

unerwähnt sei, und habe für mein quantitatives Verfahren auch in erster Linie die Anwendung von reinem Anhydrid empfohlen. Schwefelsäure-haltiges Anhydrid gibt, wie ich gezeigt habe, nicht so sichere Resultate; man wird sich dieser Methode daher »nur da bedienen, wo man sie benutzen muß« bei Anwendung meines Verfahrens, nämlich bei schwer zersetzlichen Oxalaten.

Dresden, am 14 April 1919.

133. Otto Ruff: Über die Flüchtigkeit.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Breslau.]

(Eingegangen am 1. April 1919.)

Die Chemie der Fluoride ist, wenigstens bezüglich all derjenigen Elemente, von welchen leicht flüchtige Verbindungen erwartet werden können, zu einem gewissen Abschluß gekommen. Das Gleiche gilt auch für diejenige der Chloride, Oxyde, Hydride und Nitride. Die Entdeckung leicht flüchtiger Stoffe, welche neue Gedanken in die Erörterung der Gründe für die Flüchtigkeit bringen könnten, ist kaum mehr zu erwarten; denn leicht flüchtige¹⁾, d. h. bis zu etwa 100° siedende Verbindungen, liefern nur das Fluor, das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff und der Wasserstoff. Es muß darum nunmehr versucht werden, die für die Flüchtigkeit wesentlichen Umstände zu finden und von den weniger wesentlichen zu trennen, damit auf solcher Grundlage allmählich anschauliche Vorstellungen von den Ursachen der Flüchtigkeit entwickelt, oder aber die Lücken festgestellt werden können, welche durch neue Versuchsreihen ausgefüllt werden müssen.

Hinsichtlich der Zahl und Mannigfaltigkeit der leicht flüchtigen Verbindungen stehen, wie die nächstfolgenden 4 Tabellen zeigen, diejenigen des Fluors an erster Stelle, ihnen folgen die des Wasserstoffs, des Chlors, dann des Sauerstoffs und zuletzt des Stickstoffs.

Fluoride und Chloride (Tabellen I und II).

Was in Tabelle I zunächst auffällt, sind die gewaltigen Unterschiede in der Flüchtigkeit der Metallfluoride. Auf der einen Seite

¹⁾ Als Maß der Flüchtigkeit gilt im Folgenden die Temperatur des Siedens der unzersetzten Verbindung unter Atmosphärendruck. Die Berechtigung hierfür ergibt sich aus der Troutonschen Regel, nach welcher die absolute Siedetemperatur in erster Annäherung auch als Maß für die Verdampfungswärme angesehen werden kann.

stehen von relativ leicht flüchtigen Metallen Fluoride, welche erst bei heller Rotglut verdampfen (z. B. Alkalifluoride), auf der andern von ungemäin schwer flüchtigen solche, welche schon bei Zimmertemperatur oder wenig darüber vergasen (z. B. UF_6). Man erkennt ohne weiteres, daß leicht flüchtige Fluoride nur bei den Elementen auf der rechten Seite der Tabelle und bei möglichst voller Entwicklung der durch die Gruppennummer bestimmten Valenzzahl gefunden werden.

Der Übergang von den leichter flüchtigen zu den schwerer flüchtigen Fluoriden vollzieht sich sprunghaft, so daß man ohne Bedenken rechts vom BeF_2 , AlF_3 , TiF_4 , SnF_4 , BiF_3 eine Grenzlinie ziehen kann, die sie scheidet, — eine Grenzlinie, welche auch die Metalle der Untergruppen rechts läßt, aber sonst mit derjenigen zusammenfällt, welche man zwischen Metallen und Metalloiden zu ziehen pflegt. Sie hat gegenüber der älteren Linie den Vorzug, daß ihr Bestimmungswert bei fast allen Elementen der rechten Seite zahlenmäßig festzustellen ist. Nur beim Chrom und Mangan sind die reinen Fluoride der für den Vergleich nötigen Wertigkeitsstufen so unbeständig, daß sich genaue zahlenmäßige Angaben nicht machen lassen. Die Flüchtigkeit der Chrom- und Manganfluoride, welche aus Fluorsulfonsäure und Kaliumdichromat bzw. -permanganat gebildet werden, beseitigt aber auch hier jeden Zweifel an der Gruppenzugehörigkeit.

