

Aus den Angaben Dickinsons, den Verkade zitiert, erhält man
 $6324/3946 = 1.6026$.

Wenn man die mittleren Fehler der einzelnen Bestimmungen in Betracht zieht, so ergeben sich für die Verhältnisse folgende Werte:

$$\begin{array}{l} \text{Dickinson } 6326/3944 = 1.6039 \\ \text{,, } 6322/3948 = 1.6013 \\ \text{Verkade } 6326/3946 = 1.6031 \\ \text{,, } 6322/3946.6 = 1.6019 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1.6026 \pm 0.0013 \\ 1.6025 \pm 0.0006 \end{array}$$

Um alle mit den bisher bekannten Methoden erhaltenen Angaben zusammenzufassen, wollen wir noch erwähnen, daß Hr. Prof. Roth⁶⁾ mit einer Bombe von verringerter Größe, mit der man laut den vom Verfasser gemachten Angaben 4–5-mal weniger Substanz verwendet, als man sie bei den sonst üblichen Bomben gebraucht, und zwar im Durchschnitt von 2–3 Deziagramm, in einer ersten Reihe von Bestimmungen der Verbrennungswärme des Paraffins den wahrscheinlichen Fehler von $0.5\%_{00}$ berechnete.

Diese Angaben bestätigen von neuem, daß die mit unserer Mikro-Verbrennungsbombe ausgeführten Messungen in keinem Fall den genauesten bisher bekanntgegebenen Bestimmungen nachstehen, daß aber bei unserer Bombe für die üblichen Bestimmungen 100-mal und für Präzisions-Bestimmungen 20–30-mal weniger Substanz als bei den üblichen Bomben genügt.

Wir möchten noch an dieser Stelle Hrn. cand. Ermanno Fano unseren Dank aussprechen, der uns mit zahlreichen Bestimmungen wirksam unterstützt und zugleich den Beweis geliefert hat, daß unser Apparat von jedem sorgfältigen Experimentator nach kurzer Probezeit mit Erfolg benutzt werden kann.

Unser Apparat wird mit den notwendigen Zusätzen, um auch analytische Bestimmungen zu ermöglichen, in kurzem von der Firma Hugershoff in Leipzig geliefert werden.

246. Aristid v. Grosse: Zusammenhänge zwischen Wasserstoff- und Alkylverbindungen der Nichtmetalle.

(Eingegangen am 12. Mai 1925.)

Vor kurzem veröffentlichte A. Hantzsch eine Arbeit¹⁾, in der die Halogenwasserstoffe (HCl, HBr, HI) als Pseudosäuren aufgefaßt werden. Diese Säuren sind, nach Hantzsch, zum Unterschied von ihren Salzen homöopolare Verbindungen und die ersten anorganischen Anfangsglieder der Halogenalkyle C_nH_{2n+1} (Cl, Br, J), die aus ihnen für den Wert $n = 0$ hervorgehen. Es zeigt sich diese Homologie besonders in der von Hantzsch und Becker aufgefundenen Siedepunkts-Regelmäßigkeit²⁾ und in dem Vergleich der optischen Absorptionsspektren²⁾.

Diese Anschauung, daß die Halogenwasserstoffe die Anfangsglieder der Halogenalkyle sind, kann auch, wie hier gezeigt werden soll, durch den Vergleich der Mol-Volumina weiter begründet und auf andere Elementwasserstoffe ausgedehnt werden.

⁶⁾ s. Fußnote 2.

¹⁾ B. 58, 612 [1925].

²⁾ l. c., S. 614–616, 617–624.

Als die der Wasserstoff-Verbindung $E^{(X)}H_X$ entsprechende Alkylverbindung betrachten wir die von der Formel $E^{(X)}(C_nH_{2n+1})_X$, d. h. die vollständig substituierte.

z. B.: $H_2S - (CH_3)_2S$ usw., und nicht $CH_3.SH$ usw.

