner zu erinnern an die bekannte Regel von Abegg und Bodländer, die besagt, daß die Summe der Normalvalenzen und der Kontravalenzen gleich acht sei. Von physikalischer Seite brachte man schon bald nach Aufstellung der Elektronentheorie die chemische Valenz in Zusammenhang mit einer entsprechenden Zahl locker gebundener Elektronen. Diese Auffassung vertrat Drude auf Grund seiner Dispersionsmessungen und J. J. Thomson im Zusammenhang mit seinem Atommodell; speziellere Vorstellungen entwickelte J. Stark. Die ersten Bohrschen Arbeiten legten dann ab 1913 den Grund zu der jetzt allgemein angenommenen Theorie über den Bau der Atome und ermöglichten Kossel und G. N. Lewis, einen wichtigen, das Wesen der Valenz klärenden Schritt vorwärts zu tun. Gestützt auf das von Werner, Abegg u. a. vorbereitete Material schlossen Kossel und Lewis 1916 aus der Valenzbetätigung der vor und nach den Edelgasen stehenden Elemente auf besonders stabile Elektronenanordnungen in den Edelgasatomen. Diese Anordnungen (Schalen) mit 8 Elektronen sollten von den Nachbarelementen

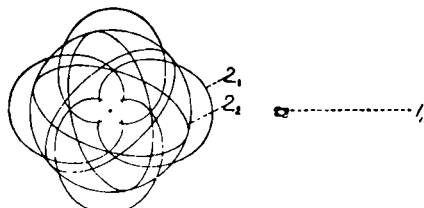


Fig. 1. Neon (10) nach N. Bohr.
(Aus H. A. Krämers, Die Naturwissenschaften 11, 558 [1923]).

durch Elektronenabgabe (Metalle) oder Elektronenaufnahme (Metalloide) unter Ionenbildung angestrebt werden; die elektrostatische Anziehung der gebildeten Ionen aber sollte die Verkettung der Atome zum Salz bewirken. Bei der näheren Erläuterung dieses Vorganges der Salzbildung benützen wir noch einige Ergebnisse, die seit Kossel hinzugekommen sind. Nach Bohr hat das Ne-Atom mit der Ordnungszahl $Z = 10$ 2 Elektronen auf 1.-Kreisbahnen, 4 Elektronen, die sich in 2.-Ellipsen- und vier, die sich in 2.-Kreisbahnen²⁾ bewegen, wie das in Fig. 1 angedeutet ist. Das Na-Atom ($Z = 11$) besitzt außer diesen ein Elektron, das in einer weit ausladenden 3.-Ellipse umläuft, während das F-Atom ($Z = 9$) sich vom Ne vermutlich nur dadurch unterscheidet, daß eine der vier 2.-Kreisbahnen unbesetzt ist. Bei der Reaktion $(Na) + (F) \rightarrow [NaF]$ gibt das Na sein 3.-Elektron an das F ab, welches dieses unter Abgabe von Energie an sich reißt. Die gebildeten Ionen Na^+ und F^- haben die gleiche Elektronenkonfiguration, nämlich die des Neons, sie unterscheiden sich, abgesehen von der verschiedenen Aufladung, nur dadurch, daß $F^- > Na^+$, da natürlich die um zwei Einheiten höhere Kernladung des Na^+ -Ions die Elektronenbahnen näher an den Kern heranholt als die des F^- -Ions. Die beiden Ionen ziehen sich durch ihre entgegengesetzten Ladungen an, ihre Elektronenhüllen dagegen stoßen sich ab. Die Ruhelage ist erreicht, wenn anziehende und abstoßende Kräfte einander das Gleichgewicht halten (Bohrn); dies tritt in einer Entfernung von der Größenordnung der Ionenradien von selbst ein, wie das von Fajans und Herzfeld berechnete Schema der Fig. 2

zeigt, in dem Ionenradien und Ionenabstand in $A = 10^{-8}$ cm enthalten sind.

Bei der soeben besprochenen Reaktion erweist sich das Natrium als einwertig, und Bohr und Kossel vertreten die Auffassung, daß seine Einwertigkeit im Zusammenhang stehe mit der ausgezeichneten Lage eines Elektrons im Na-Atom und der dadurch bedingten „leichten Ablösbarkeit“ dieses Elektrons. In entsprechender Weise sollte allgemein die Wertigkeit der auf die Edelgase folgenden Metalle durch die Zahl der außerhalb der stabilen Schalen befindlichen, leicht ablösbaren sogenannten „Valenzelektronen“ bedingt sein. Die nähere Untersuchung hat jedoch ergeben, daß keins dieser beiden Kennzeichen, ausgezeichnete Lage und leichte Ablösbarkeit eines Valenzelektrons, Allgemeingültigkeit besitzt, so daß die Definition der Valenz und des Valenzelektrons präzisiert werden muß.