Soweit man neben den höchsten Fluorierungsstufen auch niedrigere kennt, z. B. OsF_4 , UF_4 , WF_4 , VF_3 , sind diese mit alleiniger Ausnahme des PF_3 weniger flüchtig. Reste positiver Valenz¹⁾ scheinen im allgemeinen also die Flüchtigkeit der Fluoridmoleküle erheblich zu beeinträchtigen, eine möglichst volle Belastung mit negativer sie zu begünstigen. Damit stimmte auch Moissans Feststellung, daß die Fluoride der Metalloide leichter flüchtig sind, als die Chloride. (Tabelle II.) Es stimmte damit aber nicht auch Moissans zweite Feststellung, daß bei den Metallen die Chloride flüchtiger sind als die Fluoride; denn wenn unter sonst gleichen Verhältnissen negativere Belastung die Flüchtigkeit förderte, müßten die Metallfluoride flüchtiger sein als die Chloride.

Im übrigen läßt sich zu Tabelle II von der Flüchtigkeit der Chloride Ähnliches sagen wie von derjenigen der Fluoride. Die Zahl der leicht flüchtigen Chloride ist aber verhältnismäßig klein und der Übergang von den leichter flüchtigen zu den schwerer flüchtigen weniger unvermittelt.

¹⁾ Wir betrachten hier und im Folgenden die Valenzbetätigung zwischen verschiedenen Elementen ausschließlich polar als Elektrovalenz.

Tabelle III. Hydride erster Ordnung mit Siedetemperatur (Sdp.) und Schmelztemperatur (Schmp.)

Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV	
Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.
NaH > 330 zers.		B ₂ H ₆		> 87	> 140	CH ₄	— 162
KH > 200 zers.		B ₄ H ₁₀		16	— 112	C ₂ H ₆	— 84
		B ₆ H ₁₂		∞ 100		C ₂ H ₄	— 103
		B ₁₀ H ₁₄		> 200 zers.	100	C ₂ H ₂	— 84
		CaH ₂	> 675 zers.			SiH ₄	— 102
		BaH ₂	> 675 zers.			Si ₂ H ₆	— 15
						Si ₃ H ₈	— 138
						Si ₄ H ₁₀	— 117
							— 94

Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII	
Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.	Sdp.	Schmp.
NH ₃	— 33			HF	— 93
PH ₃	— 86	H ₂ S	— 62	HCl	— 111
P ₃ H ₄	— 58	H ₂ Se ²	— 42	HBr	— 89
AsH ₃	— 55	H ₂ Te	0	H ₂ J	— 51
SbH ₃	— 18				

Hydride (Tabelle III).

Die Hydride bezüglich der Flüchtigkeit unter einheitlichen Gesichtspunkten zusammenzufassen, um sie mit den oben ausgesprochenen vergleichen zu können, ist in Anbetracht der Sonderstellung des Wasserstoffs nicht leicht. Im Gegensatz zum Fluor, welches in allen seinen Verbindungen das negative Element ist, erscheint der Wasserstoff bald positiv, bald negativ; in den flüchtigen binären Hydriden ist er stets das positive Element. Wo er, wie in den Metallhydriden, als das negative Element auftritt, sind seine Verbindungen schwer flüchtig. Die Grenzlinie für die leicht flüchtigen Hydride fällt mit der für die Metalle — Metalloide üblichen zusammen, liegt also da, wo die polaren Unterschiede mit dem Wasserstoff fast verschwinden.

Oxyde und Nitride (Tabelle IV).

Die Zahl der flüchtigen Verbindungen des Sauerstoffs und Stickstoffs mit positiveren Elementen ist so klein, daß diese nachstehend in kürzerer Form zusammengefaßt werden können.

Tabelle IV bringt gegenüber Tabelle I bis III kaum neue Gesichtspunkte; der Übergang von den leicht flüchtigen Verbindungen des Sauerstoffs und Stickstoffs zu den schwer flüchtigen ist wieder meist unvermittelt und besonders auffällig vom CO_2 zum B_2O_3 und SiO_2 , sowie vom $(\text{CN})_2$ zum BN und Si_3N_4 , oder vom N_2 zum PN .

Vom C, Si, P, S und Br sind leicht flüchtige Verbindungen mit positiveren Elementen — abgesehen von denjenigen mit Wasserstoff — nicht mehr bekannt.

Diskussion.

Nennen wir das gewöhnlich nur in der Einzahl vorhandene, meist positive und nur dem Wasserstoff gegenüber auch negative Atom im Molekül einer leicht flüchtigen Verbindung erster Ordnung im Anschluß an die üblichen Vorstellungen das zentrale, die daneben meist in der Mehrzahl vorhandenen, meist negativen und nur dem Wasserstoff gegenüber auch positiven Atome die peripheren, so ergeben sich aus den vier Tabellen etwa die folgenden Umstände als mehr oder weniger wesentlich für die Flüchtigkeit:

1. Die Masse. Sie ist für das Zentralatom von nur untergeordneter Bedeutung; denn es kann z. B. das Uran durch Fluor als Hexafluorid ebenso leicht verflüchtigt werden wie das Bor als Trifluorid. Das Hydrid des Lithiums ist außerordentlich schwer, das des Jods aber leicht flüchtig. Die Peripheren aber aller leicht flüchtigen Stoffe haben kleine Masse, und im allgemeinen ist bei sonst gleich-

ein bestimmender Einfluß auf die Flüchtigkeit nicht zuerkannt werden kann.

