

## 246. William Albert Noyes: Über die Polarität der Valenzen.

[Vortrag, gehalten in der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 16. Juni 1924.]

(Eingegangen am 16. Juni 1924.)

Von allen Chemikern wird Lavoisier als derjenige betrachtet, der die Grundlagen für die spätere Entwicklung der Chemie gelegt hat. Er hat nicht nur die fundamentale Wichtigkeit des Sauerstoffs für die Verbrennung klar erkannt, sondern er hat auch den dualistischen Begriff einer chemischen Verbindung eingeführt. Für ihn waren Säuren Verbindungen von Nichtmetallen mit Sauerstoff, Basen von Metallen mit Sauerstoff und Salze von Säuren mit Basen. Die Affinität zwischen zwei Elementen oder zwei Gruppen entgegengesetzten Charakters wurde als der Grund zur Verbindung betrachtet.

Als Davy den innigen Zusammenhang zwischen chemischen und elektrischen Kräften darlegte, waren die fundamentalen Ideen Lavoisiers ein Gemeingut aller Chemiker, und es war nur natürlich, daß Davy und Berzelius die ältere elektro-chemische Theorie darauf aufbauten. Sauerstoff blieb der Mittelpunkt des Systems und war elektrisch fast immer neutral, gegenüber Nichtmetallen wurde er als positiv, gegenüber Metallen als negativ betrachtet. Diese Ansicht war ein halbes Jahrhundert lang die vorherrschende.

Aber im dritten Jahrzehnt des neunzehnten Jahrhunderts entdeckte Dumas, daß Chlor, ein negatives Element, den positiven Wasserstoff in der Essigsäure ersetzen konnte, ohne die allgemeinen chemischen Eigenschaften der Verbindung zu ändern. Wöhler, unter dem Pseudonym S. C. H. Windler, begrüßte diese Entdeckung mit einer prächtigen Satire, und Berzelius versuchte vergeblich die neuen Verbindungen mit Hilfe der alten Theorie zu erklären.

Während der zwanzig folgenden Jahre haben Gerhardt und Laurent die Theorie der Typen entwickelt, Frankland die der Valenzen, Couper und Kekulé die Kettentheorie. Von 1860 an wurde ungestüm in diesen Richtungen weiter gearbeitet, die Struktur vieler organischer Verbindungen wurde festgestellt, und die organische Chemie entwickelte sich ohne die Vorstellung von elektrischen Kräften. Gelegentlich werden wohl die Bezeichnungen »positiv« und »negativ« auf Atome oder Atomgruppen angewendet, ohne daß man damit elektrische Eigenschaften bezeichnen wollte; es war eine Reminiscenz an die ältere elektro-chemische Theorie.

Bei dem Studium der Elektrolyte wurden zwar die innigen Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Kräften bis zu einem gewissen Grade wieder erkannt, aber die alte elektro-chemische Theorie war derartig diskreditiert, daß die Bedeutung der neuen Entdeckungen nicht voll gewürdigt wurde. Damals, als sich die Mehrzahl der Chemiker mit organischer Strukturchemie beschäftigte, betrachtete man die chemische

Affinität als etwas, das nichts mit elektrischen Kräften zu tun hat. Dies ist auch heute noch die unausgesprochene Ansicht vieler Chemiker; wahrscheinlich wird jedoch die heutige Forschung bald endgültig beweisen, daß die Atomkräfte elektrischer Natur sind.

Hittorf<sup>1)</sup> bewies schon im Jahre 1859, daß in der Elektrolyse positive und negative Ionen mit verschiedenen Geschwindigkeiten den Elektroden zuwandern. Clausius<sup>2)</sup> hatte sogar noch früher gezeigt, daß in der Elektrolyse ein kontinuierlicher Austausch zwischen den Ionen stattfindet, aber erst 30 Jahre später bewies Arrhenius<sup>3)</sup> schlagend, daß in verdünnten Lösungen viele Elektrolyte fast vollständig dissoziieren. Die Ionen sind nicht ganz frei, da die Anzahl der positiven sehr genau gleich der Anzahl der negativen sein muß, aber andererseits sind die Ionen unabhängige Wesenheiten ebenso gut wie Moleküle.

In der anorganischen Chemie wurde der Gedanke, daß chemische Vorgänge zwischen positiven und negativen Ionen auftreten, bald allgemein aufgegriffen und bildete eine wertvolle Grundlage für die Entwicklung der physikalischen Chemie. Man nannte sie oft »Allgemeine Chemie«, ohne daran zu denken, daß ihre Prinzipien auf dem großen Gebiet der organischen Chemie nicht angewendet werden. Man vergaß dabei zwei Fragen: Was geschieht mit der elektrischen Ladung der Ionen, wenn sie sich zu Molekülen vereinigen? Und zweitens: Bestehen irgendwelche elektrischen Kräfte zwischen den Atomen von Nicht-Elektrolyten? Die zweite dieser Fragen wurde etwas unklar von van't Hoff<sup>4)</sup> im Jahre 1895 gestellt, als er vermutete, daß die Bildung von Ozon bei Vorhandensein feuchten Phosphors den Sauerstoff-Ionen zuzuschreiben sei. Offenbar hat er diesen Gedanken nie in die festere Form einer Theorie gegossen.