Nach den neueren Ergebnissen Bohrs befinden sich nämlich die Valenzelektronen keineswegs immer in der äußersten Schale der Atome, sondern werden wie beim Scandium, Titan, bei Cer und vielen anderen Elementen in die nächstinnere Schale aufgenommen. Man kann also aus der Elektronenverteilung an der Atomoberfläche, z. B. Scandium 2, 8, 9, 2, nicht auf die Zahl der ablösbaren Elektronen schließen, sondern entnimmt erst aus dem Verhalten des Scandiums bei chemischen Reaktionen und aus optischen Daten, daß drei Elektronen unter Bildung eines Ions mit Edelgasschale abgelöst werden. Beim Kupfer fungiert sogar ein Elektron aus einer stabilen 18-Schale als „Valenzelektron“, während

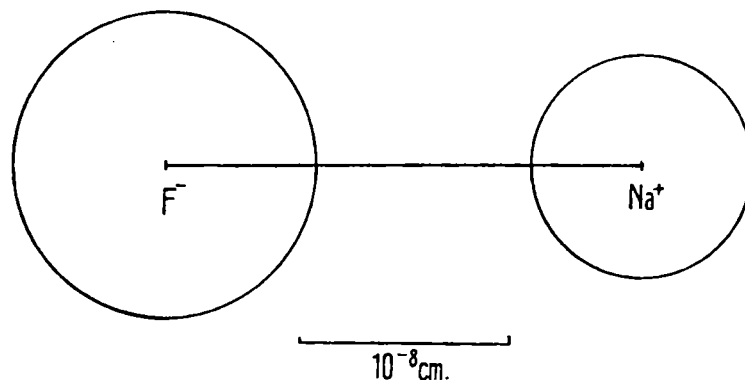


Fig. 2. (Nach K. Fajans und K. F. Herzfeld.)

andererseits, z. B. beim zweiwertigen Zinn und Blei, nicht alle außerhalb der stabilen 18-Schale liegenden Elektronen abgelöst werden. Man sieht hieraus, daß die „leichte Ablösbarkeit“ der Elektronen bei chemischen Reaktionen nicht eindeutig durch die Zugehörigkeit oder Nichtzugehörigkeit zu einer stabilen Schale bedingt ist.

Das Maß für die Ablösbarkeit eines Elektrons ist die Ionisierungsarbeit oder Ionisierungsspannung des Metalls, d. h. die Energie I_1 , I_2 usw., die man zuführen muß, um dem Metall das erste, zweite usw. Elektron zu entreißen. Betrachtet man sich nun die aus optischen, Stoßionisations- und röntgenspektroskopischen Messungen entnommenen Ablösearbeiten für den Vorgang



dann erkennt man, daß man nicht einfach sagen kann: „Alle Valenzelektronen sind leicht ablösbar“. In der dritten Periode z. B. lauten die Zahlen für die Ablösearbeiten I_1 des ersten, I_2 des zweiten, I_3 des dritten Elektrons in kcal pro G-Atom:

Ne	Na	Mg	Al	
496	118	174	136	I_1
		344	440	I_2
			650	I_3

Man braucht hiernach zur Ionisierung von Neon weniger Energie als zur Bildung von Mg^{++} und Al^{+++} , ja, Neon benötigt weniger Energie zur Ionisierung, als man allein zur Entfernung des dritten Aluminiumelektrons braucht, und trotzdem hat man niemals $NeCl$, leicht dagegen $AlCl_3$ darstellen können.

Da wir also feststellen müssen, daß weder die Zugehörigkeit eines Elektrons zu der Gruppe mit der jeweils höchsten Hauptquantenzahl im Atom und die dadurch bedingte ausgezeichnete Lage des Elektrons, noch auch seine in Zahlen ausgedrückte Ablösearbeit eine allgemeine Charakterisierung eines Valenzelektrons erlauben, drängt sich die

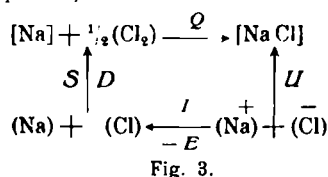
¹⁾ Die ausführliche Publikation ist in der Z. f. Phys. 19, 141 [1923] erschienen; dort auch die Literaturangaben.

²⁾ Bekanntlich werden die Bahnen der Elektronen im Atom durch die Hauptquantenzahl n und die Nebenquantenzahl k , geschrieben n_k charakterisiert. n bestimmt die große Achse, k/n gibt das Verhältnis der kleinen zur großen Achse der Ellipsen; $k = n$ bedeutet also Kreisbahnen.

Frage auf, wodurch denn eigentlich das „Valenzelektron“ allgemein gekennzeichnet ist. Im einzelnen haben wir etwa folgende Fragen zu stellen: Warum leisten die „chemischen Kräfte“ bei Aluminium, was zu leisten sie beim Neon nicht imstande sind? Wie hängt die Ablösbarkeit eines Elektrons durch chemische Reaktionen mit der Festigkeit seiner Bindung zusammen? Warum machen die „chemischen Kräfte“ fast immer vor der abgeschlossenen Schale halt, d. h. warum kennen wir NeCl , NaCl_2 , MgCl_3 , AlCl_4 nicht?