3. Die Atomzahl, d. h. die Zahl der im Molekül vereinten Atome, ist für die Flüchtigkeit weniger wesentlich als die Masse, solange das Molekül ein solches erster Ordnung ist. BrF_3 und OsF_8 z. B. sind beide leicht flüchtig. Kleinere Unterschiede der Flüchtigkeit mögen, wie z. B. in den homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe, gleichwohl vielleicht durch sie veranlaßt sein.

In den Molekülen höherer Ordnung bestehen besondere Verhältnisse, auf die weiter unten zurückzukommen sein wird. Ihrem Verdampfen geht gewöhnlich der Zerfall in die binären Einzelmoleküle voraus.

4. Eine negative Mindestbelastung der im Molekül verbundenen Atome. Sie erscheint als eine der wichtigsten Voraussetzungen für leichte Flüchtigkeit. Als Maßstab für die »negative Belastung« eines Atoms betrachten wir einerseits die Gesamtzahl seiner austauschbaren Elektronen, wie diese durch die sogenannte positive Maximalvalenz bestimmt ist, also vom Li \rightarrow F, Na \rightarrow Cl usw. zunimmt, andererseits die Teilzahl der von ihnen wirklich ausgetauschten, welche durch die Zahl der betätigten Valenzen gegeben ist.

Die negative Mindestbelastung des Zentralatoms geht unter 3 austauschbare Elektronen nicht herab; sie kann im übrigen um so kleiner sein, je kleiner seine eigene Masse ist, und je kleiner die Masse und die negative Belastung der Peripheren ist. So reichen dem Fluor gegenüber beim Bor 3 austauschbare Elektronen zu, beim Uran sind deren 6 nötig. Die Hydride und Fluoride der Metalloide sind immer leichter flüchtig als die Chloride. Die negative Mindestbelastung der Peripheren geht, wenn man vom Wasserstoff absieht, nicht unter 5 austauschbare Elektronen herab; denn so viele trägt der Stickstoff; schon Kohlenstoff und Phosphor geben mit positiveren Elementen keine flüchtigen Verbindungen mehr. Der Wasserstoff steht für sich allein; der kleinen Masse wegen wirkt er selbst bei Betätigung seiner positiven Valenz noch verflüchtigend. Die Zahl der am Zentralatom betätigten Valenzen bzw. ausgetauschten Elektronen muß um so größer sein, je größer die Masse des Zentralatoms ist (z. B. PF_5 neben AsF_3 , NO neben OsO_4). Die Zahl der bei den Peripheren betätigten Valenzen entspricht immer ihrer Hauptvalenz und übersteigt nicht drei.

Gibt man diesen Gedanken in der Bildersprache der gegenwärtig viel diskutierten Atommodelle¹⁾ Ausdruck, so würden sie etwa lauten:

¹⁾ z. B. Kossel, W. 49, 229.

Maßgebend für leichte Flüchtigkeit (Siedetemperatur bis 100°) ist zunächst das Vorhandensein einer Mindestzahl von Elektronen in den äußersten Ringen sowohl des Zentralatoms als auch der Peripheren. Sie beträgt am Zentralatom in der Heliumreihe des periodischen Systems 3 (beim B), in der Neonreihe 4 (beim Si), in der Argonreihe 4—5 (beim Ge^1) und As) und in den höheren Reihen 6—8 (beim Mo—Os); sie beträgt bei den Peripheren in der Heliumreihe mindestens 5, in den andern Reihen 6—7. Der Wasserstoff hat unter den Peripheren wieder eine Ausnahmestellung. Geht die negative Mindestbelastung des Zentralatoms unter diese Zahlen herunter, wie dies vor allem beim Überschreiten der Grenzlinien der Fall ist, so erfolgt der Übergang von Leicht- zu Schwerflüchtigkeit unvermittelter mit Peripheren der Heliumreihe als solchen der Neon- oder gar Argonreihe. (Hydride sind von Elementen dicht jenseits der Grenzlinie überhaupt nicht mehr bekannt. Bei den Oxyden und Fluoriden ist der Übergang unvermittelter als bei den Chloriden.)