Kurz darnach bei dem Versuche, in einer Vorlesung die Zusammensetzung von Ammoniak zu demonstrieren, benutzte ich zufällig eine verd. Ammoniak-Lösung. Der Apparat war mit Chlor gefüllt, Ammoniak wurde zugesetzt, aber nur ein Sechstel des Chlorvolumens verband sich mit Stickstoff. Die Untersuchung der Reaktion durch meinen Mitarbeiter Hrn. Lyon<sup>5)</sup> ergab, daß der Verlust von Stickstoff der Bildung von Stickstofftrichlorid zuzuschreiben war. Wir erklärten die Reaktion durch die Annahme, daß freies Chlor sich in positive und negative Atome spaltet, und daß außerdem das erhaltene Stickstofftrichlorid positive Chloratome enthielt.

Obgleich die Grundgedanken meiner Abhandlung sofort durch Prof. Stieglitz<sup>6)</sup> anerkannt wurden, der bereits eine ähnliche Ansicht in seinen Vorlesungen geäußert hatte, und obgleich Lapworth<sup>7)</sup> unabhängig davon über die Spaltung von Brom in positive und negative Ionen geschrieben hatte, zeigte A. A. Noyes<sup>8)</sup>, daß solch eine Ionisation von Ammoniak in Stickstoff- und Wasserstoff-Ionen, wie wir sie vermutet hatten, sofort eine selbsttätige Zerlegung hervorrufen müßte. Dies veranlaßte uns<sup>9)</sup> zu der Erwiderung, daß die Ionisation während der Reaktion eintreten könne.

<sup>1)</sup> Hittorf, Pogg. Ann. 106, 337, 513 [1859].

<sup>2)</sup> Clausius, Pogg. Ann. 101, 347 [1857].

<sup>3)</sup> Arrhenius, Ph. Ch. 1, 637 [1881].

<sup>4)</sup> van't Hoff, Ph. Ch. 16, 411 [1895].

<sup>5)</sup> Noyes und Lyon, Am. Soc. 23, 463 [1901].

<sup>6)</sup> Stieglitz, Am. Soc. 23, 796 [1901].

<sup>7)</sup> Lapworth, Soc. 39, 1267 [1901].

<sup>8)</sup> A. A. Noyes, Ph. Ch. 41, 178 [1902].

<sup>9)</sup> Noyes, Chem. News 90, 228 [1904].

Im Jahre 1904 veröffentlichte Sir Joseph Thomson<sup>10)</sup> die erste eingehende Theorie über Eigenschaften der Elektronen in chemischen Verbindungen.

Darf ich Ihnen kurz den Ursprung der Anschauung über das Elektron ins Gedächtnis zurückrufen? Es lohnt sich zu sehen, wie oft Experiment und Gedanke, die von vornherein keine Beziehung zueinander zu haben scheinen, zu einer sehr bedeutenden Theorie konvergieren. Konvergenzen dieser Art stärken unser Vertrauen, daß es uns vergönnt sein möge, der Natur ihre Geheimnisse auch fernerhin zu entreißen. Schon im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts zeigte Faraday, daß eine elektrische Einheit existieren müsse, die untrennbar mit den chemischen Atomen verbunden sei. Jedoch erst fünfzig Jahre später sprach Helmholtz<sup>11)</sup> in seiner Faraday-Vorlesung von einem Atom der Elektrizität. Aber selbst Helmholtz hatte nur eine sehr vage Vorstellung von der Bedeutung dieses Wortes. Es dauerte noch sehr lange, bis die Physiker und Wissenschaftler zugaben, daß die Materie und sogar die Energie atomistisch aufgebaut seien, und daß mit Differential-Gleichungen nicht alle Probleme der Natur erschöpfend beschrieben werden können.

Im Jahre 1879 entdeckte Crookes<sup>12)</sup> die Kathodenstrahlen. Er bewies bekanntlich die materielle Natur der Strahlen, indem er ihnen ein kleines Rädchen entgegenstellte, dessen Flügel von den Strahlen getroffen wurden. Die elektrische Natur der Strahlen bewies er durch Ablenkung mit einem Magneten. Im Jahre 1897 besuchte uns J. J. Thomson<sup>13)</sup> die erste Massenbestimmung des Elektrons, und Kaufmann<sup>14)</sup> sprach bestimmte Ansichten über die Natur der Kathodenstrahlen aus.