Zur Beantwortung der gestellten Fragen brauchen wir ein Maß für die „chemischen Kräfte“, ein Maß zur Beurteilung der Frage, ob sich eine denkbare Verbindung bilden kann oder nicht. Dieses Maß ist die Änderung der freien Energie, d. h. die maximale Arbeit, die bei der betreffenden Reaktion gewonnen werden kann. Nimmt bei einer Reaktion die freie Energie ab, so verläuft der Vorgang freiwillig. Da wir nur Näherungsrechnungen für einfache, polar aufgebaute feste Körper durchführen können, so benutzen wir statt der Änderung der freien Energie die Änderung der Gesamtenergie, das ist die Bildungswärme, denn das Nernstsche Theorem zeigt, daß wir dabei innerhalb unserer Fehlergrenzen bleiben. Wir rechnen also in erster Näherung mit der Gültigkeit des Prinzips von J. Thomson und D. Berthelot und nehmen an, daß Verbindungen, deren Bildungswärmen stärker negativ als etwa 15 kcal pro g-Äquivalent sind, nicht existieren³⁾, daß dagegen Stoffe, deren Bildungswärme größer als 15 kcal ist, sich aus den Elementen bilden können; für Werte, die zwischen +15 und -15 kcal liegen, kann ohne genauere Rechnung nichts ausgesagt werden.

Um die Bildungswärme hypothetischer Verbindungen wie NeCl , NaCl_2 , MgCl , MgCl_3 usw. zu berechnen und daraus auf ihre Existenzmöglichkeit zu schließen, benutzen wir den in Fig. 3 dargestellten Bornschen Kreisprozeß,



in welchem die Bildung einer Verbindung auf zwei Wegen vorgenommen wird. So können wir uns die Herstellung von festem Kochsalz $[\text{NaCl}]$ aus metallischem Natrium $[\text{Na}]$ und gasförmigem Chlor (Cl_2) in folgende Abschnitte zerlegt denken:

1. Das $[\text{Na}]$ wird sublimiert, wobei ihm die Sublimationswärme S zugeführt wird; die nach außen abgegebene Energie ist $(-S)^*$.
2. Den gasförmigen (Na) -Atomen wird unter Zufuhr der Ionisationsarbeit I je ein Valenzelektron entrissen $(-I)$.
3. Die Chlormolekeln werden durch Zufuhr der Dissoziationsarbeit D (pro Grammatom) in Atome zerlegt und durch je ein Elektron in Cl -Ionen verwandelt, wobei die Elektronenaffinität E pro g-Atom Cl frei wird $(E-D)$.

Schließlich läßt man die voneinander getrennten gasförmigen (Na^+) und (Cl^-) -Ionen zum festen $[\text{NaCl}]$ -Gitter zusammentreten, wobei die Gitterenergie U abgegeben wird $(+U)$.

Die Schlußgleichung für die Bildungswärme von $[\text{NaCl}]$ lautet also:

$$Q_{\text{NaCl}} = -S_{\text{Na}} - J_{\text{Na}} + E_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}} + U_{\text{NaCl}} \quad (1)$$

Wenn wir in entsprechender Weise die Bildungswärme einer hypothetischen Verbindung, z. B. von NeCl , berechnen wollen, so gilt die Gleichung

$$Q_{\text{NeCl}} = -S_{\text{Ne}} - J_{\text{Ne}} + E_{\text{Cl}} - D_{\text{Cl}} + U_{\text{NeCl}} \quad (2)$$

Wir kennen hierin $S (= 0)$ und I , E und D haben den gleichen Wert wie in (1), und nur U_{NeCl} , die Gitterenergie, ist unbekannt.

Wir machen nun die Annahme, daß Ne^+ und Cl^- zu demselben Gitter zusammentreten wie Na^+ und Cl^- , und daß allgemein ein hypothetisches Kation denselben Kristallgittertypus liefert wie das gleichgeladene, wirklich vorkommende Ion der gleichen Periode, daß also z. B. NaCl_2 und AlCl_2 das gleiche Gitter wie MgCl_2 hätten, wenn sie existierten. Selbst wenn dieses Gitter nicht das stabilste wäre, so spielt das keine Rolle, da die Umwandlungswärmen polymorpher Formen nur von der Größenordnung weniger kcal sind.