Die Teilzahl der Elektronen im äußersten Ring des Zentralatoms, welche an die Peripheren abgegeben — z. B. WF_6 — oder von diesen übernommen wird — z. B. SbH_3 — (Zahl betätigter Valenzen), muß um so größer sein, je tiefer die Elementenreihe des Zentralatoms steht. (Beim Stickstoff im NO genügen deren 2, beim Phosphor im PF_3 3 und beim Arsen im AsF_3 sind 5 nötig.) Bei den Peripheren ist die Zahl betätigter Valenzen immer dieselbe und entspricht der Hauptvalenz. Ihre Reihenzugehörigkeit erscheint für die Zahl der zur Verflüchtigung erforderlichen Valenzen am Zentralatom von geringerer Bedeutung; sie wirkt aber ausgleichend (Beispiel: die weniger ausgesprochenen Flüchtigkeitsunterschiede der an der Grenzlinie liegenden Chloride gegenüber Hydriden und Fluoriden).

5. Die molekulare Symmetrie: Masse, Atomzahl und negative Mindestbelastung allein reichen zu einer anschaulichen Darstellung der Gründe für die Flüchtigkeit noch nicht aus. Es bleibt zu vieles unerklärt, vor allem die Tatsache, daß positive Restvalenz am Zentralatom die Flüchtigkeit vermindert, sobald die negative Mindestbelastung nicht mehr erreicht wird. Es ist zwar verständlich, daß Valenzreste bei gleichartigen Molekülen Assoziation oder Autokomplexbildung veranlassen und damit die Flüchtigkeit vermindern können. Gleiches sollte man aber von positiven wie negativen Valenzresten erwarten, und im letzteren Fall vor allem da, wo eine besonders starke negative Belastung der Moleküle statt hat, weil die im Mo-

¹⁾ Nur im GeH_4 (?). Das reine GeF_4 ist nicht bekannt und keinesfalls gleich flüchtig wie SiF_4 .

lektül vereinten Elemente, wie z. B. Brom und Fluor im BrF_3 , an sich schon stark negativ belastet sind.

Bezüglich des Vorhandenseins solcher stark negativer Restvalenzen bestehen bei vielen flüchtigen Verbindungen gar keine Zweifel. Es zeigt z. B. das schon bei etwa 150° siedende Antimonpentafluorid eine negative Valenz von der Stärke des Chlors und bindet Brom, Jod, Schwefel, Alkalichloride usw. Wenn bei solchen Verbindungen trotzdem große Flüchtigkeit beobachtet wird, so ist klar, daß für grobe Unterschiede der Flüchtigkeit negative Restvalenzen nicht die Veranlassung sein können. Nur feinere Unterschiede der Flüchtigkeit erscheinen gelegentlich durch eine negative Restvalenz bedingt. Wenigstens erklärt sich die Assoziation der Fluorwasserstoff- und Wassermoleküle am einfachsten mit der Annahme negativer Restvalenzen. Es bleibt dann aber zu beachten, daß die Restvalenzen dieser Moleküle vom negativen Zentralatom und nicht von den positiven Peripheren stammen.

Es vermindern aber auch nicht alle positiven Restvalenzen die Flüchtigkeit; denn es gibt bei den flüchtigen Wasserstoffverbindungen neben solchen mit negativer Restvalenz ($(\text{HF})_2$, HCl , H_2S) auch solche mit positiver, wie z. B. NH_3 und PH_3 . Nur stammt die positive Restvalenz dieser Verbindungen nicht vom Zentralatom, weil nämlich dieses das negative Atom im Molekül ist, sondern von den Peripheren.

Eine Assoziation gleichartiger Moleküle bezw. Autokomplexbildung wird also nur von solchen Restvalenzen veranlaßt, welche vom Zentralatom kommen.

Es bleibt keine andere Möglichkeit, um in diese Gedankengänge etwas mehr Anschaulichkeit zu bringen, als sie durch eine Hypothese zu verbinden. Wir finden eine solche von dem Gedanken ausgehend, daß jedes freibewegliche System von Molekülen nach dem Satz vom kleinsten Zwang einer möglichst homogenen Verteilung bezw. möglichst vollkommenen Symmetrie der Verteilung von Masse und Energien im Raume zustrebt, und daß in einem solchen freibeweglichen System die räumliche Symmetrie des Einzelmoleküls¹⁾ ohne Temperaturänderung nur durch Zusammenlagerung einzelner oder aller Moleküle verbessert werden kann. Diese Zusammenlagerung führt zum flüssigen und festen Zustand. Die Einzelmoleküle eines Gases können ihre freie Beweglichkeit danach nur behalten, wenn in ihnen die Verteilung