Thomsons<sup>15)</sup> erste Hypothese über Atomstruktur und chemische Verbindungen betraf eine Sphäre positiver, Elektronen einschließender Elektrizität, und er nahm an, daß in chemischen Verbindungen Elektronen von einem Atom zum andern wandern, und daß die Atome durch elektrische Ladungen zusammengehalten werden. Diese Hypothese, die Thomson als eine rohe Annahme betrachtete, ist nun durch die von Physikern und Chemikern allgemein anerkannte Ansicht ersetzt, daß die Atome aus positiven Kernen bestehen, die von Elektronen umgeben sind. Die Versuche Rutherfords und seiner Mitarbeiter über die Zerstreuung von  $\alpha$ -Strahlen und die Theorien von Bohr, G. N. Lewis, Kossel, Langmuir, Sommerfeld und anderen, wiesen alle in dieser Richtung.

Ohne sich die Thomsonsche Theorie über Atomstruktur zu eigen zu machen, nahmen eine Anzahl von Chemikern den Gedanken auf, daß Elektronen von einem Atom zum anderen wandern, und daß die Atome durch elektrostatische Ladungen zusammengehalten werden. Falk und Nelson<sup>16)</sup>, Fry<sup>17)</sup>, Stieglitz<sup>18)</sup>, L. W. Jones<sup>19)</sup> und

10) J. J. Thomson, Phil. Mag. 1, 237 [1901].

11) Helmholtz, Soc. 39, 290 [1881].

12) Crookes, Chem. News 38, 297 [1878], 39, 155, 40, 91, 104, 127 [1879].

13) Thomson, Phil. Mag. 44, 293 [1897].

14) Kaufmann, Ann. Phys. 61, 544 [1897].

15) T. T. Thomson, Phil. Mag. 7, 237 [1904].

16) Falk und Nelson, Am. Soc. 32, 1637 [1910].

17) Fry, Ph. Ch. 76, 385, 398, 591 [1911]; Am. Soc. 34, 664 [1912].

18) Stieglitz, Am. Soc. 36, 272 [1914] und viele andere Arbeiten.

19) L. W. Jones, ibid. 36, 1268 [1914].

andere benutzten diese Hypothese, um die Bindung der Atome in organischen Substanzen zu erklären.

Im Jahre 1908 in einem Vortrag über »das Elektron als Element« sprach Ramsay<sup>20)</sup> die Vermutung aus, daß ein Elektron zwei positive Atome zusammenhalte. Stark<sup>21)</sup> vermutete ähnliches.

Prof. G. N. Lewis stellte im Jahre 1916<sup>22)</sup> eine Strukturtheorie auf, die großes Aufsehen erregt hat und die von Langmuir<sup>23)</sup> weiter entwickelt wurde. Die beiden Grundgedanken der Theorie waren, daß zwei Elektronen das Band zwischen den Atomen in nicht-polaren Verbindungen darstellen, und daß Atome eine ausgesprochene Neigung haben, acht Elektronen in der äußeren Schale anzusetzen.

Die Lewissche Theorie hat sich bei der Erklärung von vielen chemischen Phänomenen so gut bewährt, und sie ist so allgemein anerkannt worden, daß auch wir sie als Grundlage betrachten wollen. Ich möchte besonders einige logische Folgerungen der Idee erörtern, daß zwei Elektronen das Band zwischen Atomen bilden. Fußend auf Experimenten, die in der Staats-Universität von Illinois ausgeführt worden sind, möchte ich folgende Tatsachen anführen, die uns zu zwei Hypothesen hinleiten werden:

1. In vielen, wenn nicht in allen Reaktionen bleiben die genannten zwei Elektronen beide bei einem der sich trennenden Atome. Wenn die Neigung, bei einem Atom zu bleiben, sehr ausgesprochen ist, liegt es nahe, das mit Elektronen versehene Atom negativ zu nennen und das andere positiv.

2. Man kann keine scharfe Linie zwischen polaren und nicht-polaren Verbindungen ziehen. Viele der sogenannten nicht-polaren Verbindungen spalten sich nämlich in der Reaktion in positive und negative Teile, und die sogenannten polaren Verbindungen können Atome in stabilen Anordnungen enthalten und zeigen nicht immer starke Dissoziation in Lösung.