Für die gesuchte Gitterenergie des NeCl ist nach Born der Ionenabstand r im Gitter maßgebend, denn es gilt

$$U = \frac{\text{konst.}}{r} \quad (3)$$

d. h. die Gitterenergie eines Alkalihalogenids ist seinem Gitterabstand umgekehrt proportional. Der Gitterabstand wächst mit steigender Größe von Anion und Kation und, soviel wir wissen, mit abnehmender Symmetrie der Ionen. Wir haben also Na^+ und Ne^+ in bezug auf Größe und Symmetrie zu vergleichen. Nach der Bohrschen Theorie unterscheiden sie sich dadurch, daß im Ne^+ nur drei, im Na^+ dagegen vier Elektronen in $2p$ -Bahnen umlaufen, während die vier $2s$ -Bahnen in beiden vorhanden sind. Da die $2p$ -Bahnen sich näher am Kern befinden als der äußere Teil der $2s$ -Bahnen (s. Fig. 1), so ist man wohl berechtigt anzunehmen, daß Ne^+ und Na^+ sich wesentlich nur dadurch unterscheiden, daß Ne^+ , der kleineren Kernladung entsprechend, etwas größer und unsymmetrischer als Na^+ ist. Wir haben daher anzunehmen, daß in der Formel (3) r etwas größer als bei NaCl , die Gitterenergie von NeCl etwas kleiner als die von NaCl ist: $U_{\text{NeCl}} < U_{\text{NaCl}}$. Zur Berechnung von Q_{NeCl} setzen wir also in (2) statt U_{NeCl} ein: $< U_{\text{NaCl}}$ und erhalten die Zahlen

$$Q_{\text{NeCl}} = -0 - 496 + 61 + < 181$$

$$Q_{\text{NeCl}} < -254 \text{ kcal.}$$

Da beide Vorzeichen ($<$ und $-$) in derselben Richtung liegen, dürfen wir schließen, daß NeCl offenbar deshalb nicht existiert, weil seine Bildungswärme sehr stark negativ ist, daß es also stets unter großer Energieabgabe zerfallen würde, wenn es sich einmal gebildet hätte.

Ein Einwand, der hiergegen gemacht werden könnte, ist die Nichtberücksichtigung der „Deformationsenergie“, die nach Fajans zu erwarten ist, wenn man die Ionen nicht, wie dies bei der Ableitung der Formel (3) angenommen wurde, als starre Gebilde behandelt. Die bis jetzt möglichen Überschlagsrechnungen über die Größenordnung der Deformationsenergie lassen erwarten⁵⁾, daß sie unsere Schlüsse höchstens bei den Subhalogeniden der Erdalkalien (s. Tab. 3) stören könnten.

Wir haben nun in entsprechender Weise die Rechnung sowohl für eine Anzahl hypothetischer wie existierender Verbindungen durchgeführt und sind zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Tabelle 1. Ionisierungsarbeiten in kcal/g-Atom.				Tabelle 2. Bildungswärmen in kcal/Mol.			
Ne^+	Na^+	Mg^+	Al^+	NeF	NaF	MgF	AlF
496	118	174	137	< -241	111	< 30	< 48
	Na^{++}	Mg^{++}	Al^{++}		NaF_2	MgF_2	AlF_3
	$> + (800)$	344	440		< -156	211	< 133
		Mg^{+++}	Al^{+++}			MgF_3	AlF_4
		$> + 1089$	650			< -111	249
			Al^{++++}				AlF_5
			$> + 1617$				$< (-700)$

In Tabelle 1 sind die Ionisierungsarbeiten der Elemente des Anfangs der dritten Periode verzeichnet. Die aus röntgenspektroskopischen Daten stammenden Werte kennen wir nur als untere Grenzen, sie sind durch „ $>$ “ hervorgehoben. Der Zickzackstrich trennt die Ablösearbeiten der Elektronen der äußersten Edelgasschale (Ne -Schale) von den Werten für die weiter außen umlaufenden Elektronen. Man sieht, daß die Ionisierungsarbeit mit der Anzahl der abgelösten Elektronen steigt und einen besonders großen Sprung macht, wenn ein Elektron aus der stabilen Ne -Schale abgetrennt wird. In Tabelle 2 folgen die Bildungswärmen der denkbaren, z. T. hypothetischen Fluoride derselben Elemente. Der Zickzackstrich trennt die Verbindungen mit stark negativen Bildungswärmen, die also nach unsern Überlegungen nicht existieren können, von denen mit positiven Bildungswärmen. Man sieht nun, daß in beiden Tabellen die Trennungsstriche an den gleichen Stellen liegen, d. h. daß bei chemischen Vorgängen bei den besprochenen Elementen tatsächlich nur die Elektronen abgetrennt werden können, die außerhalb einer geschlossenen Edelgasschale liegen. Das negative Vorzeichen der Bildungswärmen von NeF , NaF_2 , MgF_3 , AlF_4 , ist der eigentliche Grund für das Auftreten der sogenannten positiven Maximalvalenz der Metalle. Der Vergleich zeigt ferner, daß man nicht etwa eine be-

³⁾ In den anorganischen Körperklassen einfacher, polar gebauter Verbindungen, auf die wir uns beschränken, sind keine instabilen Stoffe mit stark negativen Bildungswärmen bekannt, da sie zu rasch zerfallen würden.

⁴⁾ Alle Größen beziehen sich auf ein g-Atom-Element oder 1 Mol Salz.

⁵⁾ Die Überschlagsrechnungen setzen allerdings voraus, daß die Deformationsenergien bei hypothetischen Salzen, wie z. B. NeCl , von derselben Größenordnung sind wie bei den normalen Verbindungen, z. B. NaCl .