¹⁾ Als Maßstab der Symmetrie wird hier die mehr oder weniger gleiche Länge und Verteilung der aus dem Molekül anstretenden Kraftlinien betrachtet. Sie hängt also in bestimmtem Grad von derjenigen der Atome und der Art ihrer Verbindung ab, wird aber im allgemeinen höher sein als diese.

von Massen und Energien an sich schon so hoch symmetrisch¹⁾ ist, daß durch eine Zusammenlagerung eine Verbesserung der Symmetrieverhältnisse nicht mehr erreicht werden kann. Eine hohe Symmetrie des Einzelmoleküls bedingt also auch eine gewisse Indifferenz desselben.

Unter welchen Voraussetzungen eine solche Indifferenz von Molekülen möglich erscheint, soll im Folgenden erörtert werden. Wir benutzen dabei zunächst die dem Chemiker geläufigste Vorstellung vom molekularen Verband: Von den Valenzstellen des Zentralatoms und denjenigen der Peripheren strahlen Kraftlinien entgegengesetzter Polarität aus, deren Zusammenwirken um das Molekül herum ein Kraftfeld erzeugt, dessen Linien in den Außenraum um so weiter reichen, je unvollkommener die gegenseitige Bindung der Kraftlinien innerhalb des Moleküls ist²⁾.

Die Vorstellung führt ohne weiteres zu dem ersten Fall der »vollkommenen molekularen Indifferenz«. Er ist dann gegeben, wenn der innere Ausgleich der Kraftlinien, dank einer entsprechenden Symmetrie der verbundenen Atome oder des molekularen Verbandes, so vollkommen ist, daß weder positive noch negative Kraftlinien in den Außenraum gelangen. Der Fall erscheint z. B. bei den Molekülen CF_4 , CH_4 , der gesättigten Kohlenwasserstoffe, des SF_6 , und wahrscheinlich auch des Stickstoffs weitgehend verwirklicht.

Eine »relative molekulare Indifferenz«, d. h. eine solche nur gleichartigen, aber nicht fremden Molekülen gegenüber, ist dann möglich, wenn Kraftlinien aus dem Molekül in den Außenraum treten. Dieser zweite Fall ist der gewöhnlichste und dann gegeben, wenn die vorhandenen Kraftlinien ringsum, in etwa gleicher Dichtigkeit und gleich weit, aus dem Molekül heraustreten.

Er kann bei mindestens vier Peripheren in gewissem, aber immer nur bescheidenem Umfang statisch verwirklicht sein, bei einer kleineren Zahl aber nur dynamisch, z. B. durch eine kugelnde Bewegung des Gesamtmoleküls oder eine kreisende der Peripheren um das Zentralatom oder um Teile dieses oder durch die Bildung eines einzigen, für Zentralatom und Peripheren gemeinschaftlichen Elektronenrings, in welchem die Valenzelektronen kreisen. In allen Fällen erscheint eine für den idealen Gaszustand ausreichende Symmetrie nur dann gewährleistet, wenn die von dem Zentralatom bzw. den positiven Kernen ausgehenden Kraftlinien von den bewegten Peripheren oder dem ge-

¹⁾ Im idealen Grenzfall: allseitig, d. h. kugelsymmetrisch mit überall gleicher Länge der Kraftlinien.

²⁾ Kauffmann, Die Valenzlehre, Verlag Enke, 1911.

meinschaftlichen Elektronenring aufgenommen werden und das Kraftfeld allein von den Peripheren oder dem Ring erzeugt wird.

Statische Symmetrie: Das Kraftfeld eines von wenigstens 4 Peripheren umschlossenen Moleküls wird sich der allseitigen oder Kugelsymmetrie um so weiter nähern, je vollkommener die Umhüllung des Zentralatoms bzw. je größer die Zahl der es umschließenden Atome ist. Reichen seine Kraftlinien ringsum etwa gleichweit und in gleicher Dichte in den Außenraum, so verhält es sich gleichartigen Molekülen gegenüber indifferent (z. B. SiF_4). Ist die Symmetrie geringer, d. h. reichen die Kraftlinien an verschiedenen Stellen des Moleküls verschieden weit bzw. mit verschiedener Dichte in den Außenraum, so ist die Möglichkeit gegeben, diese Ungleichheiten durch passende Zusammenlagerung mehrerer gleichartiger Moleküle auszugleichen, und es entsteht ein flüssiger oder fester Stoff (z. B. UF_4)¹⁾.

