

Reaktionsprodukt erstarrt nach 1—2 Tagen zu einer gelben, krystallinischen Masse. Beigemengte schmierige Stoffe entfernt man mit kaltem Alkohol. Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle. Leuchtend gelbe Tafeln. Schmp. 160°. Ausbeute 70—80%. In Benzin geringe, in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton mittlere, in Eisessig und Chloroform große Löslichkeit.

0.1574 g Sbst.: 0.3970 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.2364 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 747 mm).

C₂₄H₂₁O₆N. Ber. C 68.70, H 5.00, N 3.40. Gef. C 68.81, H 5.20, N 3.78.

Acetamino-2-[α-acetessigsäure-äthylester]-3-naphthochinon - 1.4 (XI).

1.7 g Natrium werden in 120 ccm absol. Alkohol gelöst, 10 g Acetessigester und 10 g Acetamino-2-chlor-3-naphthochinon-1.4 eingetragen, wobei man die Temperatur nicht über 10° steigen läßt. Dann erhitzt man unter fortwährendem Schütteln rasch zum Sieden, kocht ½ Min. und kühlt schnell wieder ab. Die Farbe der Lösung soll leuchtend rot sein. Man gießt sie in ½ l 10-proz. Essigsäure, wobei das Reaktionsprodukt sirupförmig ausfällt. Nach mehrtägigem Stehen wird es krystallinisch. Zunächst wird es mehrmals mit wenig kaltem Alkohol verrieben und der scharf abgepreßte Rückstand aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Gelbe Stäbchen, Schmp. 143°. Ausbeute 20% d. Th. Die Löslichkeiten sind ähnlich denen der Acetanilinoverbindung. Beim Erhitzen in Eisessig-Lösung tritt langsam Zersetzung ein.

0.1694 g Sbst.: 0.3895 g CO₂, 0.0796 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 748 mm).

C₁₈H₁₇O₆N. Ber. C 62.96, H 4.99, N 4.10. Gef. C 62.73, H 5.26, N 4.47.

Beim Erwärmen mit alkohol. Natronlauge entweicht Ammoniak.

213. Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch: Über die Gruppe der flüchtigen Hydride.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. April 1925.)

1. Die Arten der Hydride.

Die Hydride, also jene Verbindungen erster Ordnung, welche nur aus Wasserstoff und einem anderen Element bestehen, können sehr verschiedenen chemischen Stoffklassen angehören. Nach ihrem allgemeinen Aussehen betrachtet, zerfallen sie deutlich in drei Arten: die flüchtigen Hydride (Typus CH), die salzartigen Hydride (Typus LiH) und die metallartigen Hydride (Typus CuH). Es scheint, daß jedes Element nur imstande ist, eine Art von Hydriden zu bilden, und daß seine Stellung im Periodischen System dafür entscheidend ist, welche Art dies ist.

Einfache flüchtige Hydride bilden jene Elemente, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen¹⁾; hierbei sind unter „einfachen“ Hydriden jene

¹⁾ B. 53, 1710 [1920]. Zur Diskussion dieser Verhältnisse empfiehlt sich das langperiodige System mehr als das kurzperiodige (vergl. Z. Ang. 36, 407[1923], 37, 421 [1924]). Die Elemente mit flüchtigen Hydriden stehen im langperiodigen System in geschlossener Gruppe ganz rechts.

verstanden, welche nur ein Atom des mit dem Wasserstoff in Verbindung tretenden Elementes im Molekül enthalten. Das Element Bor, welches 5 Stellen vor einem Edelgas steht, gehört nicht zu den Elementen mit einfachen Hydriden, da der niedrigste Borwasserstoff die Formel B_2H_6 hat, also 2 Boratome im Molekül enthält²⁾. Solche höhere Hydride besitzen bekanntlich auch manche von den Elementen, bei denen auch das einfache Hydrid existenzfähig ist, so vor allem in ausgeprägtestem Maße der Kohlenstoff, dann aber auch jene Elemente, welche — ebenso wie das Bor — im Periodischen System in der Nähe des Kohlenstoffs stehen, nämlich Silicium, Germanium³⁾, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel. Diese höheren Hydride sind in allen Eigenschaften den einfachen flüchtigen Hydriden ähnlich, und man wird sie daher zweckmäßig auch zu der Gruppe der flüchtigen Hydride (im weiteren Sinn) zählen, namentlich da die meisten von ihnen unter geeigneten Bedingungen auch unzersetzt verdampfbar sind und sich in den Siedepunkten ohne jeden Sprung an die Gruppe der einfachen flüchtigen Hydride anreihen (siehe weiter unten, Fig. 2).

Salzartige Hydride finden sich bei jenen Elementen, die in den ersten Gruppen des langperiodigen Systems — also links in der üblichen Formulierung — stehen. Genau untersucht sind die salzartigen Eigenschaften beim Lithiumhydrid⁴⁾, mit welchem jedenfalls aufs nächste verwandt sind die Hydride der anderen Alkali- und der Erdalkali-Metalle. Über die Hydride von La, Ce usw. ist zu wenig bekannt, als daß man mit Sicherheit sagen könnte, zu welcher Klasse sie gehören. Daher können wir bei dem jetzigen Stand der Forschung auch noch nicht angeben, wo im Periodischen System die Grenze für die Fähigkeit zur Bildung salzartiger Hydride verläuft.

Noch weniger können wir heute über die Stellung der metallartigen Hydride im Periodischen System aussagen. Als wohldefinierte chemische Verbindungen sind bisher hier nur zwei nachgewiesen, $CuH^5)$ und $NiH_2^6)$. Beim Palladium ist auch die Existenz einer Verbindung mit Wasserstoff nicht unwahrscheinlich, bei verschiedenen anderen Metallen, z. B. Eisen oder Platin, welche leicht und in gut meßbarer Menge Wasserstoff aufnehmen, konnte bisher aber kein Anzeichen dafür gefunden werden, daß sie irgendeine stöchiometrische Verbindung mit Wasserstoff bilden⁷⁾. Doch steht mit Wasserstoff beladenes Eisen oder Platin dem ebenso behandelten Palladium oder Nickel äußerst nahe, und der Unterschied zwischen einer Lösung des Wasserstoffs im Metall und einer chemischen Verbindung des Wasserstoffs mit dem Metall hat für die systematische Chemie geringere Bedeutung als für die physikalische Chemie. Denn auch bei den Metallen Nickel und Kupfer, die bei besonderen Reduktionsverfahren

²⁾ A. Stock, E. Kuß und O. Prieß, B. **47**, 3115, 3148 [1914].

³⁾ L. M. Dennis, R. B. Corey und R. W. Moore, Am. Soc. **46**, 657 [1924].

⁴⁾ W. Nernst, Z. El. Ch. **26**, 323 [1920]; K. Moers, Z. a. Ch. **113**, 179 [1920]; D. C. Bardwell, Am. Soc. **44**, 2499 [1922]; K. Peters, Z. a. Ch. **131**, 140 [1923]; G. Hüttig und A. Krajewski, Z. a. Ch. **141**, 133 [1924]; J. M. Byvoet und A. Karssen, Kon. Akad. Wetensch. **31**, 49 [1922]; J. M. Byvoet, R. **42**, 859 [1923].

⁵⁾ A. Wurtz, A. ch. [3] **11**, 250 [1844]; A. Sieverts, Z. a. Ch. **64**, 29 [1909].

⁶⁾ W. Schlenk und Th. Weichselder, B. **56**, 2230 [1923].

⁷⁾ A. Sieverts (Z. El. Ch. **16**, 707, 710 [1910]) erörtert gelegentlich die theoretische Möglichkeit, daß die von ihm untersuchten Metallwasserstoff-Lösungen als Lösungen von Metallhydriden in den Metallen aufzufassen seien.

Wasserstoff in bestimmtem Gewichtsverhältnis binden, wird der äußere Charakter des Metalls dadurch nicht merklich verändert⁸⁾; NiH_2 ist ein schwarzes, CuH ein „kupferfarbenes“ Pulver. Und gasförmigem Wasserstoff gegenüber verhalten sich die drei Metalle Kupfer, Nickel und Eisen in einem weiten Druck- und Temperaturbereich ganz gleich⁹⁾. Man kann darum wohl empfehlen, alle mit Wasserstoff beladenen Metalle in eine systematische Gruppe zusammenzufassen, die im Gegensatz steht zu den flüchtigen und salztartigen Hydriden. Wenn man betonen will, daß es sich bei der Absorption des Wasserstoffs durch Palladium, Eisen usw. um keine stöchiometrische chemische Verbindung handelt, ist vielleicht die Bezeichnung „Absorptionsverbindung“ brauchbar, ganz so wie durch den Ausdruck „Adsorptionsverbindung“ ausgesprochen wird, daß wir eine durch chemische Kräfte bedingte und den eigentlichen Verbindungen sehr nahestehende Art von Adsorption annehmen.

Über die Stellung der metallartigen Hydride im natürlichen System läßt sich nur sagen, daß die Fähigkeit zu ihrer Bildung offenbar auf Elemente beschränkt ist, welche sich im mittleren Teil des langperiodigen Systems befinden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit jener Art von Hydriden, für die die meisten Daten vorliegen, nämlich den einfachen flüchtigen Hydriden, und soll feststellen, ob sich ihre Konstanten so verhalten, daß man von einer einheitlichen Gruppe reden darf. Dies ist deshalb nicht von vornherein selbstverständlich, weil in dieser Gruppe Elemente mit sehr verschiedenem elektrochemischen Charakter vertreten sind, Metalloide wie die Halogene und Metalle wie Blei und Zinn. Die Existenz von Hydriden der letztgenannten beiden Elemente beweist, daß metalloider Charakter keine Vorbedingung für die Bildung eines flüchtigen Hydrids ist, wie man früher annahm¹⁰⁾. Nach erfolgter Reindarstellung des ersten flüchtigen Hydrids eines unzweifelhaften Metalles, des Zinns, ist die Prüfung, wie sich die Konstanten der flüchtigen Hydride beim Übergang vom metalloiden zum metallischen Charakter des Zentralatoms verhalten, wenigstens für die zweite bis fünfte Periode des Systems durchführbar.

Was die stöchiometrische Zusammensetzung betrifft, so zeigte schon eine frühere Abhandlung, daß sich der Zinnwasserstoff mit der Formel SnH_4 seinen leichteren Analogen CH_4 , SiH_4 und GeH_4 anschließt¹¹⁾. Beim ersten Vergleich der thermischen Konstanten trat aber sofort eine auffallende Unregelmäßigkeit in die Erscheinung. Die Siedepunkte der Hydride der IV. Gruppe betragen: $\text{CH}_4 - 161,5^\circ$; $\text{SiH}_4 - 112^\circ$; $\text{SnH}_4 - 52^\circ$. Für das zwischen Silicium und Zinn liegende Germanium ist demnach ein Hydrid mit

⁸⁾ Eben das soll durch die Bezeichnung „metallartige Hydride“ ausgedrückt werden. F. Ephraim spricht in seiner Anorganischen Chemie (Steinkopf, Dresden 1922, S. 690) ungefähr in demselben Sinn von „legierungsartigen“ Hydriden; doch wird durch diesen Ausdruck weniger die äußere Erscheinung als bereits eine bestimmte physikalische Vorstellung festgelegt, nämlich die Abwesenheit einer eigentlichen chemischen Verbindung, und dies trifft wenigstens bei Kupfer und Nickel nicht zu.

⁹⁾ A. Sieverts, Ph. Ch. 77, 591 [1911].

¹⁰⁾ Würde man, wie es z. B. E. Vögelen (Z. a. Ch. 30, 325 [1902]) zu tun versuchte, die Fähigkeit, flüchtige Hydride zu bilden, geradezu als Merkmal zum Unterscheiden von Metallen und Metalloiden betrachten, so geriete man in einen offensichtlichen Widerspruch mit der eingebürgerten Bedeutung dieser Begriffe.

¹¹⁾ B. 55, 775 [1922], 57, 1891 [1924].

einem in der Nähe von -90° befindlichen Siedepunkt zu erwarten. Demgegenüber war aber von Schenck und Imker¹²⁾, die das Germaniumhydrid als erste in völliger Reinheit dargestellt und seine Konstanten bestimmt hatten, der Siedepunkt zu -126° angegeben worden. Mit Rücksicht auf die Unstimmigkeit in unseren Kurven hielten wir es für nützlich, den fraglichen Wert einer Nachprüfung zu unterziehen. Im Abschnitt 2 wird über unsere experimentellen Ergebnisse Näheres berichtet; wir fanden eine sehr gute Bestätigung des in unseren Kurven zu interpolierenden Wertes. Ähnlich auffallende Widersprüche zwischen den bisher in der Literatur angegebenen experimentellen Werten und den nach unseren Kurven zu erwartenden ergaben sich auch beim Vergleich verschiedener anderer Konstanten; wir glauben in allen diesen Fällen annehmen zu dürfen, daß eine Nachprüfung der Literaturangaben mindestens sehr wünschenswert ist, und geben darum weiter unten stets die nach unseren Kurven zu erwartenden Korrekturen an. In diesen Hinweisen auf wahrscheinliche, aber bisher nicht bemerkte experimentelle Fehler erblicken wir auch einen Nutzen des unten folgenden Vergleichs verschiedener Konstanten.