$NH_3 - N(CH_3)_3$ usw., und nicht $CH_3.NH_2$ usw. oder $(CH_3)_2NH$ usw.

Die Eigenschaften in der $E^{(X)}(C_nH_{2n+1})_X$ -Reihe sind infolge der größeren Symmetrie regelmäßiger³⁾ und auch besser bekannt. Es sollen hier zuerst die Siedepunkte und dann die Mol-Volumina betrachtet werden.

I. Siedepunkte.

Die Hantzsch-Beckersche Regel besagt Folgendes: Trägt man die absoluten Siedepunkte der Halogenalkyle $C_nH_{2n+1}.X$ als Funktion der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome n in rechtwinkligen Koordinaten auf, so stellt ihre Verbindungslinie fast eine Gerade dar. Die Siedepunkte der Halogenwasserstoffe⁴⁾ liegen auf derselben (dem Halogen entsprechenden) Geraden (nicht aber für $n = 0$, sondern für $n = -1$).

Diese Regel gilt nun auch für die Wasserstoff- und Alkylverbindungen der VI. Gruppe des Periodischen Systems, wie die Fig. 1 zeigt.

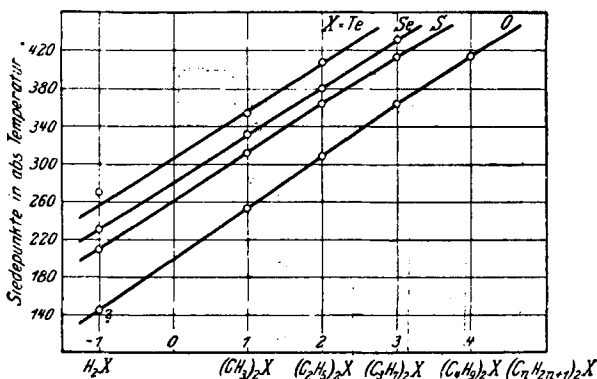


Fig. 1.

Beim TeH_2 macht sich eine Abweichung bemerkbar, die beim PoH_2 wahrscheinlich noch größer sein wird. Der Siedepunkt des Sauerstoffwasserstoffs, des monomolaren Wassers, extrapoliert sich hiernach zu ca. 145° abs. Die Regel gilt, nur weniger gut, auch für die V. und IV. Gruppe⁵⁾ des Periodischen Systems. Die Abweichung⁵⁾ (der wahre Siedepunkt immer höher als der extrapolierte) wächst von der V. zur IV. Gruppe. Der Siedepunkt des monomolaren NH_3 extrapoliert sich zu ca. 135° abs., spricht also dafür, daß Ammoniak assoziiert ist. Der Siedepunkt des Methans ist normal.

Tragen wir die so gewonnenen Siedepunkte in die Tabelle 1 (S. 1344) bei den entsprechenden Verbindungen ein, so sehen wir, daß die in den

³⁾ Man denke z. B. an die Assoziation in der Alkohol-Reihe gegenüber den Äthern.

⁴⁾ Für den Siedepunkt des monomolaren HF erhält man, durch Extrapolation, den Wert = ca. 125° abs.

⁵⁾ Dieses läßt sich aus den entsprechenden Kurven ablesen, die aber zwecks Raumersparnis hier nicht wiedergegeben werden.

anderen Perioden beobachtete Regelmäßigkeit⁶⁾ auch für die erste Periode gilt⁷⁾. Es steigen auch überall in einer Gruppe die Siedepunkte mit dem Atomgewicht des Elements⁷⁾.