Endlich will ich kurz über die Grundlagen einer befriedigenden Valenztheorie sprechen:

In dem typischen Falle einer polaren Verbindung, dem Natriumchlorid, wird ein Elektron augenscheinlich von einem Atom an das andere abgegeben und bleibt dort auch in der verdünnten Lösung. Im gasförmigen Zustande aber, und wahrscheinlich auch in konzentrierten Lösungen, bleiben die Atome zusammen, und wir haben keinen Grund zu bezweifeln, daß zwei Elektronen das bindende Glied darstellen. Dagegen wird für nicht-polare Verbindungen die Lewissche Theorie allgemein als unvereinbar betrachtet mit der Positiv-Negativ-Theorie. Ich habe kürzlich nachgewiesen, daß das nicht der Fall ist, wenn wir uns auf den Boden meiner Theorie von 1904 stellen, die besagt, daß die Dissoziation in positive und negative Teile während der Reaktionen stattfindet<sup>24)</sup>. Als Beispiel hierfür möchte ich die Bildung und Zersetzung von Stickstofftrichlorid anführen. Mein Mitarbeiter

<sup>20)</sup> Ramsay, Soc. 93, 774 [1908].

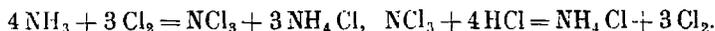
<sup>21)</sup> Stark, Principien der Atomdynamik, Bd. III: Die Elektrizität im chemischen Atom, Leipzig 1915.

<sup>22)</sup> G. N. Lewis, Am. Soc. 38, 762 [1916].

<sup>23)</sup> Langmuir, ibid. 41, 868, 1543 [1916].

<sup>24)</sup> Noyes, Chem. News 90, 228 [1904].

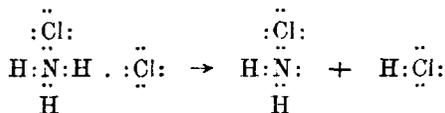
Haw<sup>25)</sup> und ich haben gezeigt, daß die primäre Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak umkehrbar ist und selbst bei Abwesenheit von Wasser eintritt. Diese Reaktion ist:



Mit der Positiv-Negativ-Theorie kann dies sehr einfach erklärt werden: Freies Chlor,  $\text{Cl}_2$ , verbindet sich mit Ammoniak genau wie Salzsäure und ergibt die Verbindung  $\text{NH}_3 \text{Cl}^+ \text{Cl}^-$ , die ich Chlor-ammoniumchlorid nennen möchte. Dies zersetzt sich in Chloramin  $\text{NH}_2 \text{Cl}$  und Salzsäure. Zwei Wiederholungen hiervon würden Stickstofftrichlorid ergeben. Dies wollen wir Trichloramin nennen, und wir haben es als ein Derivat des Ammoniaks zu betrachten, in dem die drei Wasserstoffatome durch positive Chloratome ersetzt sind.

Die umgekehrte Reaktion verläuft quantitativ, und auf ihr beruht die genaueste Bestimmung von Stickstofftrichlorid. Salzsäure verbindet sich mit dem Trichlorid zu Trichlor-ammoniumchlorid,  $\text{NCl}_3 \text{HCl}$ , das ein positives Chlor-Atom, welches sechs Elektronen hat, und ein negatives Chlor-Atom (mit acht Elektronen) als freies Chlor abspaltet. Zwei Wiederholungen führen zu Ammoniumchlorid und zu freiem Chlor als Endprodukten.

Die Reaktion kann in gleich befriedigender Weise mit der Lewisschen Theorie erklärt werden. Die Verbindung von Chlor und Ammoniak und ihre Zersetzungsprodukte sind:



Um eine Erklärung zu geben, die praktisch identisch mit derjenigen der Positiv-Negativ-Theorie ist, brauchen wir nur anzunehmen, daß in dieser und in anderen chemischen Reaktionen die beiden verbindenden Elektronen beide bei einem Atom bleiben. Die Chloratome mit nur sechs Elektronen trennen sich von dem Stickstoffatom, das seine zwei Elektronen bei sich behält. Solche Chloratome sind positiv und reagieren leicht.

Diese Ansicht wird gestützt und bestätigt durch die Leitfähigkeit von Lösungen der unterchlorigen Säure. Nach der Positiv-Negativ-Theorie ist das Chlor in dieser Säure positiv. Die Säure müßte deshalb amphoter sein, d. h., sie kann entweder als eine Säure oder eine Base ionisieren. Mein Mitarbeiter Wilson<sup>26)</sup> bestimmte die Leitfähigkeit einer reinen verd. Lösung von unterchloriger Säure und von einer Säure-Lösung, die Natriumhydroxyd enthielt. Die Lösung durchfloß den Apparat, die Zersetzungsprodukte, die bei früheren Versuchen gestört hatten, wurden also entfernt, und wir erhielten gute Ergebnisse.

Im Falle der Dissoziation als Säure zeigten die Resultate eine Leitfähigkeit  $K = 6.7 \times 10^{-10}$ .