Tabelle 3.

Bildungswärmen in kcal. pro Mol. Die experimentell gemessenen Bildungswärmen der bekannten Verbindungen sind auf 1–2 kcal. genau bekannt. Die berechneten Werte unbekannter Verbindungen sind obere Grenzen; Werte, in denen geschätzte Ionisierungsarbeiten enthalten sind, sind eingeklammert.

M	MF	MCl	MBr	MJ	MF ₂	MCl ₂	MBr ₂	MJ ₂	MF ₃	MCl ₃	MBr ₃	MJ ₃
He	—272	—295	—305	—321								
Ne	—241	—254	—262	—276								
A	—121	—126	—133	—145								
Kr	(—92)	(—95)	(—101)	(—113)								
X	(—51)	(—51)	(—56)	(—67)								
Li	120,0	97,0	87,1	71,3								
Na	111,4	98,6	90,5	76,5	(—156)	(—216)	(—238)	(—267)				
K	109,3	104,1	97,5	86,2								
Rb	107,9	105,0	99,2	87,5								
Cs	106,6	106,4	101,2	90,4	(—27)	(—59)	(—76)	(—106)				
Cu	—	32,9	28,7	23,8	—	51,6	40,0	—				
Mg	30	18	10	—5	210,8	151,0	129,2	99,8	—111	—198	—227	—268
Ca	57*	52*	45	33*	239,2	190,4	169,2	141,0				
Sr	60	57	51	39	237,0	195,7	176,5	147,5				
Ba	62	61*	56	46	228,6	197,1	179,8	149,0				
Zn	—	42	38	33	144	97,2	83,4	64,2				
Cd	23	30	27	20	—	93,2	82,6	63,8				
Al	48	35	27	13	133	73	51	22	249,0	161,8	133,2	92,8

stimmt Zahl als obere Grenze für die Ionisierungsarbeit der Valenzelektronen angeben kann, sondern daß diese Grenze stark davon abhängt, das wievielte Elektron man gerade abtrennen will. So kann (siehe das oben angeführte Zahlenbeispiel) das erste Neonelektron mit 1 496 kcal bei der Reaktion mit Fluor nicht mehr abgetrennt werden, wohl aber das dritte Aluminiumelektron mit 1–650 kcal, und zwar im wesentlichen deshalb, weil das Halogenion bei der Anlagerung an das dreifach geladene Al⁺⁺⁺-Ion mehr Arbeit leisten kann als bei der Anlagerung an das einfach geladene Ne⁺-Ion. Genauer erkennt man das in Fig. 4.

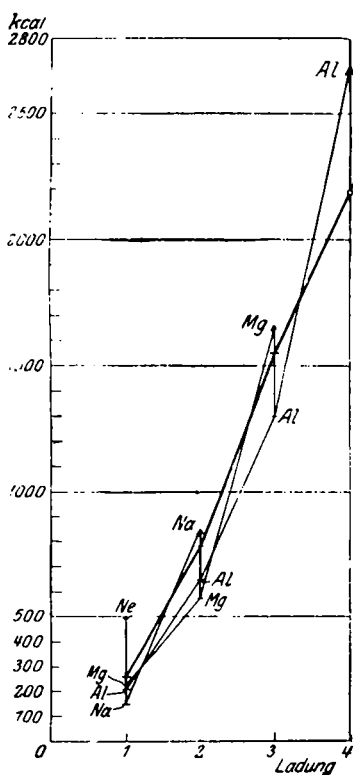


Fig. 4.

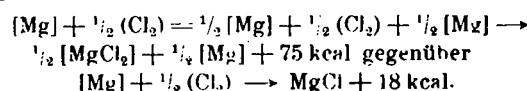
+ gemessene u. berechnete Werte
○ geschätzte Werte
△ untere Grenze der Werte
(Aus G. u. H. Ztschr. f. Phys. 19, 125 [1923].)

schneiden die stark ausgezogene Kurve und haben eine stark negative Bildungswärme; wir schließen daher auf Nichtexistenz des AlF₃. Die entsprechenden Verhältnisse liegen bei Ne, Na und Mg vor und auch hier erkennen wir im einzelnen, daß die chemischen Kräfte jedesmal vor der Edelgasschale haltmachen müssen, weil die entstehenden Verbindungen zu instabil wären.

In Tabelle 3 wird ein Überblick über das vorhandene Zahlenmaterial gegeben, bei dem es nicht auf Einzelheiten im Gang der Bildungswärmen homologer Salze, sondern auf die Größenordnung der Bildungswärmen der Verbindungstypen ankommt. Alle Alkalihalogenide z. B. haben Bildungswärmen um 100 kcal herum, alle Edelgashalogenide dagegen stark negative Bildungswärmen zwischen —50 und etwa —300 kcal. Wenn man also den Edelgasen die Ioni-

sierungsarbeit nicht etwa vorher durch Elektronenstoß zuführt, dann besteht nicht viel Aussicht, Edelgase in Halogenverbindungen zu überführen. Noch ungünstiger wäre, wie die Rechnung zeigt, die Aussicht von Versuchen, Edelgasoxyde oder -sulfide herzustellen, es sei denn, daß die noch nicht berechenbare Deformationsenergie die Verhältnisse in unerwarteter Weise ändert.