2. Reindarstellung des Germaniumwasserstoffs.

(Nach gemeinsamen Versuchen mit W. Haken.)

Zur Reindarstellung des Germaniumwasserstoffs standen uns nur 1.5 g Germaniumdioxid zur Verfügung¹³⁾. Sie wurden in 40 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 200 ccm verdünnt und in einer von uns früher¹⁴⁾ beschriebenen Apparatur zwischen Blei-Elektroden elektrolysiert. Dieses Verfahren scheint uns zur Gewinnung von GeH_4 viel zweckmäßiger als die meist übliche Darstellungsmethode aus der Magnesiumlegierung¹⁵⁾, weil es ein Gas ergibt, das weder durch Silane noch durch Kohlenwasserstoffe verunreinigt ist und daher schon nach kurzer und sehr einfacher Fraktionierung reines GeH_4 liefert. Das im kathodisch entwickelten Wasserstoff enthaltene Hydrid wurde nach Waschen mit stark alkalischer Bleiacetat-Lösung mittels flüssiger Luft kondensiert, in eine Stocksche Vakuum-Apparatur übergeleitet, dort fraktioniert und untersucht.

Im Vergleich zur Zinnwasserstoff-Darstellung ist die Darstellung des Germaniumwasserstoffs ungemein einfach. Zu seiner Entstehung bedarf es anscheinend keiner so hohen kathodischen Überspannung; dementsprechend¹⁶⁾ konnte die Konzentration des Germaniums im Elektrolyten beträchtlich höher als die Zinn-Konzentration bei der Zinnwasserstoff-Darstellung gewählt werden. Auch ein Kolloid-Zusatz erübrigte sich, wodurch die Verunreinigung des Kondensats mit Kohlenwasserstoffen vermieden wurde. Die Ausbeute erwies sich bei den Vorversuchen der Stromstärke und der Germanium-Konzentration proportional; es wurde daher mit der gesamten verfügbaren Ge-Menge in einer Elektrolysezelle und mit der höchsten praktisch möglichen Stromstärke (15 A) unter intensiver Außenkühlung mit Eis gearbeitet. Die Lösung trübte sich dabei, ohne

¹²⁾ R. Schenck, R. 41, 569 [1922].

¹³⁾ Für die freundliche Überlassung sind wir weiland Hrn. Geheimrat Pufahl (Berlin, Techn. Hochschule) zu großem Dank verpflichtet.

¹⁴⁾ vergl. B. 57, 1877, 1889 [1924].

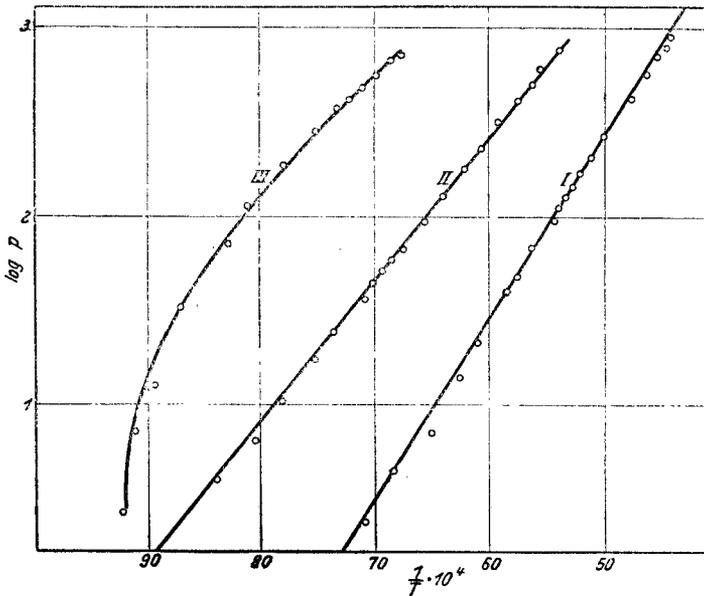
¹⁵⁾ R. Schenck, R. 41, 569 [1922]; L. M. Dennis, R. B. Corey und R. W. Moore, Am. Soc. 46, 657 [1924].

¹⁶⁾ siehe B. 57, 1877, 1882 [1924].

daß ein Nachlassen der Ausbeute bemerkbar wurde. Dagegen klärte sich bei der Fortsetzung der Elektrolyse ohne Kühlung die Lösung vollständig auf, die Ausbeute fiel aber gleichzeitig stark ab¹⁷⁾.

Durch eine bloß 8-stdg. Elektrolyse konnte auf diese Weise eine Menge Hydrid gewonnen werden, die zu unserer Untersuchung genügte. Eine Probeanalyse in der früher¹⁸⁾ beschriebenen Apparatur zeigte einen Gehalt von 98% GeH₄ im Kondensat; eine kurze Vakuum-Fraktionierung, bei der sich das Germaniumhydrid in der leichtest flüchtigen Fraktion ansammelte, genügte, um reines Hydrid darzustellen. Mit den auf diese Weise

Fig. 1. Dampfdruck-Kurven von GeH₄ und SnH₄.



I.: Zinnwasserstoff. II.: Germaniumwasserstoff.

gewonnenen 11.5 ccm reinen Germaniumwasserstoffs wurden in der beschriebenen Weise Dampfdruck-Bestimmungen vorgenommen¹⁹⁾. Die erhaltenen Zahlen sind in der Tabelle I zusammengestellt; wie ersichtlich, liegt der Siedepunkt des Hydrids bei -88.5° (1. Bestimmung: -88° ; 2. Bestimmung: -88.5° ; 3. Bestimmung: -88.6°), also etwa 35° höher, als ihn Schenck bestimmt hatte. Fig. 1 enthält die auf die übliche Weise logarithmierten Dampfdruck-Kurven des GeH₄ (II) und SnH₄ (I) nach unseren Messungen, sowie die Kurve (III), welche man erhält, wenn man die von Schenck an-

¹⁷⁾ Zur ungefähren Beurteilung der Ausbeute an GeH₄ genügt die Beobachtung der aus der Apparatur herausbrennenden Wasserstoff-Flamme, da die GeH₄-H₂-Gemische mit einer — der Flamme von SnH₄-H₂-Gemischen ähnlichen — leuchtenden Flamme brennen; der gelbe Kegel ist in diesem Fall entsprechend der besseren Ausbeute noch stärker ausgebildet; (vergl. B. 57, 1891, 1900 [1924]).

¹⁸⁾ B. 57, 1891 [1924].

¹⁹⁾ Die verwendeten Pentan-Thermometer waren von der Physikal.-technischen Reichsanstalt in Charlottenburg geeicht.

gegebenen Dampfdrucke logarithmiert. Die Kurven I und II verlaufen, wie es von der Theorie für Dampfdruck-Kurven einheitlicher, nicht dissozierender Substanzen verlangt wird, annähernd geradlinig²⁰⁾, wogegen die Kurve III eine starke Konvexität nach oben zeigt, was auf ein anfänglich zu starkes Anwachsen des Drucks mit der Temperatur deutet.

Tabelle I.
Sättigungsdrucke des Germaniumwasserstoffs.

Temp.		p mm	Temp.		p mm
°C	abs.		°C	abs.	
—147	126	6	—104.5	168.5	315.5
—145	128	10.5	—102	171	359.5
—140	133	17.5	—100	173	409.5
—136	137	26.5	—99	174	434
—132	141	39	—98	175	475.5
—128.5	144.5	53	—96.5	176.5	494
—125	148	70.5	—95	178	537
—121	152	99.5	—93.5	179.5	586
—118	155	123	—92	181	630
—117	156	131	—90.5	182.5	697
—115	158	153	—89	184	741.5
—113	160	177.5	—88.5	184.5	758
—111	162	202	—88	185	796
—109	164	235.5	—87	186	823
—107	166	265.5			

Von unserer Neubestimmung des Siedepunktes des GeH_4 haben wir bereits in einer früheren Arbeit kurz Mitteilung gemacht²¹⁾. Inzwischen ist dieser Wert von Corey, Laubengayer und Dennis²²⁾ und von Schenck und Imker²³⁾ bestätigt worden. So erfreulich es ist, daß diese Unstimmigkeit nunmehr beseitigt ist, sehen wir uns doch gezwungen, auf die alten Messungen von Schenck und Imker nochmals einzugehen, da sie aus ihnen im Zusammenhang mit ihren neuen Messungen Schlüsse auf die Instabilität des GeH_4 ziehen, die wir nicht als berechtigt anerkennen können. Sie führen die seinerzeit beschriebenen zu hohen Tensionswerte darauf zurück, daß sich der GeH_4 während des Stehens „in verflüssigtem Zustande“ (offenbar in einem Kältebad von flüssiger Luft, also eigentlich in festem Zustande) im Laufe einer Nacht bereits zersetzt habe und daher der Druck des Wasserstoffs noch hinzu gekommen sei. Aus den von ihnen selbst mitgeteilten Zahlen (vergl. Kurve III in Fig. 1) ergibt sich aber, daß diese Erklärung nicht richtig sein kann, da sie bei der Temperatur von -16.4° ja nur einen Dampfdruck von 3 mm fanden. Man könnte höchstens an eine Zersetzung des Germaniumwasserstoffs während der Tensionsmessungen denken, aber auch dagegen spricht ihre Angabe, daß die Werte in aufsteigender und absteigender Reihe gemessen und in Übereinstimmung gefunden worden sind. Tatsächlich ist der GeH_4 nach unseren Erfahrungen eine sehr beständige Verbindung, die sich nicht einmal im Gaszustand im Laufe einiger Stunden

²⁰⁾ vergl. unsere Mitteilung über Zinnwasserstoff, B. 57, 1891, 1899 [1924].

²¹⁾ B. 57, 1891, 1898 [1924].

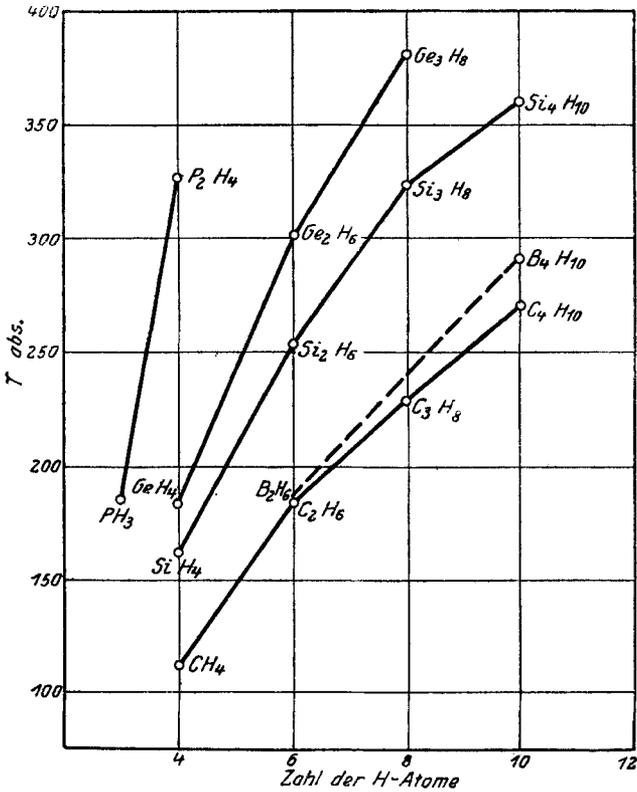
²²⁾ R. B. Corey, A. W. Laubengayer und L. M. Dennis, Am. Soc. 47, 112 [1925]. In der Arbeit von Dennis, Corey und Moore (Am. Soc. 46, 657 [1924]) wird noch der Schencksche Wert benutzt, ohne daß den Autoren seine abnorm tiefe Lage aufgefallen wäre.

²³⁾ R. Schenck und A. Imker, B. 58, 271 [1925].

zersetzt²⁴⁾, und in kondensiertem Zustand bei der Temperatur der flüssigen Luft sind sogar so labile Verbindungen wie TeH_2 , BiH_3 oder der noch relativ widerstandsfähige SnH_4 unbegrenzt haltbar.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, entspricht der von uns bestimmte Siedepunkt des GeH_4 gut den Siedepunkten der höheren Germaniumhydride, wie sie von Dennis, Corey und Moore bestimmt worden sind. In dieser homologen

Fig. 2.



Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe, Borane, Silane, Germanane und Phosphorwasserstoffe.

Reihe (ebenso wie in den Reihen der Borane und Silane) herrscht eine Regelmäßigkeit der Siedepunkte, die dem bekannten Youngschen Gesetz für die Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe analog ist.

Die molekulare Verdampfungswärme des Germaniumwasserstoffs berechnet sich aus der Neigung der Dampfdruckgraden in Fig. 1 zu 3.65 kg-cal.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes (mit Hilfe der Stockschen Vakuum-Vorrichtung²⁵⁾) ergab die Werte Schmp. = -164.5° ; Schmp. =

²⁴⁾ Corey, Laubengayer und Dennis fanden sogar nach einjährigem Stehen noch keine Anzeichen von Zersetzung.

²⁵⁾ A. Stock, B. 50, 156 [1917].

—165.5°; Schmp. = —164.5°; Mittel: Schmp. = —164.8°, also sehr gut stimmend mit dem von Schenck gefundenen Werte (—165°)²⁶⁾. Drei genaue Analysen²⁷⁾ der zur Konstanten-Bestimmung verwendeten Fraktion ergaben übereinstimmend die Zusammensetzung $\text{GeH}_{3.97}$, bestätigten also die Formel GeH_4 . Höhere Hydride, falls sich solche bei der Elektrolyse bilden, wurden entweder durch die alkalischen Absorptionsmittel oder durch die Vorkühlgefäße zurückgehalten.

3. Die thermischen Konstanten der flüchtigen Hydride.

Die Zusammenstellung der thermischen Konstanten der flüchtigen Hydride gibt nunmehr folgendes Bild (Tab. 2)²⁸⁾.

Tabelle 2.

Schmelz- und Siedepunkte der flüchtigen Hydride (in absoluter Zählung).

CH_4	89 111.7	NH_3	196 239.8	OH_2	273 378	FH	181 292.5
SiH_4	88 161	PH_3	140 185.7	SH_2	190 212.5	ClH	161.5 188
GeH_4	108 184.5	AsH_3	158 218	SeH_2	207 231.5	BrH	186 205
SnH_4	123 221	SbH_3	185 256	TeH_2	225 273.5	JH	222 237

Literatur über die thermischen Konstanten der Hydride.

- CH_4 Schmp.: Olszewski [1885], Moissan und Chavanne [1905]. Sdp.: Olszewski [1885], Moissan und Chavanne [1905], Ladenburg und Krügel [1900], Stock, Henning und Kuß [1921].
- SiH_4 Schmp.: Stock und Somieski [1916]. Sdp.: Adventowski und Drozdowski [1911], Stock und Somieski [1916].
- GeH_4 Schmp.: Schenck [1924], Paneth, Haken und Rabinowitsch [1924], Corey Laubengayer und Dennis [1925]. Sdp.: Schenck [1924], Paneth, Haken und Rabinowitsch [1924], Schenck und Imker [1925], Corey, Laubengayer und Dennis [1925].
- SnH_4 Schmp. und Sdp.: Paneth, Haken und Rabinowitsch [1924].
- NH_3 Schmp.: Lobry de Bruyn [1895], Ruff und Hecht [1911], Baume [1914]. Sdp.: Lobry de Bruyn [1895], Perman und Davies [1906], Gibbs [1905], Brill [1906], Stock, Henning und Kuß [1921].
- PH_3 Schmp.: Olszewski [1886]. Sdp.: Gattermann [1890], McIntosh, Steele und Archibald [1906], Stock, Henning und Kuß [1921].
- AsH_3 Schmp. und Sdp.: Olszewski [1884].
- SbH_3 Schmp. und Sdp.: Olszewski [1886], Stock und Doht [1902].

²⁶⁾ Von uns ebenfalls in der früher erwähnten Arbeit mitgeteilt und inzwischen von Corey, Laubengayer und Dennis (loc. cit.) bestätigt.

²⁷⁾ Beschreibung der Analysen-Apparatur s. B. 57, 1894 [1924].

²⁸⁾ Eine ähnliche Zusammenstellung der Siedepunkte wurde für die Hydride der V., VI. und VII. Gruppe des Periodischen Systems von de Forcrand (Journ. chem. phys. 15, 517 [1917]) gegeben; bei der Interpretierung machte er aber den Fehler, diese Konstanten als lineare Funktionen des Atomgewichts aufzufassen; darum extrapolierte er z. B. den damals unbekanntem Siedepunkt des GeH_4 zu +25°, kam also zu einem um 114° zu hohen Wert. Wie aus den Figg. 3 und 4 sich ergibt, sind die thermischen Konstanten der Hydride als Funktionen der Perioden-Nummer und nicht des At.-Gew. (auch nicht der Ordnungszahl) aufzufassen; vergl. dazu W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 395, 408 [1920].

- SH₃ Schmp.: Ladenburg und Krügel [1900], Bagster [1911], Baume [1914], Magri [1907]. Sdp.: Ladenburg und Krügel [1900], de Forcrand und Fonzes-Diacon [1902], McIntosh, Steele und Archibald [1906].
- SeH₂ Schmp. und Sdp.: Olszewski [1985], de Forcrand und Fonzes-Diacon [1902].
- TeH₂ Schmp.: Ernyei [1900], de Forcrand und Fonzes-Diacon [1902], Dennis und Anderson [1914]. Sdp.: de Forcrand und Fonzes-Diacon [1902], Dennis und Anderson [1914], Bruylants [1920].
- FH Schmp.: Olszewski [1886]. Sdp.: Moissan [1900].
- ClH Schmp.: Estreicher [1887], Ladenburg und Krügel [1900], Baume [1914], Henglein [1923]. Sdp.: Ladenburg und Krügel [1900], McIntosh, Steele und Archibald [1906], Stock [1921], Henglein [1923].
- BrH Schmp. und Sdp.: Estreicher [1897], Ladenburg und Krügel [1900], McIntosh, Steele und Archibald [1906], Henglein [1923].
- JH Schmp. und Sdp.: Estreicher [1897], Ladenburg und Krügel [1900], McIntosh, Steele und Archibald [1906], Bagster [1911], Henglein [1923].

Die fett gedruckten Konstanten sind mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm 1^0$ (meistens von mehreren Forschern übereinstimmend) festgelegt worden. Dagegen sind die Konstanten des FH und des AsH₃, sowie der Schmelzpunkt des PH₃ seit Olszewski (1884) bzw. Moissan (1900) nicht mehr bestimmt worden, so daß ihre Nachprüfung erwünscht wäre; dasselbe gilt von den Konstanten des SeH₂ und TeH₂ sowie von dem Schmelzpunkt des SbH₃, für die von verschiedenen Forschern bedeutend (bis um 10^0) differierende Werte angegeben werden. Besonders bei den gegen Verunreinigungen äußerst empfindlichen²⁹⁾ Schmelzpunkten (Fig. 4) werden wahrscheinlich nach einer genaueren Neubestimmung die Regelmäßigkeiten bedeutend klarer zum Ausdruck kommen.

Der Inhalt der Tabelle 2 ist graphisch in den Figuren 3 und 4 wiedergegeben. Aus ihnen ergeben sich ohne weiteres folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Schmelz- bzw. Siedepunkte der Hydride steigen in allen Gruppen des Periodischen Systems mit der Perioden-Nummer³⁰⁾; in erster Annäherung ist der Anstieg linear.

2. Alle Kurven sind den Kurven der Schmelz- bzw. Siedepunkte der die Perioden abschließenden Edelgase parallel.

Zu 1 sei bemerkt: Von dem Atomgewicht sowie von der Ordnungszahl ergibt sich keine einfache Abhängigkeit, dagegen verläuft die Linie der Fig. 3, die die Abhängigkeit von der Perioden-Nummer ausdrückt, vom He zur Em fast linear. Eine deutliche Ausnahme von der Linearität bildet die zweite Periode (Neon) mit einem „zu tiefen“ Siede- und Schmelzpunkt; von den Hydriden der 2. Periode kann leider nur Methan zum Vergleich dienen, da die anderen Hydride (NH₃, OH₂, FH) als stark assoziierte Verbindungen den Gesetzen 1 und 2 nicht gehorchen; hier findet man aber zwischen den Siedepunkten von CH₄ und SiH₄ dieselbe Abweichung von der Gradlinigkeit, wie sie das Paar Neon-Argon zeigt, wieder. (Über den Schmelzpunkt des Methans s. S. 1154.) Eine ähnliche Abweichung findet sich auch beim Vergleich der Siedepunkte der freien Halogene untereinander; auch diese Kurve verläuft vom H₂³¹⁾ zum J₂ fast gradlinig, und auch hier besitzt das

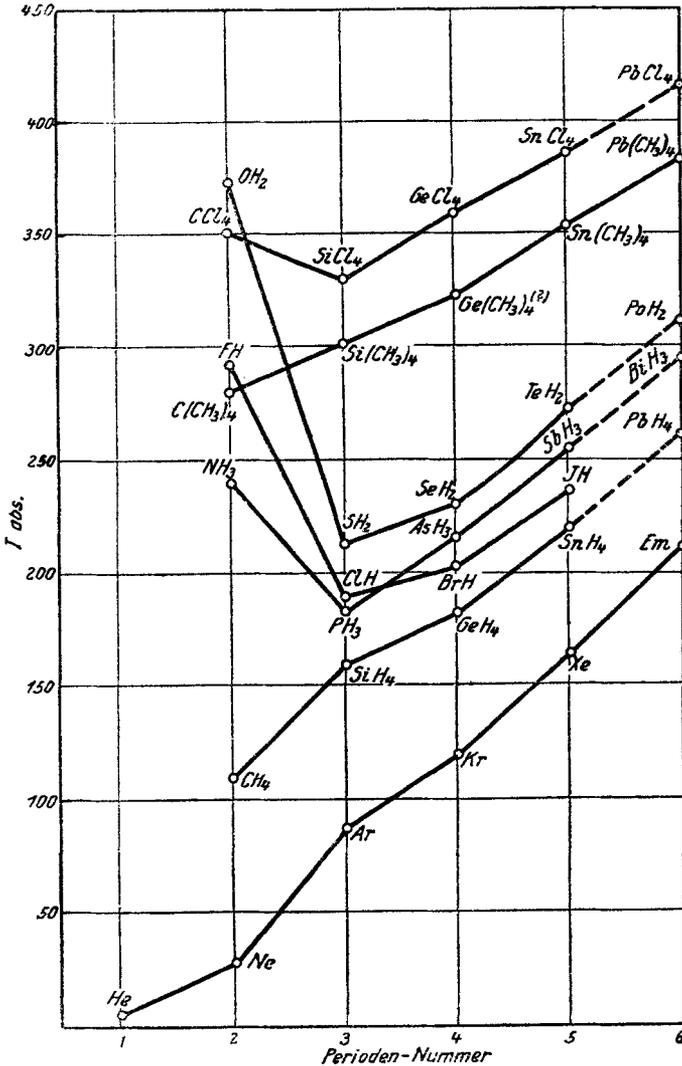
²⁹⁾ vergl. B. 57, 1891 [1924].

³⁰⁾ Über Abweichungen bei einzelnen Hydriden siehe weiter unten.

³¹⁾ Über die physikalische Zugehörigkeit des Wasserstoffs zu den Halogenen vergl. W. Biltz (Z. El. Ch. 28, 65 [1922]).

zur 2. Periode gehörige Halogen, Fluor, einen deutlich „zu tiefen“ Siedepunkt³²⁾. Auch bei anderen Eigenschaften der Elemente der 2. Periode

Fig. 3.



Siedepunkte der flüchtigen Hydride.

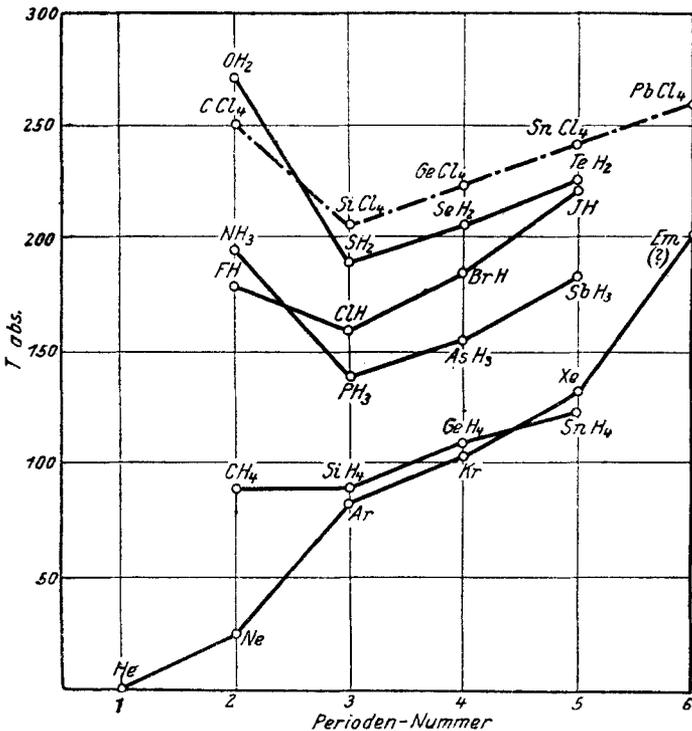
bzw. ihrer Verbindungen zeigen sich bekanntlich analoge Abweichungen von den gradlinigen Gesetzen im Periodischen System³³⁾.