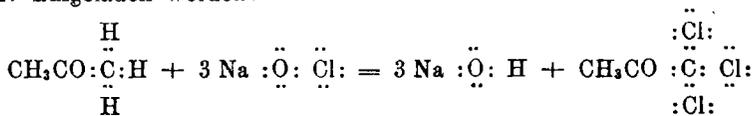
Ein Versuch, die Ionisation als Base zu bestimmen, durch Zugabe von  $\frac{1}{1000}$ -n. Salpetersäure war vergeblich, aber daß die Ionisation tatsächlich eintrat, wurde durch folgendes Experiment bewiesen. Zufällig fan-

<sup>25)</sup> Noyes und Haw, Am. Soc. 42, 2167 [1920]; Noyes, ibid. 42, 2175 [1920].

<sup>26)</sup> Noyes und Wilson, Am. Soc. 44, 1630 [1922].

den wir eine Abhandlung von Balard<sup>27)</sup> v. J. 1834, worin er schrieb, wie eine Lösung von unterchloriger Säure bei Behandlung mit Calciumnitrat gasförmige unterchlorige Säure ergibt. Damals benutzte man den Namen unterchlorige Säure für unser heutiges Chlormonoxyd. Mit Hilfe von Gefrierpunktsbestimmungen zeigte Jakowin<sup>28)</sup>, daß unterchlorige Säure in Lösung die Formel HClO und nicht Cl<sub>2</sub>O hat. Um zu bestimmen, ob unterchlorige Säure in den gasförmigen Zustand als HClO oder als Cl<sub>2</sub>O übergeht, leiteten wir eine gemessene Luftmenge zuerst durch eine Lösung der Säure von 25°, dann durch eine Röhre, die mit wasserfreiem Calciumnitrat gefüllt war und zuletzt in vorher gewogene Kolben, die Natronlauge enthielten. Durch Titrieren der erhaltenen Natriumhypochlorit-Lösung wurde gezeigt, daß das absorbierte Gas Chlormonoxyd war. Die Beobachtungen Balards waren also bestätigt. Die Gewichtszunahme der mit Calciumnitrat gefüllten Röhre stimmte überein mit dem Gewicht des Wasserdampfes, der in dem genannten Luftvolumen im gesättigten Zustande bei 25° enthalten sein mußte. Wenn die unterchlorige Säure aus der Lösung in den gasförmigen Zustand übergegangen wäre, würde die Gewichtszunahme größer gewesen sein um das Gewicht des Wassers, das bei der Zersetzung der Säure frei wurde. Dieser Gewichtsunterschied ist so groß, daß kein Zweifel bestehen kann: Das Gas über einer Lösung von unterchloriger Säure von 25° enthält Chlormonoxyd und nicht unterchlorige Säure. Dieses Chlormonoxyd wird gebildet durch die Verbindung eines positiven Chlor-Ions Cl<sup>+</sup> mit einem negativen Hypochlorit-Ion ClO<sup>-</sup>.

Die Reaktion zwischen Aceton und Natriumhypochlorit ist ein weiterer schwerwiegender Grund anzunehmen, daß Moleküle bei vielen Reaktionen sich in positive und negative Teile zerspalten. In der folgenden Darstellung der Reaktion werden die Elektronen durch Punkte wiedergegeben, die denjenigen Atomen nahestellt sind, die während der Reaktion sofort negativ aufgeladen werden:



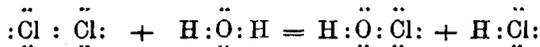
Es wäre unmöglich zu verstehen, warum das Natriumatom sich mit der Hydroxylgruppe und das Chloratom mit dem Kohlenstoff verbindet, wenn die Bindung homöopolar sein sollte. Die Theorie, daß die Atome des Sauerstoffs die zwei Elektronen festhalten und die Atome des Chlors sich im positiven Zustand abscheiden, gibt aber eine einfache und befriedigende Erklärung.

Diese Beispiele haben uns gezeigt, daß der Unterschied zwischen polarer und nicht-polarer Bindung aus einer mehr oder weniger leichten Trennbarkeit in Ionen und nicht auf einer Verschiedenheit der Natur der Bindung beruht.

Es besteht ganz ebensoviel Grund zu der Annahme, daß Lösungen von unterchloriger Säure und von Natriumhypochlorit positive Chlor-Ionen enthalten, als Grund besteht anzunehmen, daß Lösungen von schwachen Säuren Hydroxyl-Ionen enthalten: eine Annahme, die man bei jeder Besprechung der Indicatoren-Theorie macht.

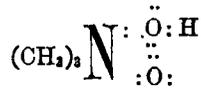
<sup>27)</sup> Balard, A. ch. [2] 57, 273 [1831].    <sup>28)</sup> Jakowin, Ph. Ch. 29, 632 [1899].