Die Erdalkalisubhaloide haben Bildungswärmen, die klein aber deutlich positiv sind; daraus darf man jedoch noch nicht auf ihre Existenzfähigkeit schließen, denn der Vergleich mit den Bildungswärmen der Dihalogenide zeigt, daß die Monohalogenide unter Energieabgabe in Metall und Dihalogenid zerfallen müssen. So liefert



Mit dieser Überlegung steht im Einklang, daß keine Magnesiumsubhaloide bekannt sind, wohl aber solche von Ca und Ba*), die jedoch nur bei hohen Temperaturen⁷⁾ stabil sind, bei gewöhnlicher Temperatur also unter Wärmeabgabe zerfallen. Tatsächlich liegen auch nach unserer Rechnung bei diesen Metallen die Zahlen für die Subhaloide günstiger als für Mg⁺ oder Al⁺.

Bei den zweiwertigen Verbindungen der Tabelle 3 treffen wir ähnliche Verhältnisse an. Hohe positive Bildungswärmen kommen den tatsächlich existierenden Erdalkalidihalogeniden zu; die unbekannten Alkalihalogenide⁸⁾ dagegen zeigen negative Bildungswärmen. Die Aluminiumdihalogenide haben viel kleinere Bildungswärmen als die Trihalogenide und müßten in diese und Metall zerfallen.

Fig. 5 zeigt, weshalb die auf die Edelgase folgenden Metalle so verschieden ein-, zwei- und dreiwertig sind, daß man kaum andere Wertigkeitsstufen kennt. In der Fig. 5 sind die Bildungswärmen von Chloriden in Abhängigkeit von der verschiedenen Ladung oder Wertigkeit des gleichen Elements aufgetragen. Mg hat z. B. als MgCl 18, als MgCl₂ 151, als MgCl₃ < —198 kcal für die Bildungswärme, d. h. bei MgCl₂ tritt ein scharfes Maximum auf. Ähnlichen Maximis begegnen wir bei Na und Al, und zwar stets bei der Verbindung des

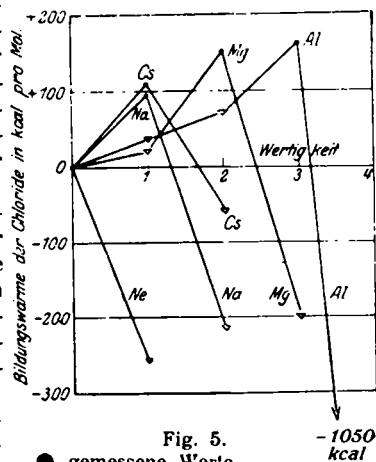


Fig. 5.

● gemessene Werte
△ obere Grenzen
(Aus G. u. H. Ztschr. f. Phys. 19, 164 [1923].)

*) Die bisher beobachteten Subhaloide sind in Tabelle 3 mit Stern versehen.

7) Bei hohen Temperaturen werden natürlich die Differenzen zwischen freier und Gesamtenergie so erheblich, daß man nicht mehr mit dem Berthelotschen Prinzip rechnen darf.

8) Die Oxyde zweiwertiger Alkalimetalle, z. B. NaO, ergeben bei der Rechnung ebenfalls so stark negative Bildungswärmen, daß der Gedanke ausgeschlossen erscheint, daß derartige Oxyde uns bereits in den Superoxyden bekannt sein könnten, daß Na₂O₂ also als Na⁺⁺O aufzufassen sei.

jenigen Kations, das gerade seine außerhalb der stabilen Schale befindlichen Elektronen abgegeben hat, nicht mehr und nicht weniger. Trotzdem dürfen wir auch aus dieser Feststellung nicht allgemein schließen, daß Valenzelektronen geometrisch ausgezeichnet sind, denn Cu ist ein- und zweiwertig, obschon sich nur ein Elektron außerhalb einer stabilen 18-Schale befindet, die schon beim folgenden Element, dem Zn, chemisch unangreifbar geworden ist. Warum ist der Angriff auf die stabile Schale beim Cu möglich, beim Ag aber nicht, mit andern Worten: weshalb kennt man neben CuCl auch CuCl₂, neben AgCl aber kein AgCl₂? Wir konnten in diesen Fällen unsere Rechnungen benutzen, um rückwärts auf die unbekannten Ionisierungsspannungen für das zweite Elektron bei Cu und Ag zu schließen. So berechnet sich für das zweiwertige Kupfer unter Gleichsetzung der Gitterenergien seiner Verbindungen mit denen der entsprechenden Zinkverbindungen für die Abtrennungsarbeit des zweiten Elektrons unter Benutzung von

CuCl ₂	CuBr ₂	CuO	CuS
487	485	492	471

im Mittel ≈ 480 kcal, während sich für Silber als untere Grenze > 522 kcal, also ein sicher größerer Wert ergibt. Während sonst bei homologen Elementen die I-Werte stets mit wachsender Ordnungszahl oder wachsendem Ionenradius abnehmen, findet hier eine Zunahme von Kupfer zu Silber statt. Nach der Bohrschen Theorie entstammt das zweite Elektron bei Kupfer einer 3_s-Kreisbahn, beim Silber jedoch einer 4_s-Ellipsenbahn, und es ist zu vermuten, daß dieses Elektron auf der Ellipsenbahn durch das tiefere Eindringen in die Nähe des Atomkerns fester gebunden wird als das auf der 3_s-Kreisbahn umlaufende Elektron des Kupfers.