³²⁾ Auf das konstante Verhältnis der Siedepunkte der Halogene zu denen der Edelgase haben bereits W. Kossel (Z. f. Phys. 1, 395 [1920]) und W. Biltz (loc. cit.) hingewiesen.

³³⁾ W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 395, 407 [1920]; H. G. Grimm; Ph. Ch. 98, 353, 367 [1921]; W. Biltz, Z. El. Ch. 28, 65, 69 [1922].

In der Kurve der Schmelzpunkte der Edelgase (Fig. 4) sieht man eine andere bedeutende Abweichung von der Geradlinigkeit, nämlich in der 6. Periode, bei der Emanation. Der Schmelzpunkt der Emanation ist aber nur einmal, und zwar auf einem sehr unsicheren Wege, von Gray und Ramsay³⁴⁾ bestimmt worden. Eine neue Bestimmung wäre daher sehr wünschenswert. Wir erwarten einen Schmelzpunkt von rd. 160° abs. statt 202°. Bei dem zur selben Periode gehörigen PbCl₄ findet sich keine solche Abweichung von der Geradlinigkeit, wie aus Fig. 4 ersichtlich ist.

Fig. 4.



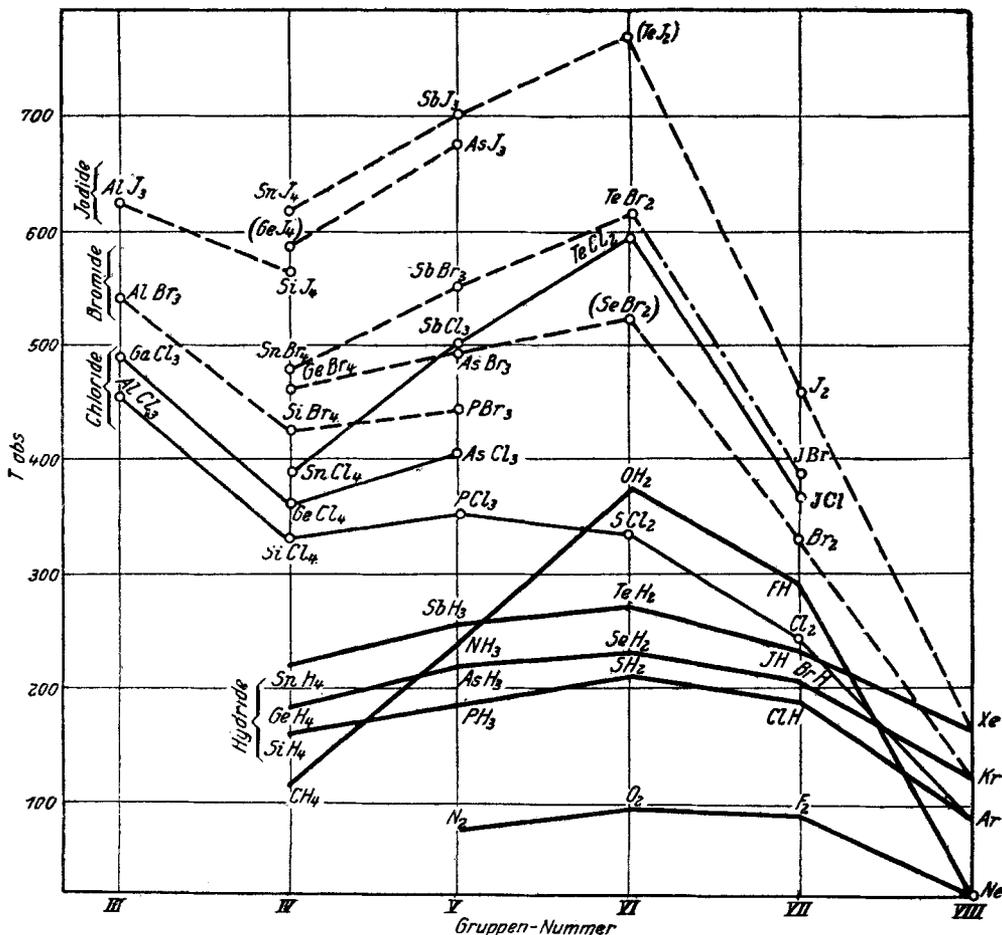
Schmelzpunkte der flüchtigen Hydride.

Fig. 5 zeigt den Verlauf der thermischen Konstanten der flüchtigen Hydride und anderer flüchtigen Verbindungen derselben Elemente in den einzelnen Perioden des Systems. (Als Abszisse ist also in dieser Figur nicht die Perioden-Nummer, sondern die Gruppen-Nummer gewählt.) Bei dieser Darstellung zeigt sich besonders deutlich die dritte Regelmäßigkeit:

³⁴⁾ R. W. Gray und W. Ramsay, Ph. Ch. 70, 116 [1910]. Die Autoren sehen das Undurchsichtigerwerden der flüssigen Emanation als Kriterium des Schmelzpunkts an; eine scharfe Farbenänderung des Fluoreszenzlichtes, die sie bei 155° abs. beobachteten, würde, als Schmelzpunkt betrachtet, viel besser in unsere Kurve passen.

3. In jeder Periode sind die Hydride der IV. Gruppe nächst den Edelgasen am flüchtigsten; dann kommen die Mono-, dann die Tri- und dann die am höchsten siedenden Di-Hydride (H_2O -Gruppe); der Verlauf der Siedepunkte entspricht übrigens, wie aus Fig. 5 ersichtlich, auch dem Verlauf der Siedepunkte der freien Elemente Ne, F_2 , O_2 , N_2 .

Fig. 5.



Siedepunkte der Hydride, Chloride, Bromide und Jodide.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß die Konstanten der Hydride aus der Lage des hydrid-bildenden Elementes im Periodischen System berechnet

²⁶⁾ Als Gruppen-Nummer behalten wir die eingebürgerte Zählung nach dem kurz-periodigen System (8 Gruppen) bei, obwohl die Zählung nach dem langperiodigen System konsequenter wäre. Die Gruppen der Hydride erhielten dann statt der Ziffer IV bis VII die Ziffern 14 bis 17.

werden können. Die Extrapolation der Siedepunkte der bis jetzt noch nicht rein dargestellten Hydride des Bleies, Wismuts und Poloniums ergibt auf diese Weise (s. Fig. 3):

PbH_4 260° abs. = -13° C.

BiH_3 295° abs. = +22° C.

PoH_2 310° abs. = +37° C.

Poloniumwasserstoff würde also bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit sein.

Von der Extrapolation der Schmelzpunkte sehen wir in Anbetracht der oben erwähnten Unsicherheit des Schmelzpunktes der Emanation zunächst ab.

Außer den Abweichungen, die durch eine nicht genügend genaue Bestimmung der Konstanten hervorgerufen sein können, finden wir in Fig. 3 bis 5 noch einige mehr oder weniger auffallende Unregelmäßigkeiten, die einen sicherlich realen Grund haben und einer Erklärung bedürfen. Die Ausnahmen bestehen stets in „zu hohen“ Schmelz- bzw. Siedetemperaturen. Am offensichtlichsten sind sie bei den leichtesten Gliedern, FH , H_2O und NH_3 . Die molekulare Assoziation der ersten beiden Verbindungen ist eine allgemein bekannte Tatsache; aber auch beim flüssigen Ammoniak sprechen viele Beobachtungen³⁶⁾ für eine bedeutende Assoziation. Aus der Siedetemperatur Schlüsse auf den Grad der Assoziation zu ziehen, hat schon Vernon³⁷⁾ versucht; andererseits hat de Forcrand³⁸⁾ zu beweisen gesucht, daß die Assoziation keine genügende Erklärung für die „anomale“ hohen Siedepunkte der Hydride bildet. Die Schlußfolgerungen des letzteren sind nicht beweisend, da sie auf den Werten der Troutonschen Koeffizienten für die Halogenwasserstoffe basieren, die höchst willkürlich aus den sich stark widersprechenden Messungen der Verdampfungswärmen ausgewählt bzw. berechnet sind; die Genauigkeit, mit der de Forcrand diese Koeffizienten anführt, entspricht keinesfalls der, mit der sie in Wirklichkeit bekannt sind³⁹⁾. Man muß die Frage nach der Zulänglichkeit der Molekular-Assoziation als Erklärung der anomalen Siedepunkte also mindestens als offen betrachten. In jedem Falle steht fest, daß Assoziation und anomale Siedepunkte gleichzeitig aufzutreten pflegen; die quantitativen Berechnungen des Assoziationsgrades dagegen und die Aufstellung von entsprechenden Formeln (z. B. $(\text{H}_2\text{O})_4$ nach Vernon) sind vorläufig noch als sehr unsicher anzusehen.

Nur als Beitrag zur Lösung dieser Frage möge hervorgehoben werden, daß das Verhältnis der Siedepunkte der Halogene, deren Moleküle aus zwei Atomen bestehen, zu den Siedepunkten der benachbarten einatomigen Edelgase ca. 2.75 beträgt, und daß das Verhältnis des Siedepunktes des „realen Wassers“ zu dem des „theoretischen“ monomolekularen = 2.2 ist, was also auf eine Verdoppelung hinweisen könnte; für FH beträgt dieses Verhältnis 2.2, für NH_3 1.8. Wenn man CH_4 , SiH_4 , PH_3 in Analogie zu dem entsprechenden Edelgas setzt, so sind (vergl. weiter unten) C_2H_6 , Si_2H_6 , P_2H_4 den Doppel-molekülen der entsprechenden Halogene vergleichbar, und es ist in diesem Zusammenhang

³⁶⁾ siehe E. C. Franklin u. C. A. Kraus, *Am. Chem. J.* **21**, 8 [1899]; G. G. Longinescu, *Journ. chim. phys.* **1**, 391 [1903]; P. Walden, *Ph. Ch.* **65**, 129, 196 [1909] und **66**, 385 [1909], sowie A. Berthoud, *Journ. chim. phys.* **15**, 3 [1917].

³⁷⁾ H. M. Vernon, *Chem. N.* **64**, 54 [1891].

³⁸⁾ de Forcrand, *Journ. chim. phys.* **15**, 517 [1917].

³⁹⁾ vergl. dazu A. Berthoud, *Journ. chim. phys.* **16**, 245 [1918].

erwähnenswert, daß das Verhältnis der Siedepunkte für die Paare C_2H_6 und CH_4 , Si_2H_6 und SiH_4 , P_2H_4 und PH_3 , Ge_2H_6 und GeH_4 in allen Fällen rund 1.7 beträgt.

Die thermischen Konstanten des monomolekularen H_2O , PH_3 und NH_3 können aus Fig. 3 und 4 mit weniger Willkür, als es bis jetzt geschah⁴⁰⁾, extrapoliert werden; es ergibt sich für Wasser: Sdp. 170° abs., Schmp. 130° ; für Fluorwasserstoff: Sdp. 140° , Schmp. 110° ; für Ammoniak: Sdp. 145° , Schmp. 85° ; bei Wasser und Fluorwasserstoff stimmen die so berechneten Werte mit den neuerdings von Hantzsch⁴¹⁾ extrapolierten Siedepunkten (Wasser 171° , Fluorwasserstoff 146.4°) gut überein; bei Ammoniak und Arsenwasserstoff scheint uns aber die Methode der Berechnung aus den Siedepunkten der organischen Amine und Arsine nicht anwendbar zu sein. Es genügt anzuführen, daß die von Hantzsch berechneten Werte (Sdp. des monomolekularen NH_3 194.5° abs., AsH_3 199.2° abs.) sich untereinander nur um 5° unterscheiden, was durch den ganzen Verlauf der Siedepunktskurven im Periodischen System (Fig. 3) unmöglich gemacht wird; der Sdp. des monomolekularen NH_3 sollte ja danach höher als der Sdp. des PH_3 sein. Für die Assoziation des AsH_3 liegen sonst keine Beweise vor, und unsere Kurven machen sie höchst unwahrscheinlich. Offenbar überschätzt Hantzsch etwas die Allgemeingültigkeit des von ihm aufgefundenen konstanten Verhältnisses der Siedepunkte der Hydride zu denen der entsprechenden Methylverbindungen; auch müßte noch festgestellt werden, ob die organischen Amine nicht ihrerseits teilweise assoziiert sind und vielleicht dadurch die Anwendung der Hantzschen Regel auf NH_3 vereiteln⁴²⁾.