Es folgt nicht aus dieser Theorie, daß die beiden freien Chloratome von einander verschieden sind. Wenn aber Chlor mit Wasser reagiert, spaltet es sich in positive und negative Atome:



Ebensowenig folgt, daß ein Atom, welches als positiv in eine Verbindung eingeht, sie ebenso verlassen muß. Wenn unterchlorige Säure sich mit Äthylen verbindet, scheint es selbstverständlich zu sein, daß das negative Hydroxyl sich mit dem einen und das positive Chlor mit dem anderen der Kohlenstoffatome verbindet, aber das gebildete Chlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$  hydrolysiert sich zu Glykol und Salzsäure.

L. W. Jones<sup>29)</sup> vermutet, daß Meisenheimers<sup>30)</sup> Trimethylmethoxy-ammoniumhydroxyd,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OCH}_3) \cdot \text{OH}$ , eine positive Methoxy-Gruppe und das isomere Trimethylhydroxy-ammoniummethoxyd,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{OCH}_3$  eine positive Hydroxylgruppe enthält. Dies steht in voller Übereinstimmung mit der Auffassung Baeyers und Villigers<sup>31)</sup>, daß Wasserstoffsuperoxyd die Struktur  $\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{H}$  hat und sich in ein positives und ein negatives Hydroxyl spaltet, die sich dann mit dem Trimethylamin verbinden, genau so wie nach Haws und meinen Entdeckungen sich Chlor mit Ammoniak verbindet. Wir können die Verbindung folgendermaßen darstellen:



Die obere Hydroxylgruppe ist positiv und hält nur sechs Elektronen fest. Der Stickstoff hält dagegen seine acht Elektronen fest. In voller Übereinstimmung mit der Ansicht, daß die fünfte Valenz von Ammoniumverbindungen nicht immer polar ist, zeigten Hibben und ich<sup>32)</sup>, daß die Leitfähigkeit von Trimethyläthoxy-ammoniumbromid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{Br}$ , ungefähr 10-mal höher ist als diejenige von Trimethyläthoxy-ammoniumhydroxyd  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH}$ . Dies scheint schlagend zu beweisen, daß die Hydroxylgruppe der letzteren Verbindung nur wenig ionisiert ist und bei der Ammoniumgruppe verbleibt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Hydroxylgruppe an Stickstoff hängt und daß die 5-fache Valenz des Stickstoffs in Ammoniaksalzen eine bestimmte Bedeutung hat.

Es wurde gezeigt, daß das Chlor des Stickstoffchlorids positiv ist und sich vom Stickstoffatom unter Mitnahme von nur sechs Elektronen trennt. Es ist ebenso sicher, daß Nitrosylchlorid,  $\text{NOCl}$ , das zu salpetriger Säure und Salzsäure hydrolysiert wird, ein negatives Chloratom in Verbindung mit dem Stickstoff besitzt. Diese Verhältnisse führten mich<sup>34)</sup> vor einigen Jahren zu der Frage, ob nicht vielleicht ein anderes Stickstoff-

<sup>29)</sup> L. W. Jones, Am. Soc. 36, 1264 [1914].

<sup>30)</sup> Meisenheimer, A. 397, 273 [1913]; Dunstan und Goulding, Soc. 75, 793, 1004 [1897].

<sup>31)</sup> Baeyer und Villiger, B. 33, 3387 [1900].

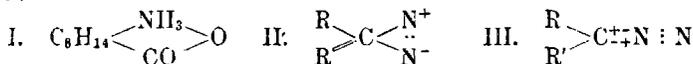
<sup>32)</sup> Noyes und Hibben, Am. Soc. 45, 355 [1923].

<sup>33)</sup> Noyes und Potter, Am. Soc. 37, 192 [1915].

<sup>34)</sup> Noyes, *ibid.* 35, 767 [1913].

trichlorid mit negativem Chlor existieren könne. Es wurde viel Zeit auf dieses Problem verwendet, und die Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen; bis jetzt haben sich jedoch keine Anhaltspunkte dafür ergeben<sup>35)</sup>.

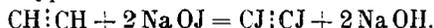
Potter und ich<sup>33)</sup> haben mit Hilfe der optischen Drehung der Amino-lauronsäure (I) und ihrer Salze gezeigt, daß die freie Säure in der genannten stabilen Form in wäßrigen Lösungen existiert. Die polare Valenz bindet den Sauerstoff des Carboxyls und die Ammoniumgruppe ohne Ionisation.



Chiles<sup>36)</sup> und ich haben sechs aliphatische Diazo-Verbindungen hergestellt, die optisch aktiv sind. Sowohl die Curtius-Formel (II), als auch die Angeli-Thiele-Formel (III) zwingt uns, die eine der Valenzen des Kohlenstoffatoms als positiv, die andere als negativ zu betrachten.