Je weiter die Kraftlinien hinausreichen (z. B. SbF_5), um so leichter wird die Symmetrie ihrer Verteilung durch fremde Moleküle (z. B. KF) beeinflusst. Es entstehen mit fremden Molekülen durch Ausgleich der Symmetrieverhältnisse Verbindungen höherer Ordnung (z. B. SbF_5 , 3 KF), in welchen durch die Zusammenlagerung der eigenen mit den fremden Molekülen, entweder entsprechend der Koordinationszahl in begrenzter Zahl, oder entsprechend der Krystallstruktur (z. B. vom NaCl) in unbegrenzter Zahl günstigere Symmetrieverhältnisse erreicht werden. Im ersten Fall ist ohne Zerstörung des molekularen Komplexes, wenn überhaupt, so doch nur noch eine beschränkte Flüchtigkeit, im zweiten überhaupt keine Flüchtigkeit mehr möglich. Weiteres siehe unten bei Vergasung schwer flüchtiger Stoffe.

Die Polarität des Kraftfeldes wird bei allseitiger Symmetrie im allgemeinen von derjenigen der Peripheren abhängen, also negativ sein, wenn die Peripheren die negativeren sind (z. B. SbF_5) und umgekehrt (z. B. NH_3). Der Fall, daß die Polarität des Zentralatoms auch diejenige des Kraftfeldes und zwar negativ bestimmt, scheint in flüchtigen Stoffen nur bei den Hydriden der Halogene, des Schwefels und des Sauerstoffs vorzukommen, der Fall, daß ein flüchtiges Molekül eine positive Valenz vom Zentralatom erhält, aber nicht. Wo immer die Wirkung positiver Valenzreste vom Zentralatom aus nach außen angenommen werden kann, liegen schwer flüchtige Stoffe vor, wie z. B. in allen ungesättigten Verbindungen der Metalle.

¹⁾ Man kann sich z. B. im Urantetralluorid das Uranatom mit seinen 6 Valenzstellen oktaedrisch und derart mit den 4 Fluoratomen verbunden denken, daß diese in einer Ebene liegen, so daß an zwei entgegengesetzten Ecken des Oktaeders Valenzen frei bleiben, deren Kraftlinien weit in den Raum hinausreichen müssen.

Dynamische Symmetrie: Es sind insbesondere einige Wasserstoffverbindungen, vor allem die Halogenwasserstoffe, der Schwefelwasserstoff und das Wasser, dann die Elementargase H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , das Stickoxyd und alle bei hoher Temperatur erst vergasbaren Stoffe, deren Flüchtigkeit mit der Annahme einer rein statischen allseitigen Symmetrie nicht erklärt werden kann; denn die Moleküle dieser Gase können, als im Raum fest orientierte, unveränderliche Gebilde betrachtet, ein nur beschränktes, aber keinesfalls allseitig-symmetrisches Kraftfeld besitzen. Es sind aber auch die Flüchtigkeitsunterschiede von Verbindungen positiverer und weniger positiver Elemente (SnF_4 , TiF_4 , SiF_4), welche bei rein statischer Betrachtung unerklärt bleiben. Durch eine Erweiterung der Symmetrie-Hypothese läßt sich der Widerspruch aber beseitigen und die Einheitlichkeit des Gedankens von der Bedeutung allseitiger Symmetrie für die Flüchtigkeit erhalten. Wir nehmen an, daß jedes Gasmolekül in kugelförmiger Bewegung ist und daß in keinem Gasmolekül eine im Raum gänzlich unveränderliche, starre Verbindung der Atome besteht, sondern eine solche mit mehr oder minder großer Beweglichkeit der verbundenen Atome. Durch die Bewegung der Moleküle und Atome, welche mit der Wärmebewegung identisch ist, kann um das Zentralatom herum eine Art polarer Schirmwirkung erzeugt werden, welche nach außen hin die allseitige Symmetrie des Kraftfeldes in allen Abstufungen ersetzt. Es können z. B. die Wasserstoffatome um das Halogenatom, um das Sauerstoff- oder Schwefelatom herum auf einer Kugelfläche kreisend gedacht werden, ähnlich die Atome des H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 und NO -Moleküls eines um das andere. Der Symmetrieforderung kann noch besser durch das Bohrsche Modell vom Wasserstoffmolekül genügt werden, welches einen gemeinschaftlichen Elektronenring für beide Atome aufweist.