Tabelle 3.

Verdampfungswärmen der Hydride beim Siedepunkt.

CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 s. Tab. 4.

NH_3 5.46 Cal. gemessen (Estreicher und Schnerr); 5.81 Cal. gemessen (Franklin und Kraus); ca. 5.55 Cal. gemessen (Osborne und Dusen); 5.71 Cal. ebulliosk. (Franklin und Kraus); 5.73 Cal. aus Dampfdrucken (de Forcrand); 6.2 Cal. berechnet (Cederberg).

PH_3 4.13 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Steele und McIntosh).

AsH_3 4.30 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (de Forcrand).

SbH_3 ?

SH_2 4.65 Cal. gemessen (Elliot und McIntosh); 4.497 Cal. gemessen (Estreicher und Schnerr); 4.87 Cal. ebulliosk. (Beckmann); 4.63 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Steele und McIntosh); 4.23 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (de Forcrand).

SeH_2 4.67 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (de Forcrand).

WeH_2 5.7 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Bruylants).

FH 7.20 Cal. gemessen (bei unbek. Temperatur) (Guntz).

ClH 3.60 Cal. gemessen (Estreicher und Schnerr); 4.10 Cal. ebulliosk. (Beckmann); 3.55 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Steele und McIntosh); 4.04 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Henglein); 4.11 Cal. berechnet aus Dampfdrucken (Berthoud); 4.17 Cal. aus Dampfdrucken (de Forcrand); 4.44 Cal. berechnet (Cederberg).

BrH 4.18 Cal. gemessen (Elliot und McIntosh); 3.94 Cal. gemessen (Estreicher und Schnerr); 4.48 Cal. ebulliosk. (Beckmann); 4.40 Cal. aus Dampfdrucken (Henglein); 4.18 Cal. aus Dampfdrucken (Steele und McIntosh); 4.69 Cal. aus Dampfdrucken (Forcrand); 4.18 Cal. aus Dampfdrucken (Berthoud); 4.72 Cal. berechnet (Cederberg).

JH 4.34 Cal. beobachtet (Estreicher und Schnerr); 5.09 Cal. ebulliosk. (Beckmann); 4.97 Cal. aus Dampfdrucken (Steele und McIntosh); 4.81 Cal. aus Dampfdrucken (Berthoud); 5.62 Cal. aus Dampfdrucken (de Forcrand); 5.89 Cal. berechnet (Cederberg); 5.10 Cal. aus Dampfdrucken (Henglein).

⁴⁰⁾ vergl. z. B. G. Oddo, G. 46, 188 [1916].

⁴¹⁾ A. Hantzsch, B. 58, 612 [1925].

⁴²⁾ In der Zusammenstellung von G. G. Longinescu, (Journ. chim. phys. 1, 288 [1903]) sind die Amine unter den assoziierten Flüssigkeiten aufgeführt.

Von diesen schon früher bekannten auffallenden Abweichungen vom linearen Verlauf abgesehen, zeigen die Kurven der Fig. 3 bis 5 noch einige weniger bedeutende, aber nichtsdestoweniger reale Unregelmäßigkeiten, die auf geringe Assoziation von noch einigen Hydriden schließen lassen (wenn man an der Assoziation als Ursache der Siedepunkts-Unregelmäßigkeiten festhält). Geringe Assoziation müßte sich am deutlichsten in den Werten der Verdampfungswärmen zeigen⁴³⁾. In Tabelle 3 haben wir daher die auf verschiedenen Wegen bestimmten Werte der Verdampfungswärmen für die Hydride zusammengestellt. Es zeigt sich dabei, daß diese Werte — insbesondere für die am meisten untersuchten Halogenwasserstoffe — noch äußerst unsicher sind. Die von Beckmann⁴⁴⁾ ebullioskopisch berechneten Zahlen sind bedeutend höher als die nach Clausius-Clapeyron aus den Dampfdrücken berechneten und diese ihrerseits höher als die unmittelbar gemessenen⁴⁵⁾. Da bei Vorhandensein einer genügend genau aufgenommenen Dampfdruck-Kurve die Berechnung nach Clausius-Clapeyron eine gewisse Zuverlässigkeit beansprucht, haben wir für alle Hydride, für die es möglich erschien, die logarithmischen Dampfdruck-Geraden nochmals gezeichnet und aus ihrer Neigung die Verdampfungswärmen beim Siedepunkt berechnet. Es ergab sich folgende Tabelle 4.

Tabelle 4.

Molekulare Verdampfungswärmen der Hydride, aus den Dampfdruck-Kurven berechnet.

CH ₄	1.95	NH ₃	5.6	OH ₂	9.8	FH ⁴⁶⁾	(7.2)
SiH ₄	3.05	PH ₃	3.7	SH ₂	4.7	ClH	3.95
GeH ₄	3.65	AsH ₃	4.25	SeH ₂	4.9	BrH	4.0
SnH ₄	4.5	SbH ₃	?	TeH ₂	5.5	JH	4.75

Für CH₄, SiH₄, GeH₄, SnH₄, NH₃, PH₃, OH₂, SH₂, ClH und BrH muß diese Berechnung ziemlich richtige Werte ergeben, da die vorhandenen Dampfdruck-Messungen eine genügende Zahl von Punkten liefern, um die Dampfdruck-Gerade in der Nähe des Siedepunktes eindeutig festzulegen; dagegen ist sie für AsH₃, SeH₂, TeH₂ und JH unsicher und für SbH₃ und FH unmöglich, da die Dampfdruck-Kurven dieser Stoffe noch niemals aufgenommen worden sind⁴⁷⁾.

Wenn man die Werte der Tabelle 4 graphisch aufträgt, und wiederum die mit ziemlicher Genauigkeit bekannten Verdampfungswärmen der Edelgase in Vergleich zieht, so erhält man ein Bild, das dem der Fig. 3 durchaus analog ist, dabei aber die allgemeinen oben behandelten Regelmäßigkeiten und einzelne Ausnahmen von ihnen noch schärfer erkennen läßt (Fig. 6). Man kann auf Grund dieser Figur schließen, daß außer FH, OH₂ und NH₃ auch noch ClH und SH₂, wenn auch in viel geringerem Maße, „zu hohe“ Verdampfungswärmen besitzen; diesem entspricht auch bei genauer Betrachtung der Verlauf der Kurven in Figg. 3 und 5. Dagegen zeigen PH₃ und SiH₄

⁴³⁾ W. Nernst, Theoret. Chemie, 6.—8. Aufl. (Stuttgart 1921), S. 315.

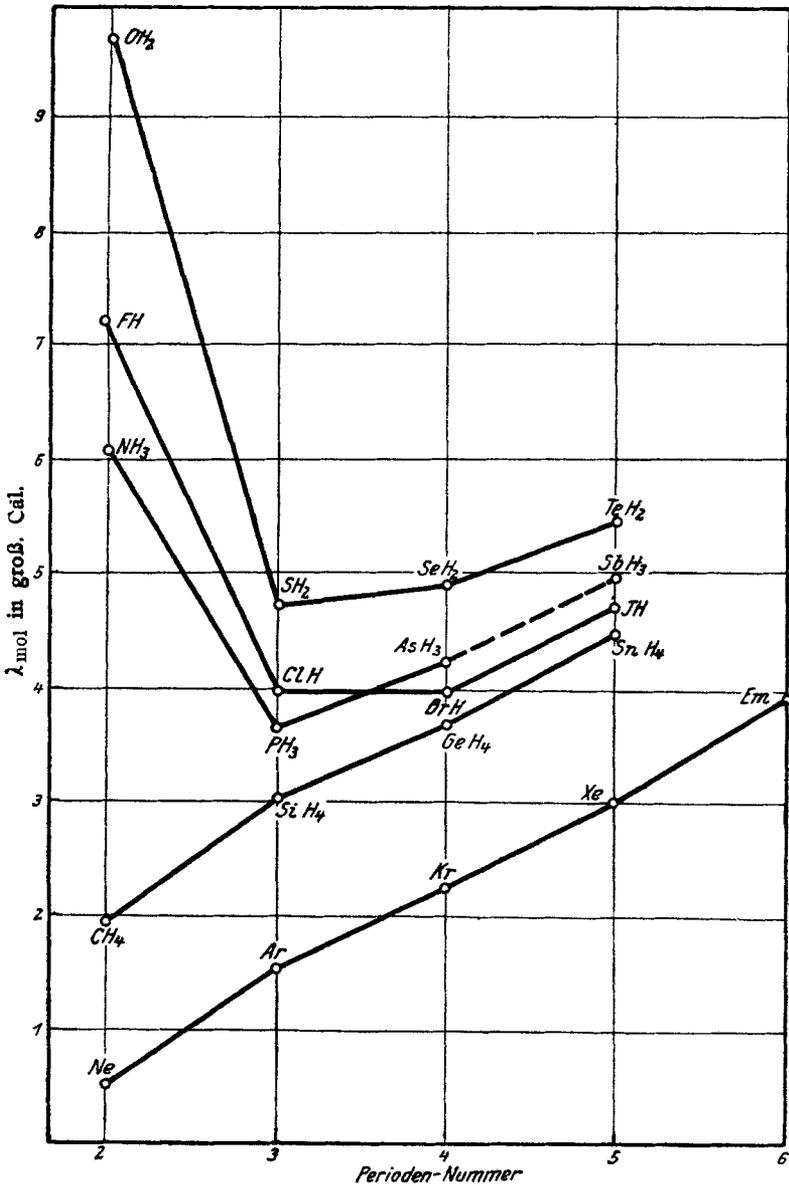
⁴⁴⁾ E. Beckmann, Z. a. Ch. 74, 297 [1912].

⁴⁵⁾ besonders von Estreicher und Schnerr, Krakauer Anzeiger 1910, 345. Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1478.

⁴⁶⁾ Für FH ist der von Guntz, C. r. 96, 1659 [1883], gemessene Wert eingesetzt.

⁴⁷⁾ Die Extrapolation aus Fig. 6 ergibt für SbH₃ $\lambda_{\text{mol}} = 4.9$ bis 5 Cal.

Fig. 6.



[Molekulare Verdampfungswärme der flüchtigen Hydride.]

normale Verdampfungswärmen⁴⁸⁾. Wir schließen also, daß die Neigung zur Assoziation in der Gruppe der flüchtigen Hydride in der Richtung von

⁴⁸⁾ B. D. Steele und D. McIntosh (Ph. Ch. 55, 129 [1906]) schlossen aus ihren Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie auf

Fluor nach links und nach unten abnimmt, so daß in der oberen Reihe merkliche Assoziation bis zum dritten Glied (NH_3), in der zweiten nur noch bis zum zweiten Glied (SH_2) stattfindet.

In der Tabelle der Schmelzpunkte (Fig. 4) sind im allgemeinen dieselben auffallenden Abweichungen von der Geradlinigkeit wie in der Tabelle der Siedepunkte bemerkbar. Man muß aber noch zwei anomal hohe Schmelzpunkte erwähnen: bei Methan⁴⁹⁾ und Jodwasserstoff⁵⁰⁾. In der ersten Reihe erstreckt sich also die Anomalie bis zum vierten Glied; die Erhöhung des Schmelzpunktes über den theoretischen Wert ist zwar hier kleiner als beim NH_3 , beträgt aber immer noch $40^{\circ 51)$. Beim JH ist der Schmelzpunkt auch deutlich zu hoch, sogar höher als der von Dennis und Anderson für TeH_2 gefundene⁵²⁾; als Parallele kann erwähnt werden, daß nach Messungen von Henglein⁵³⁾ die Schmelzwärme des JH auch „aus der Reihe herausfällt“; Henglein schließt daraus, daß JH bei der Schmelztemperatur eine andere Kristallstruktur besitzt als ClH und BrH .

Daß der Wert für den Schmelzpunkt der Emanation unwahrscheinlich ist, wurde schon oben erwähnt. Auch die Kreuzung der Kurven bei Xenon⁵⁴⁾ und Zinnwasserstoff⁵⁵⁾ dürfte möglicherweise auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des einen oder beider Werte beruhen. Doch sind genauere Schlüsse aus Fig. 4 vorläufig nicht zu ziehen, da wegen der oben erwähnten Empfindlichkeit des Schmelzpunkts gegen geringe Verunreinigungen nur wenige Bestimmungen als ganz zuverlässig gelten können.