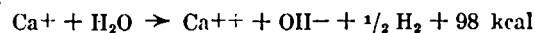
Aus den bisherigen Ergebnissen ist zu folgern, daß keine bestimmte für alle gültige obere Grenze der Ablösearbeiten die „Valenzelektronen“ auszeichnet, sondern daß diese Grenze von Fall zu Fall verschieden ist und so liegen muß, daß die praktisch allein maßgebende Bildungswärme positiv herauskommt. Die ausgeprägten Maxima der Fig. 5 sind der die Wertigkeitsstufe allein bestimmende Faktor.

Nachdem wir im dritten Periodenanfang die Faktoren aufgesucht haben, welche die Wertigkeit bestimmen, bleibt noch zu fragen, warum die chemischen Eigenschaften, das ist hauptsächlich die Wertigkeit, in so klarer periodischer Abhängigkeit von der Ordnungszahl stehen. Die Bohrsche Theorie zeigt, daß mit zunehmender Kernladung in periodischer Abhängigkeit von dieser stabile Schalen auftreten, an die sich neue „Valenzelektronen“ anbauen, so 1, 2, Elektronen bei Na, Mg, genau wie bei Cs, Ba. Es ist aber noch nicht einzusehen, weshalb z. B. beim Caesium die Zweiwertigkeit nicht ebenso bevorzugt sein könnte, wie das z. B. bei Kupfer der Fall ist, bei dem das zweite Elektron auch aus einer stabilen Schale (hier mit 18 Elektronen) geholt werden muß. Die Rechnung zeigt nun, daß es darauf ankommt, daß in homologen Elementenreihen, z. B. von Magnesium bis Barium, die Bildungswärme entsprechender Verbindungen, z. B. aller Halogenide, von gleicher Größenordnung bleibt, wie es tatsächlich der Fall ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß nicht nur die zu leistenden Ionisierungsarbeiten mit steigendem Kationenradius fallen, sondern daß die zu gewinnenden Gitterenergien in ganz ähnlicher Weise mit dem Radius des Kations bei festgehaltenem Anion (z. B. von MgJ₂ bis BaJ₂) abfallen; so fällt die Ionisierungsarbeit von Magnesium bis Barium von 518 auf 347 um 171 kcal, und die Gitterenergien sinken von 540 bei MgJ₂ auf 403 bei BaJ₂ um 137 kcal. Die Folge dieses ähnlichen Ganges ist die, daß bei Magnesium- wie Bariumverbindungen die Bildungswärmen der Größenordnung nach gleich bleiben. Dies wäre nicht der Fall, wenn z. B. die Gitterenergie des MgJ₂ nicht größer wäre als die des BaJ₂ und das Anwachsen der Ionisierungsarbeit von Barium zu Magnesium nicht kompensieren könnte. In diesem Fall würde MgJ₂ eine Bildungswärme von -37 kcal haben, d. h. nicht stabil sein und in MgJ und J zerfallen; Magnesium wäre dann einwertig, Barium aber zweiwertig.

Wir kommen also zu dem für den Chemiker nicht sehr befriedigenden Ergebnis, daß die an jedem Periodenanfang des Systems so schön hervortretende Gesetzmäßigkeit des Anwachsens der Wertigkeit eine recht komplizierte Ursache hat, nämlich die Ähnlichkeit der Bildungswärme bei Verbindungen der homologen Kationen. Wir erkennen aber als neue Aufgabe, zu erforschen, weshalb die Ionisierungsarbeiten homologer Kationen und die Gitterenergien entsprechender Verbindungen einen ähnlichen Gang haben und dadurch die Ähnlichkeit der Bildungswärmen verursachen.

Wir haben unsere Rechnungen auch auf Lösungen zu übertragen versucht, obgleich es hier nicht ohne weiteres zulässig ist, statt der maximalen Arbeiten die Bildungswärmen einzusetzen. Für die Frage, warum in Lösungen kein Ca⁺⁺-Ion existiert, obschon das zweite Elektron des Ca verhältnismäßig fest gebunden ist, zeigt die Rechnung,

daß ein Ca⁺⁺-Ion Wasser mit hoher positiver Wärmetönung nach der Gleichung



zersetzt; der große, aber unsichere Wert für Q läßt wenigstens qualitativ das Nichtauftreten von Ca⁺⁺ verstehen. Für andere Ionen lassen sich ähnliche Feststellungen machen.