Howell<sup>37)</sup> und ich haben Gründe für die Ansicht angegeben, daß die Jodatome des Dijod-acetylen positiv sind:

1. Es wird gebildet durch die Einwirkung von Natriumhypoiodit auf Acetylen<sup>38)</sup>, genau wie Stickstofftrichlorid gebildet wird durch die Einwirkung von einem Hypochlorit auf ein Ammoniumsalz:



2. Es nimmt zwei Moleküle Chlor auf und bildet somit die Verbindung IV, in der zwei negative Chloratome sich mit einem positiven Jodatome verbunden haben. Diese negativen Chloratome können durch ein negatives Sauerstoffatom ersetzt werden.



3. Jodtrichlorid vereinigt sich mit Acetylen zu der Verbindung V; auch in dieser ist das Jod wieder positiv.

4. Dijod-acetylen reagiert mit Kaliumjodid und Wasser, Jod wird frei und Acetylen wird neu gebildet:



Dies ist die Umkehrung der Reaktion, die zur Darstellung von Dijod-acetylen dient, und sie ähnelt der Reaktion zwischen Stickstofftrichlorid und Chlorwasserstoff.

Eine der Forderungen der Lewis-Langmuir-Theorie ist, daß es keine größeren »Kovalenzen« als vier gibt. Lewis<sup>39)</sup> scheint jedoch fünf »Kovalenzen« für den Phosphor im Phosphorpentachlorid und sechs für den Schwefel im Schwefelhexafluorid zuzugeben. Ich bin sogar geneigt, noch einen Schritt weiter zu gehen und eine Siebenwertigkeit der Valenz in der Perchlorsäure zu erkennen, in Übereinstimmung mit A beggs Prinzip der »Haupt«- und der »Gegen«-Valenzen.

<sup>35)</sup> Noyes, *ibid.* 43, 1774 [1921].

<sup>36)</sup> Chiles und Noyes. *ibid.* 41, 1798 [1922].

<sup>37)</sup> Howell und Noyes, *Am. Soc.* 42, 1000 [1920].

<sup>38)</sup> Dehn, *ibid.* 33, 1598 [1911].

<sup>39)</sup> G. N. Lewis, Valence and the Structure of Atoms and Molecules, *Am. Chem. Soc. Monographs*, 1923, 102.

Bromwasserstoffsäure verbindet sich mit 1-Butylen,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , zu 2-Brom-butan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ ; das negative Brom verbindet sich dabei mit dem zweiten Kohlenstoff-Atom und der positive Wasserstoff mit dem Endatom. Auf ähnliche Weise hat Coleman<sup>40)</sup> gezeigt, daß Stickstofftrichlorid sich mit 1-Butylen verbindet, zu  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NCl}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ . Die negative  $\text{NCl}_2$ -Gruppe verbindet sich wiederum mit dem zweiten Kohlenstoff-Atom, und das positive Chlor-Atom geht an das Ende.

Man könnte noch viele Beispiele anführen, aber ich glaube gezeigt zu haben, daß die Positiv-Negativ-Theorie, wie ich sie interpretiere, auf einer gesunden experimentellen Basis steht.

Vor einigen Jahren ersann Thomson eine Methode, um die Masse der positiven Partikelchen von Goldstein zu bestimmen, indem er sie durch ein elektrisches Feld und mit einem Magneten ablenkte. Er zeigte unter anderen, daß das Element Neon aus wenigstens zwei verschiedenen Arten von Atomen besteht, deren Unterschied im Atomgewicht liegt. Aston hat jetzt die Methode der »Massenspektren« auf einen so hohen Grad der Genauigkeit gebracht, daß er nicht nur beweisen konnte, daß viele Elemente aus Isotopen bestehen, sondern daß er auch zeigen konnte, daß es nur eine Art Wasserstoffatome gibt, und daß das Gewicht dieser Atome um ungefähr 0.8% größer ist als ein Viertel des Atomgewichts des Heliums, oder ein Sechzehntel des Atomgewichts des Sauerstoffs. Alle andern Atomgewichte scheinen ganzzahlig zu sein, wenn man den sechszehnten Teil des Sauerstoff-Atomgewichts als Einheit benützt. Sauerstoff wurde zwar schon früher als Grundlage der Atomgewichtsmessung benutzt, jedoch aus praktischen Überlegungen heraus, jetzt aber haben wir auch triftige experimentelle und theoretische Gründe für diese Wahl.

Es hat den Anschein, daß wir nun in der Lage sind, sämtliche Naturerscheinungen mit folgendem einfachen System zu erklären.

1. Es gibt letzten Endes nur zwei Baustoffe der Natur, Protonen- oder Wasserstoff-Kerne und Elektronen.

2. Es gibt zwei Arten von Anziehungskräften, die der Schwere und die der elektrischen Anziehungskraft, aber es gibt nur eine Art von Abstoßungskraft, die elektrische.