4. Andere Konstanten der flüchtigen Hydride.

Wir haben die Schmelz- bzw. Siede-Temperaturen und die Verdampfungswärmen der Hydride ausführlich behandelt, weil dies die einzigen mit ziemlicher Genauigkeit für die ganze Gruppe bekannten Konstanten sind. Es ist aber sicher, daß auch andere physikalische und chemische Eigenschaften innerhalb der Gruppe der Hydride denselben regelmäßigen Verlauf aufweisen wie die oben zusammengestellten Größen; leider sind die anderen physikalischen Konstanten meist nur für einen Teil der Hydride bekannt, die thermochemischen Daten teilweise noch sehr unsicher und die chemischen

Grund der Ramsay-Shieldsschen Beziehung auf eine Assoziation bei HCl und PH_3 (nicht aber bei SH_2). Die von ihnen bestimmten Konstanten des PH_3 passen vielfach nicht in die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten hinein (vergl. weiter unten die Molekularvolumina der Hydride); eine Nachprüfung wäre dementsprechend erwünscht. Die von Steele und McIntosh angegebenen Dampfdrucke des PH_3 weichen merklich von den neuerdings von Stock, Henning und Kuss (B. 54, 1119 [1921]) bestimmten genauen Werten ab, so daß man eine nicht genügende Reinheit des von ihnen benutzten Hydrids vermuten kann.

⁴⁹⁾ Der Schmelzpunkt des CH_4 wurde von Olszewski zu -185.8 und von Moissan und Chavanne zu -184° bestimmt.

⁵⁰⁾ Mehrfach bestimmt, zuletzt von F. A. Henglein, Z. f. Phys. 18, 64 [1923].

⁵¹⁾ Den zu hohen Schmelzpunkt des Methans ersieht man auch, wenn man die — zickzackförmige — Kurve der Schmelzpunkte der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeichnet.

⁵²⁾ Was TeH_2 betrifft, so wurde sein Schmelzpunkt (s. Landolt-Börnstein) von Dennis und Anderson zu -57° , von Ernyei zu -54° und von de Forcrand-Fonzes-Diacon zu -48° bestimmt. Diese Werte können, in Anbetracht der Zersetzlichkeit des TeH_2 , keine hohe Zuverlässigkeit besitzen.

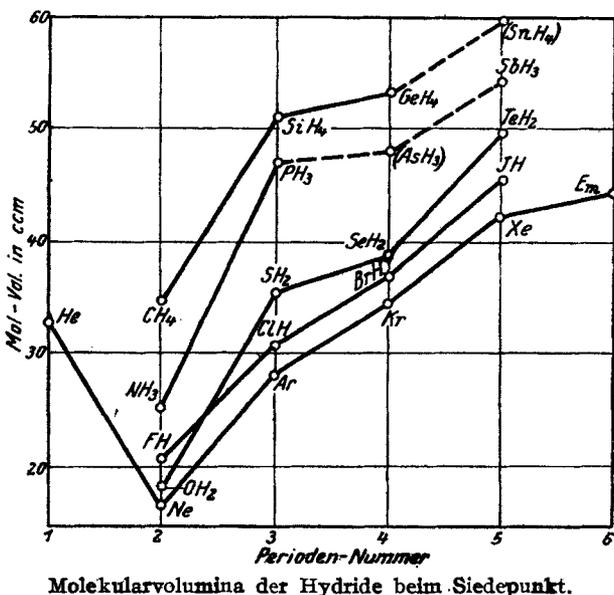
⁵³⁾ F. A. Henglein, loc. cit. (Anm. 50).

⁵⁴⁾ W. Ramsay, Ph. Ch. 44, 74, 78 [1903].

⁵⁵⁾ F. Paneth, W. Haken und E. Rabinowitsch, B. 57, 1891 [1924].

Eigenschaften schwer zahlenmäßig ausdrückbar. Die vorhandenen Meß-Ergebnisse genügen aber, um z. B. behaupten zu können, daß die Molekularvolumina der Hydride einen Verlauf zeigen, der dem der Siedepunkte parallel ist und in derselben Beziehung zu den entsprechenden Konstanten der Edelgase steht. Die Molekularvolumina können aus der Dichte im flüssigen Zustande sowie aus den Brechungsindices errechnet werden; beide Zahlenreihen sind voneinander verschieden, zeigen aber einen analogen Verlauf.

Fig. 7.



Molekularvolumina der Hydride beim Siedepunkt.

Fig. 7 zeigt die Molekularvolumina der Edelgase und der Hydride, soweit sie sich aus den Dichten beim Siedepunkt berechnen lassen. Die Werte für die meisten Dichten sind den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen, der für GeH₄ der Arbeit von Corey, Laubengayer und Dennis (loc. cit.). Da die Dichte des SiH₄ 70°, die des GeH₄ 50° unter dem Siedepunkt gemessen ist, mußten sie, um einen Vergleich mit den andern Zahlen zu gestatten, umgerechnet werden, was natürlich nur in roher Schätzung möglich ist. Die so erhaltenen Werte sind in der Figur eingetragen.

Auffallend ist in der Figur 7 der zu niedrige Wert für die Emanation (44.5 nach Rutherford⁵⁶); Gray und Ramsay⁵⁷ hatten einen noch niedrigeren Wert, nämlich 40.4 angegeben; Fig. 4 ließe eher 50 erwarten). Der Gang des Anstiegs vom Neon über Argon und Krypton zum Xenon entspricht dagegen ganz dem uns aus den früheren Kurven her Geläufigen. Das zu hoch erscheinende Molekularvolumen des Heliums erklärt sich aus der abnormen Schwäche der interatomistischen Kräfte im verflüssigten Helium und läßt keinen Schluß auf das wahre Volumen des Heliumatoms zu; dieses ist jedenfalls kleiner als das des Neonatoms^{57a}). Bei den

⁵⁶) E. Rutherford, Phil. Mag. 17, 723 [1909].

⁵⁷) R. W. Gray und W. Ramsay, loc. cit.

^{57a}) Vgl. etwa die Figuren bei H. A. Kramers, Die Naturwissenschaften 11, 550 [1923].

Hydriden bemerkt man den zu tiefen Wert für Wasser, der bei der bekanntstarken Assoziation des OH_2 nichts Überraschendes hat. Eher wundert man sich, beim Fluorwasserstoff keine solche Anomalie zu bemerken, allerdings ist seine Dichte nur einmal (von Gose, 1869) gemessen worden. Die Kurve der am genauesten studierten Hydride, die der Halogenwasserstoffe, schließt sich der Edelgas-Kurve am besten an; man darf daher vermuten, daß die Unregelmäßigkeiten, die sich in Fig. 7 in den anderen Kurven so deutlich zeigen, auf experimentellen Ungenauigkeiten beruhen, wobei es allerdings noch nicht möglich ist, auf Grund dieser Vergleiche zu sagen, welche Werte das größere Vertrauen verdienen⁵⁸⁾.

Einen analogen Verlauf wie die Molekularvolumina beim Siedepunkt zeigen, wie erwähnt, soweit Daten vorliegen, auch die Brechungsindices der Hydride, was nach der Theorie von Clausius und Mossotti auch zu erwarten ist⁵⁹⁾.

Der Vergleich der Bildungswärmen der Hydride ist nicht quantitativ durchführbar. Bei GeH_4 und SnH_4 sind sie überhaupt noch nicht gemessen, bei einigen anderen sind die Werte wenig zuverlässig (so wurde die früher von Berthelot und Petit zu -86.3 Cal. bestimmte Bildungswärme des SbH_3 von Stock und Wrede⁶⁰⁾ zu -34.0 Cal. korrigiert, und einer ähnlichen Korrektur dürfte nach ihrer Meinung auch die Bildungswärme des AsH_3 bedürfen). Außerdem fehlen bei manchen Elementen (z. B. As) noch die Daten, mit deren Hilfe man die Bildungswärmen auf diejenige Form umrechnen könnte, in der sie einen rationellen Verlauf ermöglichen: auf die Bildung von gasförmigen Hydriden aus gasförmigen Elementen. Es ist aber sehr wahrscheinlich, daß der Verlauf der Bildungswärmen in der IV. und der V. Gruppe derselbe ist wie bei den experimentell einigermaßen genau gemessenen Hydriden der VI. und VII. Gruppe, daß also die Bildungswärmen der Hydride mit der Perioden-Nummer in der Weise abnehmen, daß zwischen der Neon- und der Argon-Periode wiederum ein verhältnismäßig zu großer Sprung stattfindet. Es wäre aber von Interesse, feststellen zu können, wie sich die Bildungswärmen in den einzelnen Perioden in Abhängigkeit von der Gruppen-Nummer ändern: es scheint nämlich, daß auch hier der VI. Gruppe ein Minimum entspricht; die Hydride der IV. Gruppe besitzen jedenfalls höhere Bildungswärmen als die der V. und VI. Gruppe.

Zersetzungstemperaturen der Hydride:

GeH_4 , ca. 340° (Müller und Smith) $280-285^\circ$ (Corey, Laubengayer u. Dennis)	AsH_3 230°	
SnH_4 , ca. 150°	SbH_3 150° (Brunn) BiH_3 beständiger als PoH_2	TeH_2 Zimmertemperatur ? PoH_2 unbeständiger als BiH_3

Denselben Gang wie die Bildungswärmen scheinen auch die die Stabilität der Hydride ausdrückenden Zahlen aufzuweisen. Der genaue Vergleich ist aber auch in diesem Fall schwer durchführbar, weil wir es bei einigen Hydriden (denen vom HCl -Typus) mit umkehrbaren Gleichgewichten, bei anderen mit unumkehrbaren, katalytisch beeinflussbaren Zersetzungen zu tun haben („Wandkatalyse“ besonders bei SbH_3 von Stock, Bodenstein

⁵⁸⁾ Bezüglich des Phosphorwasserstoffs vergl. Anm. 48 auf S. 1153.

⁵⁹⁾ Auf die Gesetzmäßigkeit in der Änderung der Brechungsindices in den Reihen $\text{CH}_4-\text{NH}_3-\text{OH}_2-\text{Ne}$ und $\text{PH}_3-\text{SH}_2-\text{ClH}-\text{Ar}$ hat schon W. Kossel (Sitzungsber. d. Münch. Akad. 47, 127 [1917]) hingewiesen.

⁶⁰⁾ A. Stock und F. Wrede, B. 41, 540 [1908].

und Mitarbeitern untersucht, aber auch bei AsH_3 , SnH_4 , PH_3 und TeH_2 festgestellt). Obige Temperaturen werden als „Zersetzungstemperaturen“ in reinen Glasgefäßen von verschiedenen Forschern angegeben.

Literatur.

- GeH_4 : Müller und Smith (Am. Soc. **44**, 1909 [1922]), Corey, Laubengayer und Dennis, *ibid.* **47**, 112 [1925].
 SnH_4 : Paneth, Haken und Rabinowitsch (B. **57**, 1891 [1924]).
 AsH_3 und SbH_3 : Brunn (B. **22**, 3202 [1899]).
 TeH_2 : Bruylants und Michielson (Bull. Acad. Belg. Jahrg. **1919**, 119); dagegen Moser und Ertl (Z. a. Ch. **118**, 269 [1921]).
 BiH_3 und PoH_2 : Paneth und Johanssen (B. **55**, 2622 [1922]).

Wir haben also im allgemeinen wieder dasselbe Bild: Zunahme der Zersetzlichkeit mit der Perioden-Nummer, in den Horizontalreihen ein Maximum der Zersetzlichkeit in der VI. Gruppe des Periodischen Systems (TeH_2 und PoH_2).

Die Schwierigkeit, mit der sich die endothermen Hydride gewinnen lassen, steht — wie am Beispiel des SnH_4 ersichtlich ist — in keinem Zusammenhang mit ihrer Zersetzlichkeit; diese Neigung zur Hydrid-Bildung scheint im Gegenteil im Periodischen System einfach von rechts oben — Fluor — nach links unten — Blei — abzunehmen, was sich ungezwungen aus der Zunahme des metallischen Charakters erklären läßt.