Zusammenfassend können folgende Sätze wiederholt werden:

1. Die vorliegende Arbeit geht von der Auffassung aus, daß ein Element grundsätzlich ebensoviel positive Wertigkeitsstufen haben könnte, wie es Elektronen hat. Die Frage, welche Valenzstufen ein Element aufweisen kann, läßt sich dadurch rechnerisch prüfen, daß man die Arbeit bei der Bildung der den verschiedenen möglichen Wertigkeitsstufen entsprechenden polaren Verbindungen berechnet. Es können nur solche Valenzstufen auftreten, für welche die Änderungen der Gesamtenergie, also die Bildungswärmen entsprechender Verbindungen positiv sind. (Von dem Unterschied zwischen gesamt und freier Energie wird abgesehen.)

2. Auf Grund dieser Anschauung wird für eine Reihe hypothetischer Verbindungen die Bildungswärme berechnet. Die Berechnung erfolgt unter Benutzung des Bornschen Kreisprozesses unter Einsetzung experimenteller Daten und unter der Annahme, daß die Gitterenergie unbekannter Verbindungen annähernd gleich ist der Gitterenergie der existierenden Salze gleichgeladener Kationen derselben Periode (z. B. von NaCl, MgCl₂).

3. Die Rechnungen zeigen, daß die positive Wertigkeit oder Valenzzahl, d. h. die Zahl der „Valenzelektronen“ weder allgemein durch die geometrisch ausgezeichnete Lage bestimmter Elektronen noch durch eine zahlenmäßig angebbare „leichte Ablösbarkeit“ gekennzeichnet ist. Sie ist vielmehr dadurch bestimmt, wie viele Elektronen durch die „treibenden chemischen Kräfte“, hauptsächlich die Gitterenergien, abgelöst werden können.

4. Im Einklang mit der chemischen Erfahrung ergeben die Rechnungen ferner für alle bisher nicht beobachteten Verbindungen entweder negative Bildungswärmen oder so kleine positive Bildungswärmen, daß Zerfall in eine bekannte Verbindung stattfinden muß.

5. Die Bildungswärme setzt sich aus 5–6 Summanden zusammen, unter denen die Gitterenergie U eines Salzes und die Ionisierungsarbeit I des Metalles die bestimmenden sind. Gesetzmäßigkeiten der Bildungswärmen und der durch sie bedingten Valenzverhältnisse sind daher im wesentlichen zurückzuführen auf Gesetzmäßigkeiten dieser beiden Summanden U und I.

6. So hat die Periodizität der chemischen Eigenschaften, d. h. die mehrfache Wiederholung ähnlicher Valenzverhältnisse im periodischen System der Elemente nicht nur in der Wiederkehr außen ähnlicher Elektronenanordnungen ihren Grund, sondern vornehmlich darin, daß die Ionisierungsarbeiten homologer Elemente in ähnlicher Weise abnehmen wie die Gitterenergien, und daß dadurch die Bildungswärmen von gleicher Größenordnung bleiben.

7. So ist auch die Entschiedenheit der Wertigkeit der an den Anfängen von Haupt- und Nebenreihen des Systems stehenden Elemente darauf zurückzuführen, daß die Ionisierungsarbeit als Funktion der Valenz ein Maximum der Bildungswärme für diejenige Verbindung ergibt, deren Kation gerade die außerhalb einer stabilen Schale befindlichen Elektronen abgegeben hat (z. B. Mg⁺⁺ in der Reihe Mg⁺, Mg⁺⁺, Mg⁺⁺⁺).

8. In Übereinstimmung mit Kossel und Bohr zeigt sich an den Periodenanfängen, daß die positive Maximalvalenz mit der Zahl geometrisch ausgezeichneter Elektronen übereinstimmt. Dies beruht darauf, daß die Gitterenergien ausreichen, gerade diese Elektronen abzulösen, nicht aber, um die relativ viel höhere Ablösearbeit für ein Elektron aus einer Edelgasschale zu leisten. Bei der 18-Schale des Cu⁺⁺-Ions reichen jedoch die „treibenden chemischen Kräfte“, im wesentlichen die Gitterenergie, aus, auch eine stabile Schale anzugreifen. [A. 45.]

Über die Zusammensetzung und Verarbeitung des technischen Steinkohlenschwefelgases.

Von Dr. HEINRICH HOCK, Gelsenkirchen i. W.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Gelsenkirchener Bergwerks-A.-G., Abteilung Schalke, Gelsenkirchen.

(Eingeg. 22./2. 1924.)

Unter Schwefelgasen versteht man bekanntlich brennbare Gase, wie sie bei der trockenen Destillation von Braunkohle, Holz, Steinkohle und anderen bituminösen Stoffen entstehen, wenn der Destillationsprozeß bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (500–700°) durchgeführt wird. Für das Gas aus unter solchen Bedingungen verkokter Steinkohle wird mitunter die Bezeichnung Urgas gebraucht,