Der Grad einer solchen Symmetrie, die wir als dynamische bezeichnen, wird also bis zu einem gewissen Grad von der Beweglichkeit der Peripheren abhängig sein; diese Beweglichkeit aber einerseits von ihrer Masse, andererseits von dem Unterschied ihrer Polarität und derjenigen des Zentralatoms¹⁾; denn von der Masse hängt die Geschwindigkeit der Peripheren und vom polaren Unterschied der Abstand der Peripheren vom Zentralatom, die Schwingungsweite der

¹⁾ Der »polare Unterschied zweier Atome ist nach den jüngsten Atommodellen einerseits durch den Unterschied der Elektronenzahl in ihren äußersten Ringen, andererseits durch den Unterschied ihrer Gesamtelektronenzahl bestimmt. Aus der Definition ergibt sich, daß sich der Begriff mit demjenigen der negativen Mindestbelastung teilweise deckt; er gibt aber das hier Wesentliche anschaulicher wieder und ist darum an dieser Stelle verwendet worden.

Peripheren und das Trägheitsmoment des Gesamtmoleküls ab. Je größer die Beweglichkeit ist, um so besser wird die dynamische Symmetrie, je größer die Masse und der polare Unterschied sind, um so mehr wird die Beweglichkeit beschränkt, die allseitige Symmetrie vermindert und dementsprechend das Kraftfeld inhomogener. Die oft stärker verflüchtigende Wirkung der Wasserstoffatome gegenüber den Fluor- und Chloratomen erklärt sich also mit deren größerer Beweglichkeit, und die Neigung stärker positiver Zentralatome zur Bildung unsymmetrischer, nicht flüchtiger Verbindungen erklärt sich mit dem großen polaren Unterschied von ihren Peripheren (z. B. der Flüchtigkeitsunterschied von SnF_4 und SiF_4).

Bei der Vergasung schwer flüchtiger Stoffe durch Temperaturerhöhung ist anzunehmen, daß die zugeführte Wärme dazu verbraucht wird, die Bewegung der Atome im Molekül evtl. auch des Moleküls selbst soweit zu steigern, daß das molekulare Kraftfeld die für den Gaszustand erforderliche dynamische Symmetrie erhält. Die Verdampfungswärme ist dann also ein ungefähres Maß für die Unsymmetrie des Einzelmoleküls; sie enthält die Arbeit, welche erforderlich ist, um die unzureichend symmetrische Beschaffenheit seines mehr oder minder starr zu denkenden molekularen Verbandes durch eine bestimmte Bewegung in eine dynamisch-symmetrische zu verwandeln.

An dieser Stelle ist es, wo neue Überlegungen und Versuchsreihen auf physikalischer und chemischer Seite am ehesten einen Fortschritt versprechen. Der Physiker kann rechnerisch prüfen, welche Art Bewegungsformen die angenommene Schirmwirkung ermöglichen, und inwieweit die aufzuwendende Verdampfungswärme mit der Annahme einer bestimmten Bewegungsform in Einklang zu bringen ist; der Chemiker aber kann die in dieser Richtung noch kaum genauer untersuchten schwerflüchtigen Fluoride, Chloride, Oxyde usw. prüfen, inwieweit sie unzersetzt zu verdampfen sind und dann als Maß für die Verdampfungswärme deren Dampfdrucke bestimmen. Es wird sich, da zwischen der Assoziation gleichartiger und der Verbindung verschiedenartiger Moleküle nach Vorstehendem kein prinzipieller Unterschied besteht, dabei manche interessante Beobachtung über Verbindungsfähigkeit und neue Verbindungsformen nebenher ergeben.

Untersuchungen in dieser Richtung haben wir in Angriff genommen, nachdem es uns geglückt ist, ein Verfahren zu finden, welches sich hierfür bis etwa 2500° als brauchbar erwiesen hat.

Wir haben über dieses Verfahren in der Reihe »Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen« unter XII in Z. a. Ch. 106, 76, berichtet.

Anhang, betr. die relative Flüchtigkeit von Kohlenstoff und Stickstoff.

Mit dem »Symmetrie-Prinzip« kommen die für die Flüchtigkeit wesentlichen Umstände in der Mehrzahl der Fälle zu anschaulicher Geltung. In Anbetracht der groben Durchführung stehen seiner Aufnahme natürlich noch manche Bedenken im Wege; deren Beseitigung setzt aber eine noch genauere Kenntnis von der Struktur der Atome voraus, als wir sie zurzeit besitzen. Es mag genügen, wenn zur Erläuterung nur eines dieser Bedenken gestreift wird.