Einen entgegengesetzten Verlauf zeigt die pharmakologische Wirkung der Hydride. Versuche, auf die an einer anderen Stelle näher eingegangen wurde⁶¹⁾, beweisen, daß die Giftigkeit der flüchtigen Hydride nicht mit der Giftigkeit des hydrid-bildenden Elementes in anderen Verbindungen oder in freiem Zustande zusammenhängt⁶²⁾; denn SnH_4 stellte sich als das giftigste aller bis jetzt untersuchten Hydride heraus, während metallisches Zinn und Zinnsalze keinerlei schädliche Wirkung auf den Organismus haben. Hier spielt natürlich die Frage, welche Verbindungen eines Elementes an empfindliche Zentren gelangen können, eine maßgebende Rolle, und man kann Gesetzmäßigkeiten nur innerhalb einer Gruppe sehr ähnlicher chemischer Verbindungen erwarten. Der Vergleich der bisher bei den Hydriden vorliegenden Daten macht es wahrscheinlich, daß ihre Giftigkeit in der Richtung vom Schwefelwasserstoff zum Bleiwasserstoff zunimmt, was offenbar wieder mit dem metallischen Charakter zusammenhängt.

Ferner sei noch auf die Regelmäßigkeit in der Acidität der Hydride, also in der Neigung zur Bildung von H-Ionen erinnert, die von Kossel⁶³⁾ zum Ausgangspunkt theoretischer Betrachtungen gemacht wurde. Die Neigung zur Ionenspaltung in wäßriger Lösung nimmt — anders als die Neigung zum Zerfall in die Elemente — von links oben nach rechts unten zu, so daß HJ von allen Hydriden die stärkste Säure ist.

Schließlich weisen wir noch darauf hin, daß Silbernitrat mit allen Hydriden außer denen der ersten Horizontalreihe charakteristische — mit

⁶¹⁾ F. Paneth und G. Joachimoglu, B. **57**, 1925 [1924].

⁶²⁾ Zu diesem Schluß kommen auch A. Stock und O. Guttmann, (B. **37**, 885 [1904]) anlässlich ihrer Untersuchung über die Giftigkeit des SbH_3 .

⁶³⁾ W. Kossel, Valenzkräfte und Röntgenspektren, 2. Aufl. (Berlin 1924), S. 31.

Ausnahme von AgCl gefärbte — Fällungen gibt, und so ein sehr allgemeines Reagens auf Hydride darstellt.

In jeder Hinsicht erweisen sich also die flüchtigen Hydride als eine einheitliche Familie. Soweit ihre Eigenschaften zahlenmäßig ausdrückbar sind, ändern sich die Werte sehr regelmäßig innerhalb der einzelnen Perioden und Gruppen des natürlichen Systems. Hierbei tritt eine unverkennbare Ähnlichkeit ihrer physikalischen Konstanten mit denen der Edelgase in die Erscheinung. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich sowohl auf die absoluten Werte der Konstanten⁶⁴⁾, wie besonders auf ihre gesetzmäßige Änderung mit der Periodennummer.

5. Vergleich der flüchtigen Hydride mit anderen flüchtigen Verbindungen.

Wenn man die Eigenschaften anderer flüchtiger Verbindungen der hydrid-bildenden Elemente zum Vergleich heranzieht, so erhält man folgende Ergebnisse:

a) Von den Elementen, die flüchtige Hydride bilden, sind auch die Halogen- und Alkylverbindungen — falls sie derselben Valenzstufe des Elements angehören wie die Hydride — flüchtig bzw. leicht schmelzbar. Umgekehrt, diejenigen Elemente, die ausgesprochen salzartige Hydride besitzen, bilden auch ausgesprochen salzartige Halogenide. Man findet z. B. zwischen LiH und CH_4 eine sehr ähnliche Differenz der Schmelzpunkte [$953-88 = 865^\circ$] wie zwischen NaCl und SiCl_4 [$1075-204 = 871^\circ$]⁶⁵⁾. Man kennt einige Chloride, die eine Zwischenstufe zwischen den beiden Gruppen der salzartigen und der flüchtigen Halogenide bilden (in der II. und III. Gruppe des Periodischen Systems, HgCl_2 , AlCl_3 u. a.). Analoge Hydride sind unbekannt; die Elemente, die solche Übergangschloride bilden, scheinen sich mit Wasserstoff überhaupt nicht zu verbinden.

Die Alkylverbindungen scheinen in dieselben zwei Klassen zu zerfallen wie die Hydride, da die Alkalialkyle bei gewöhnlicher Temperatur fest, die Alkylide der Elemente mit flüchtigen Hydriden aber flüssig und leicht flüchtig sind. Doch ist die Fähigkeit zur Bildung flüchtiger Alkylverbindungen im Periodischen System weiter verbreitet; nicht nur die Elemente 1—4 Stellen vor einem Edelgas, sondern auch z. B. Hg und Zn besitzen flüchtige Alkyle.

b) Der Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit bzw. Schmelzbarkeit einerseits und der Leitfähigkeit andererseits ist bei Hydriden, Halogeniden und Alkylverbindungen derselbe⁶⁶⁾. Stets geht Flüchtigkeit mit mangelnder Leitfähigkeit parallel und umgekehrt; man denke etwa an die fehlende Leitfähigkeit des verflüssigten ClH und die gute Leitfähigkeit des geschmolzenen LiH . Bei den Chloriden ist derselbe Zusammenhang ganz allgemein bestätigt worden⁶⁷⁾. Und die Arbeiten von Hein und Mit-

⁶⁴⁾ vergl. dazu außer den früher erwähnten Beziehungen auch die Krystallstrukturen des HCl und des Argons (F. Simon und Cl. von Simson, Z. f. Phys. 21, 168 und 25, 160 [1924]): Flächenzentrierte kubische Gitter mit $a = 5.50 \text{ \AA}$ bei HCl und $a = 5.42 \text{ \AA}$ bei Ar.

⁶⁵⁾ CCl_4 eignet sich nicht zum Vergleich, siehe unter d).

⁶⁶⁾ siehe z. B. G. v. Hevesy, Dansk. Vidensk. Meddel. 1921, III 13, S. 1.

⁶⁷⁾ siehe z. B. A. Voigt und W. Biltz, Z. a. Ch. 133, 277 [1924]; W. Biltz, ebenda S. 312.

arbeitern⁶⁸) über die Alkaliälyle zeigen, daß die Leitfähigkeit der nicht flüchtigen Metallälyle durchaus der des nicht flüchtigen LiH entspricht; die Methylgruppe fungiert hier als Anion⁶⁹).

c) Die niedrigsten Schmelz- und Siedepunkte besitzen in jeder Periode die Hydride und Halogenide der IV. Gruppe, die höchsten Schmelz- und Siedepunkte in der Familie der flüchtigen Verbindungen die der VI. Gruppe. Man erkennt dies deutlich aus Fig. 5. Die oben (S. 1149) ausgesprochene Regel 3 läßt sich also auch auf die Halogenide ausdehnen, und zwar ist bei diesen das Maximum in der VI. Gruppe noch ausgeprägter als bei den Hydriden.

d) In der IV. Gruppe des Periodischen Systems gelten auch die Regeln 1 und 2 (s. oben S. 1146) für alle flüchtigen Verbindungen (Chloride, Jodide, Äthyl- und Methylverbindungen, Chloroforme, Bromoforme usw.) wie in den Figg. 3 und 4 aus dem Beispiel der Chloride und der Tetramethylverbindungen zu erkennen ist. Aus denselben Figuren ist auch eine Ausnahme ersichtlich: Unter den Halogeniden der IV. Gruppe — dasselbe gilt auch für die Chloroforme, Bromoforme usw. — besitzen die leichtesten Glieder, also die Verbindungen des Kohlenstoffs, bedeutend zu hohe Schmelz- und Siedepunkte; auf sie findet alles früher über die zu hohen Siedepunkte der leichtesten Hydride Gesagte Anwendung. Dagegen verhalten sich die Tetramethyl- und Tetraäthylverbindungen des Kohlenstoffs (Pentan und Nonan) normal, also analog dem CH₄.

In der V. und besonders in der VI. Gruppe steigt der Schmelz- und Siedepunkt der Halogenide mit der Perioden-Nummer viel steiler, als es die Parallelität mit der Edelgas-Kurve verlangt; in der VII. Gruppe — nach den beiden bekannten Gliedern JCl und Cl₂ zu urteilen — ist der Anstieg wieder bedeutend langsamer als in der V. und VI. Gruppe⁷⁰). Das in der VI. Gruppe liegende Maximum (vergl. unter c) ist also in den höchsten Perioden am stärksten ausgeprägt. Es ist daher zu vermuten, daß die Halogenide des Poloniums kaum mehr zu den flüchtigen Verbindungen gezählt werden können.

e) Zwischen den Wasserstoff-, Chlor-, Brom- und Jodverbindungen eines und desselben Elementes besteht eine Regelmäßigkeit der Schmelz- und Siedepunkte (die für die Halogenide allein bereits von Kossel⁷¹) ausgesprochen worden ist): die Konstanten ändern sich parallel den Konstanten der freien Halogene, zu denen in diesem Zusammenhang auch der Wasserstoff gezählt werden muß. Auch diese Regel bleibt in der IV. Gruppe am genauesten gewahrt⁷²) (s. Fig. 8). Der Sprung zwischen H₂ und Cl₂ ist etwa doppelt so groß wie zwischen Cl₂ und Br₂ bzw. Br₂ und J₂, was dem Ausfall von F₂ entspricht; über das von den allgemeinen Regel-

⁶⁸) F. Hein, E. Petzschner, K. Wagler und F. A. Segitz, Z. a. Ch. **141**, 161 [1924].

⁶⁹) Der salzartige Charakter ist erst bei den Älylen von Na und K deutlich ausgeprägt, während LiC₂H₅ schon bei 95° schmilzt und in reiner Schmelze nicht leitet.

⁷⁰) Wir haben in den Figg. 3 und 4 aus Platzmangel die entsprechenden Beispiele nicht eingetragen, doch sind die Verhältnisse indirekt aus Fig. 5 zu erkennen; man vergleiche die Siedepunktsdifferenzen Ar—X, Cl₂—JCl, SCl₂—TeCl₂, PCl₃—SbCl₃ und SiCl₄—SnCl₄.

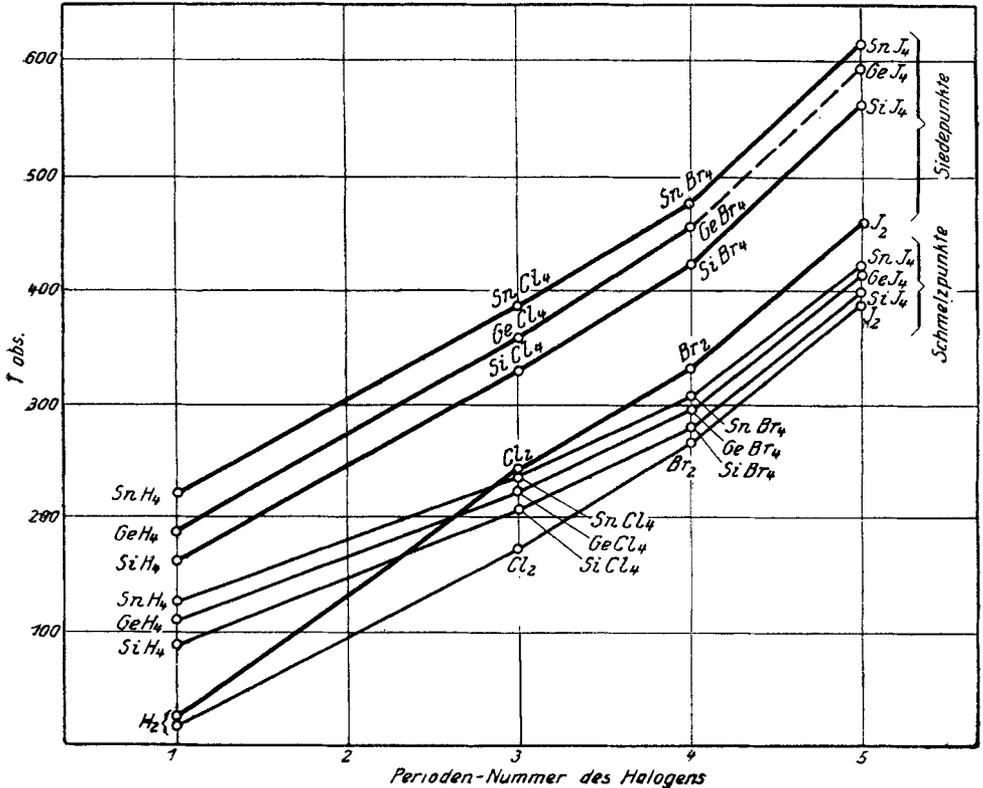
⁷¹) W. Kossel, Z. f. Phys. **1**, 395 [1920].

⁷²) Der Siedepunkt des GeJ₄ wird von Cl. Winkler (J. pr. [2] **84**, 177 [1886] zu „350° bis 400°“ angegeben; Fig. 8 läßt eher einen bei 325° liegenden Siedepunkt erwarten. Über die bei der Verdampfung eintretende starke Dissoziation s. I. M. Dennis und F. E. Hance, Am. Soc. **44**, 2854 [1922].

mäßigkeiten abweichende Verhalten der Fluoride s. die Ausführungen von Kossel.