Ich will mich nicht unterfangen, die philosophische Frage zu erörtern: Wie kann ein materieller Körper einen anderen Körper auf die Entfernung anziehen oder abstoßen — mein eigener Verstand steht völlig still vor dieser Frage, wenn wir nicht doch noch irgend eine Art von interatomarem und interstellarem Medium annehmen dürfen.

3. Das Verhältnis der Masse eines Protons zur Masse eines anderen Atomes ist unabhängig davon, ob man zur Messung die durch die Schwerkraft hervorgerufene Beschleunigung benutzt, oder die durch elektrische und magnetische Kräfte erzeugte.

4. Die Masse eines Protons, wie sie durch die Messung der Beschleunigung im elektrischen und magnetischen Feld bestimmt wird, ist ungefähr 1800-mal größer als die eines Elektrons. Die Beschleunigung eines Elektrons im Schwerfeld ist, soviel ich weiß, nie gemessen worden.

<sup>40)</sup> Coleman und Howell, Am. Soc. 45, 3084 [1923].

5. Ein Proton trägt eine positive Ladungseinheit, ein Elektron eine negative. Die Beschleunigung eines Elektrons muß ungefähr  $\sqrt{1800}$ -mal größer sein als die eines Protons, wenn sie sich gegenseitig anziehen.

6. Ein Proton und ein Elektron bilden ein neutrales Wasserstoff-Atom. Das Proton allein ist ein positives Wasserstoff-Ion.

7. Vier Protonen und zwei Elektronen bilden zusammen ein  $\alpha$ -Teilchen, das den Kern eines Helium-Atoms darstellt und das ein zweiter Baustein der Materie ist, fast so wichtig wie das Proton. Es ist zweifach positiv geladen, wenn es von Radium oder radioaktiven Substanzen abgeschossen wird. In der Vereinigung von vier Protonen und zwei Elektronen gehen ungefähr 0.8% der gesamten Masse verloren. Ein Helium-Atom besteht aus solch einer Vereinigung plus zwei Elektronen.

8. Die großen Erfolge Bohrs, Sommerfelds, Mc Lennans und anderer in der Erklärung von Spektrallinien lassen fast keinen Zweifel mehr darüber, daß die Atome aus positiven Kernen bestehen, die von Elektronen umkreist werden. Ein Elektron kann dabei auf verschiedenen Bahnen kreisen, und wenn es von einer in die andere übergeht, absorbiert oder emittiert es bestimmte Energiemengen, die die Planckschen Energiequanten genannt werden.

Ich könnte noch weiter über die physikalischen Atomtheorien sprechen, nämlich über die Ordnungszahlen, Elektronenschalen, gewöhnliche und Röntgen-Spektren, Isotopen, eine Menge experimentellen Materials und über hervorragende Theorien der Physiker. Aber das haben schon andere getan, die weit besser mit diesen Dingen vertraut sind, und deren Urteil weit mehr gilt. Die Atomstruktur der Physiker ist kinetisch und dynamisch. Diejenige der Chemiker, wie ich sie dargestellt habe, ist, oberflächlich betrachtet, statisch.

In Zukunft müssen beide Theorien sich miteinander befreunden, und ohne Zweifel wird das endgültige Bild bewegte und nicht ruhende Elektronen enthalten.

Vor einigen Jahren stellte ich<sup>41)</sup> eine einfache Vermutung auf, daß beide Theorien sich vielleicht auf folgender Basis vereinigen könnten: Ein Elektron könnte vielleicht zwei Atomkerne umkreisen. Prof. Sidgwick<sup>42)</sup> hat kürzlich einen ähnlichen Vorschlag gemacht. Lewis<sup>43)</sup> betrachtet offenbar die Elektronen auch als bewegt, denn obgleich er von Elektronen-Paaren und von der Lage der bindenden Elektronen in organischen und anderen Molekülen spricht, interpretierte er die »Lage eines Elektrons« als »die Lage der Elektronenbahn als solcher«. Knorr<sup>44)</sup> führt ebenfalls in einer bedeutenden Arbeit aus, daß in nicht-polaren Verbindungen die Elektronen zwei positive Kerne umkreisen könnten.

Mein Vorschlag war nur eine sehr primitive qualitative Vermutung und darf in manchen Einzelheiten, die zweifellos falsch sind, nicht allzu ernst genommen werden. Aber es scheint trotzdem, daß eine Lösung des Problems auf diesem Wege gefunden werden kann.

<sup>41)</sup> Noyes, Am. Soc. 39, 879 [1917].

<sup>42)</sup> Sidgwick, Trans. Faraday Soc. 19, 469 [1923].

<sup>43)</sup> Lewis, *ibid.* 19, 452 [1923].      <sup>44)</sup> Knorr, Z. a. Ch. 121, 109 [1923].