Es betrifft den Unterschied der Flüchtigkeiten des elementaren Stickstoffs und Kohlenstoffs. Das Bedenken läßt sich beseitigen, wenn man auch bei der Bildung von Elementmolekülen das Prinzip der polaren Bindung festhält, also z. B. im Stickstoffmolekül die Bindung von drei positiven Valenzen des einen Atoms mit drei negativen des andern annimmt¹⁾ und somit auch für Elementmoleküle den Gegensatz von Zentralatom und Peripheren schafft. Es wird unter dieser Voraussetzung beim peripheren Kohlenstoffatom mit seinen 4 Valenzelektronen die negative Mindestbelastung für Periphere mit 5 dieser Elektronen nicht erreicht und die Flüchtigkeit nach Bedingung 4. von vornherein ausgeschlossen.

Der tiefere Grund ergibt sich aber erst aus dem »Symmetrie-Prinzip«. Zwei Kohlenstoffatome mit tetraedrisch-räumlicher Orientierung ihrer Valenzstellen können nur bei sehr starker Bewegung ein Molekül mit allseitiger Symmetrie des Kraftfeldes geben, weil sie nur mit drei benachbarten Valenzen zur direkten Verbindung in einer Ebene kommen können, während die beiden vierten Valenzen ihre Kraftlinien weit in den Raum hinausschicken. Ein Molekül aus zwei Kohlenstoffatomen wäre also nur wenig symmetrisch. Dagegen liegt eine allseitig-symmetrische Verbindung eines Stickstoffatoms mit 3 positiven und einem zweiten mit 3 negativen Valenzen ohne wesentliche Streuung durchaus im Bereich des Möglichen, wenn entsprechend Absatz 4. angenommen wird, daß auch in Elementmolekülen die Hauptvalenz des Peripheren die Zahl der in beiden Atomen betätigten Valenzen bestimmt, im vorliegenden Fall also die Zahl 3. Die Dreizahl läßt eine ziemlich feste Verbindung — fester als die Zweizahl beim Sauerstoff und die Einzahl beim Fluor — und der gleiche Bau der Atome eine Verbindung ohne wesentliche Streuung von Kraftlinien erwarten.

¹⁾ Wir nehmen dabei in keinem Fall die Betätigung entgegengesetzt polarer Valenzen an einem und demselben Atom an.

Zusammenfassung.

Auf Grund des bis jetzt vorliegenden, ziemlich vollständigen Materials an flüchtigen Verbindungen wird versucht, die für eine leichte Flüchtigkeit wesentlichen Umstände zu finden und in einer einheitlichen Vorstellung von der Beschaffenheit der Gasmoleküle, ihrer Assoziation mit gleichartigen und Verbindung mit fremden Molekülen zusammenzufassen. Die entwickelten Gedanken sind als Beitrag zu der jetzt viel diskutierten, zurzeit noch in den Anfängen qualitativer Behandlung steckenden Frage nach dem Bau von Atomen und Molekülen gedacht.

**134. Karl Freudenberg: Über Gerbstoffe.
II.: Chebulinsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 28. April 1919.)

Aus den Früchten des ostindischen Baumes *Terminalia chebula*, die unter dem Namen »Myrobalanen« als Gerbmittel in Europa eingeführt werden, hat Fridolin¹⁾ neben einem Ellagsäure abspaltenden Gerbstoffe den ersten krystallinischen Vertreter der Tannin-Klasse, die schwer lösliche Chebulinsäure, isoliert. Die Säure ist später eine Zeitlang fabrikmäßig abgeschieden worden²⁾.

Außer Fridolin haben Adolphi³⁾, H. Thoms⁴⁾ und W. Richter⁵⁾ den Gerbstoff untersucht. Zuletzt wurden von E. Fischer und M. Bergmann⁶⁾ mit der Chebulinsäure einige Versuche angestellt, die allerdings nicht auf die Konstitutionserforschung des Gerbstoffs hielten, sondern den Vergleich desselben mit den von ihnen bereiteten Galloylglucosen zum Zweck hatten. Der Gerbstoff enthält nach der übereinstimmenden Angabe sämtlicher Beobachter 50.5—50.7 % Kohlenstoff und 3.5—3.8 % Wasserstoff. Das Molekulargewicht, in siedendem Aceton an entwässerter Chebulinsäure gemessen, liegt nach Adolphi, Thoms und Richter zwischen 634 und 756. Die Säure ist optisch aktiv. Richter stellte ein angeblich krystallisiertes Mono-Natriumsalz her, dessen Zusammensetzung obigen Analysen-

¹⁾ Dissertation, Dorpat 1884.

²⁾ Thoms, C. 1906, I 1829; Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 78 [1912].
Die Säure wird nicht mehr hergestellt.

³⁾ Ar. 230, 684 [1892]. ⁴⁾ l. c.

⁵⁾ Arb. a. d. Pharm. Inst. Berlin 9, 85 [1912]; Dissertation, Erlangen 1911:

⁶⁾ B. 51, 314 [1918].