Die flüchtigen Hydride erweisen sich also nach ihren physikalischen Eigenschaften als die leichtesten der flüchtigen Halogenide⁷³⁾.

Fig. 8.

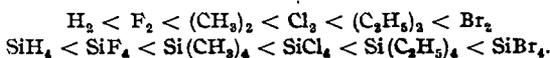


Schmelz- und Siedepunkte der Hydride und Tetrahalogenide der Si-Gruppe.

Wenn man die Alkylide als Analoga der Hydride und Halogenide auffaßt, so entsprechen $(\text{CH}_3)_4$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ den freien Halogenen. Es ist daher erwähnenswert, daß, wenn man diese Halogen-Analoga nach ihren Siedepunkten in die Reihe der natürlichen Halogene einsetzt, auch die Alkylide qualitativ an die entsprechenden Stellen in der

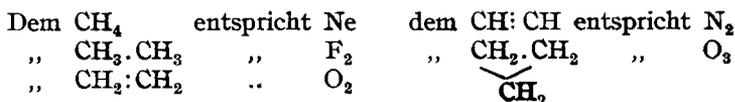
⁷³⁾ Dies entspricht dem Befund von W. Biltz (Zitat Anm. 31), der die physikalische Zugehörigkeit des H₂ zu den Halogenen betonte. Auf Regelmäßigkeiten in den Konstanten der flüchtigen Hydride und Halogenide haben kürzlich A. E. van Arkel und J. H. de Boer (Physica 4, 382 [1924]) hingewiesen; sie schließen daraus auf eine negative Valenzfunktion des H im CH₄ genau so wie im LiH. Im Gegensatz dazu betonen wir die Zusammengehörigkeit aller flüchtigen Hydride — unter denen die als Säure fungierenden sicher **keinen** negativen Wasserstoff enthalten — und ihre völlige Verschiedenheit von den salzartigen Hydriden. Nur die letzteren haben ein Ionengitter.

Reihe der Halogenide treten, wie aus dem Vergleich der beiden folgenden Siedepunktsreihen ersichtlich ist:



f) Was die Frage des Molekülbaus der Hydride und anderen flüchtigen Verbindungen betrifft, so kann der allgemeine Eindruck, den man nach der obigen Zusammenstellung erhält, etwa folgendermaßen formuliert werden: Die Hydride sind im physikalischen Sinn edelgasähnliche Verbindungen; ihren physikalischen Eigenschaften wird also am ehesten ein Molekülbild entsprechen, das die H-Kerne „verborgen“ enthält und nach außen eine „Edelgas-Oberfläche“ zeigt⁷⁴⁾. Dabei sind die Tetrahydride die vollkommensten Edelgase, was besonders auffallend in der fast genauen Übereinstimmung der Schmelzpunkte der Tetrahydride mit denen der Edelgase zum Ausdruck kommt (vergl. Fig. 4); am stärksten weichen die Dihydride und etwas weniger schon die Trihydride vom Edelgas-Typus ab. Auf die Versuche, diese Verhältnisse atomtheoretisch — durch Dipol- resp. Quadrupol-Charakter der Moleküle — zu erklären, wollen wir an dieser Stelle nicht eingehen^{74a)}.

Wir haben oben auch die höheren Kohlenwasserstoffe, Silane usw. zur Gruppe der flüchtigen Hydride gerechnet; wenn man daher die Flüchtigkeit der einfachen Hydride auf ihren Edelgas-Typus zurückführt, erhebt sich die Frage, worauf die Flüchtigkeit der höheren Hydride beruht. Anschließend an den Verschiebungssatz von Grimm⁷⁵⁾ können wir z. B. für die niedrigsten Glieder der verschiedenen Kohlenwasserstoff-Reihen folgende Tabelle aufstellen, in der stets dem Kohlenwasserstoff ein flüchtiges anorganisches Analogon zugeordnet ist.



Der Vergleich der Siedepunkte⁷⁶⁾ zeigt nun, daß durch eine solche Analogisierung die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ dem Verständnis näher gebracht werden kann:

	Sdp.		Sdp.	Δ
CH_4	109°	Ne	27°	82
C_2H_6	180°	F_2	86°	94
C_2H_4	171°	O_2	90°	81
$(\text{CH}_2)_3$	238°	O_3	153°	85

⁷⁴⁾ vergl. hierzu auch die Ansichten von C. A. Knorr (Z. a. Ch. **129**, 109 [1923]); was die Halogenwasserstoffe betrifft, so ist ihr „homöopolarer“ Charakter bereits von vielen Seiten behauptet und besonders eingehend neuerdings von Hantzsch (B. **58**, 612 [1925]) untersucht worden; letzterer knüpft seine Folgerungen u. a. auch an die Siedepunkts-Regelmäßigkeiten, die die Halogenwasserstoffe mit den Alkylhalogeniden verbinden.

^{74a)} Über die Gestalt der Moleküle OH_2 , SH_2 , SeH_2 und NH_3 siehe die eben erschienenen Arbeiten von F. Hund, Z. f. Phys. **31**, 81 und **32**, 1 [1925].

⁷⁵⁾ H. G. Grimm, Chemikerkalender, Springer, Berlin 1925, S. 62.

⁷⁶⁾ Für $(\text{CH}_2)_3$ ist ein Vergleich unmöglich, da es ohne zu schmelzen sublimiert.

Die Übereinstimmung der Differenzen ist auffallend (wieder bis auf den zu niedrigen Siedepunkt des F_2); es soll aber nicht unerwähnt bleiben, daß in der nächsten Periode — bei den Silanen — ein derartiger Vergleich nur mehr qualitativ richtige Resultate gibt, indem z. B. die Nicht-Existenz gasförmiger ungesättigter Silane der Nicht-Existenz eines flüchtigen S_2 entspricht. Ebenso ist es z. B. leicht möglich, die Nicht-Existenz eines einfachen Borwasserstoffs von der Formel BH_4 oder BH_3 durch eine solche Art der Betrachtung verständlich zu machen; er würde einem Fluor- bzw. Sauerstoff-Atom entsprechen, das ja einzeln nicht bestehen kann; B_2H_6 entspricht einem Sauerstoff-Molekül und kann auch tatsächlich gewonnen werden⁷⁷⁾. Man kann demnach wohl annehmen, daß eine Aufklärung des Molekülbaues der Gase F_2 , O_2 , N_2 usw. auch den Grund der Flüchtigkeit der höheren Hydride enthüllen wird. Auf die Möglichkeit, daß diese Doppel-moleküle edelgasähnlich gebaut sind, hat Kossel^{77a)} hingewiesen.

Was nun die anderen flüchtigen Verbindungen, Halogenide und Alkylide, betrifft, so haben wir gesehen, daß sie von denselben Elementen und in denselben Wertigkeitsstufen gebildet werden, und daß für sie im allgemeinen dieselben Gesetzmäßigkeiten in bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften gelten wie für die flüchtigen Hydride. Man wird daher geneigt sein, auch den Molekülbau der flüchtigen Halogenide und Alkylide auf Grund derselben Vorstellungen zu betrachten, und auch hier eine mehr oder weniger vollkommene „Edelgas-Ähnlichkeit“ des Gesamtmoleküls für wahrscheinlich halten⁷⁸⁾. Eine rohe Extrapolation zeigt, daß die Tetrahalogenide des Siliciums, Germaniums, Zinns und Bleies in ihren Schmelz- und Siedepunkten ungefähr diejenigen Werte zeigen, die für Edelgase mit einer so hohen „Gesamtkernladung“ (= Summe der Kernladungen aller am Molekülbau beteiligten Atome) zu erwarten wären. Jedenfalls scheint ein struktureller Gegensatz zwischen flüchtigen Hydriden und flüchtigen Halogeniden derselben Elemente nicht zu bestehen. Man wird also nicht beide als heteropolare Verbindungen auffassen dürfen, wobei in den Hydriden ein negativ geladenes Zentralatom von positiven Wasserstoffkernen, in den Halogeniden ein positiv geladenes Zentralatom von negativen Halogen-Ionen umgeben sein müßte⁷⁹⁾. Daß diese Ansicht, wenigstens in ihrer primitiven Fassung, bei den Halogenwasserstoffen versagt, ist bereits oben erwähnt worden; hier liegt die Deutung nahe, daß die H-Kerne als punktförmig in das Molekül hineingezogen werden und so die Bildung eines Molekülgitters, auf der die Flüchtigkeit beruht, ermöglichen⁸⁰⁾. Für die Flüchtigkeit der Halogenide muß man jedenfalls

⁷⁷⁾ Doch ist B_2H_6 , das zu erwartende Analogon eines Fluor-Moleküls, bisher nicht aufgefunden worden. Nicht alle vom Verschiebungssatz erlaubten Verbindungen sind valenztheoretisch möglich.

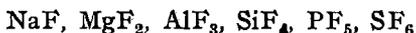
^{77a)} W. Kossel, Zitate Anm. 71 und Anm. 59.

⁷⁸⁾ Die Abweichungen vom Edelgas-Typus sind bei den Halogeniden der V. und VI. Gruppe bedeutender als bei den Hydriden und wachsen schnell mit der Periodennummer, so daß Wismutchlorid bereits dem Übergangstypus der $HgCl_2$ und $AlCl_3$ angehört.

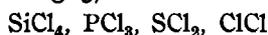
⁷⁹⁾ In diesem Fall wäre auch, wie aus dem Periodischen System ersichtlich, eine auf Edelgas-Ähnlichkeit beruhende Flüchtigkeit eher bei den Halogeniden des Ti, Zr, Hf und Th zu erwarten.

⁸⁰⁾ M. Born und E. Bormann, Z. f. Phys. 1, 250 [1920]; W. Kossel, Z. f. Phys. 1, 395, 415 [1920]; K. Fajans, Z. Kr. 61, 18, 32 [1925].

eine andere Erklärung suchen. Kossel⁸¹⁾ hat seine Aufmerksamkeit auf die Reihe der Fluoride



gerichtet und die Flüchtigkeit der rechts stehenden Glieder mit der hohen Zahl der Halogenatome in Verbindung gebracht. Nun gehören aber andere flüchtige Halogenide der Elemente der N-, O- und F-Gruppe nicht der von Kossel betrachteten Reihe an, in der die Elemente ihre Sauerstoff-Höchstwertigkeit betätigen — solche Verbindungen vermag in diesen Gruppen des Periodischen Systems meist nur das Fluor zu erzwingen —, sondern der von uns oben betrachteten Reihe, in der auch dem Halogen gegenüber die Wasserstoff-Valenz in die Erscheinung tritt. Die Flüchtigkeit solcher Verbindungen wie PCl_3 , OCl_2 oder JCl kann jedenfalls nicht durch die Zahl der Halogenatome erklärt werden, weil in den linken Gruppen des Systems mit derselben Anzahl von Halogenatomen schwer schmelzbare Verbindungen entstehen. Wenn demnach auch kaum daran zu zweifeln ist, daß die Kossel'sche Deutung in bezug auf heteropolare Fluoride das Richtige trifft, und vielleicht auch auf die Halogenide der Ti-, V- und Cr-Gruppe Anwendung finden kann, scheint das von uns diskutierte Material die Auffassung nahe zu legen, daß man in den flüchtigen Halogeniden, in denen die Zahl der Halogenatome durch die Wasserstoff-Wertigkeit bestimmt ist, Verbindungen vor sich hat, die den flüchtigen Hydriden analog sind, in denen also das Halogen keine ausgesprochen elektronegative Rolle spielt. Wir möchten daher etwa die Reihe (vgl. Fig. 5)



in Parallele setzen zu der Reihe



und diese wie auch alle analogen Verbindungen zu einer einheitlichen Familie zusammenfassen, deren Flüchtigkeit auf einer und derselben Grundlage beruht. Was das Gemeinsame in der Elektronenverteilung dieser flüchtigen Verbindungen ist, können wir heute noch nicht sagen; der Ausdruck „edelgas-ähnlich“, den wir oben verwendet haben, ist bei Verbindungen wie etwa SiCl_4 natürlich noch mit keiner klaren Vorstellung zu verbinden. Nur bei den Hydriden ist die nahe Verwandtschaft mit den Edelgasen gut verständlich. Offenbar aber gehören flüchtige Hydride und flüchtige Halogenide in den rechten Gruppen des langperiodigen Systems ebenso zu einem Strukturtypus, wie in den linken Gruppen die salzartigen Hydride in jeder Hinsicht sich den typischen Salzen zuordnen lassen.

⁸¹⁾ W. Kossel, Zitat Anm. 71.