Tabelle I.

| | | | | | | | |
|------------------|------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|-----|------------------------|
| CH ₄ | 113 ⁰ | NH ₃ | (135 ⁰) | OH ₂ | (145 ⁰) | FH | (125 ⁰) |
| SiH ₄ | 161 ⁰ | PH ₃ | 187 ⁰ | SH ₂ | 213 ⁰ | ClH | 190 ⁰ |
| GeH ₄ | 184,5 ⁰ | AsH ₃ | 218 ⁰ | SeH ₂ | 231 ⁰ | BrH | 205 ⁰ |
| SnH ₄ | 221 ⁰ | SbH ₃ | 255 ⁰ | TeH ₂ | 271 ⁰ | JH | 237 ⁰ |
| PbH ₄ | ca. 260 ⁰ ? | BiH ₃ | ca. 290 ⁰ ? | PoH ₂ | ca. 306 ⁰ ? | ?H | ca. 270 ⁰ ? |

II. Mol-Volumina.

Das Mol-Volumen⁸⁾ einer (nicht assoziierten) Wasserstoffverbindung E^(X)H_x ist gleich dem Mol-Volumen des nullten Gliedes der Reihe der Elementalkyle E^(X)(C_nH_{2n+1})_X.

Die Figg. 2 und 3 zeigen diese Regelmäßigkeit für die VII. und VI. Gruppe des Periodischen Systems. Als Abszissen sind die Zahlen n der Formel der Elementalkyle, als Ordinaten die Mol- bzw. Norm-Volumina, in ccm aufgetragen.

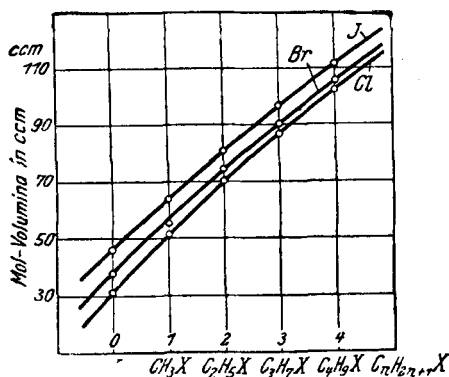


Fig. 2.

VII. Gruppe des Periodischen Systems.

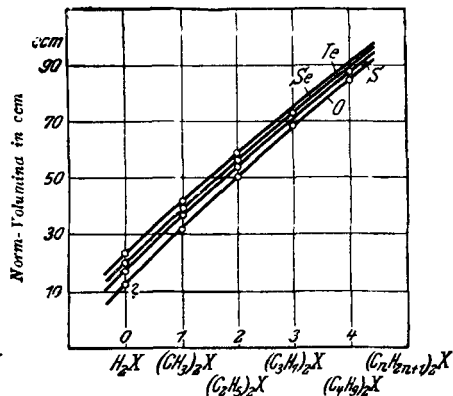


Fig. 3.

VI. Gruppe des Periodischen Systems.

Die Schnittpunkte der Verbindungslinien mit der Abszisse $n = 0$ sind die nach der Regel zu erwartenden Volumina der Elementwasserstoffe; sie stimmen mit den tatsächlichen Werten gut überein.

⁶⁾ „In einer Reihe des Periodischen Systems steigt der Siedepunkt von der IV. bis zur VI. Gruppe und fällt in der VII.“

⁷⁾ Durch Extrapolation aus nicht vollständig substituierten Reihen kommen diese Regelmäßigkeiten nicht zustande.

⁸⁾ oder $1/X$ Mol-Volumen = Grammäquivalent-Volumen = Norm-Volumen (nach einem Vorschlag von A. Thiel).

Tabelle 2.

Die Dichte-Werte sind hauptsächlich aus „Landolt“ und „Beilstein“ entnommen. Die daraus berechneten Mol- bzw. Norm-Volumina (in ccm) sind (in ()) die Meßtemperatur⁹⁾ in °; Sdp. — beim Siedepunkt) für:

| | Cl | Br | J | O | S | Se | Te |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------|
| H | 30.8 (Sdp.) | 37.5 (Sdp.) | 45.7 (Sdp.) | — | 17.7 (Sdp.) | 19.2 (Sdp.) | 24 (Sdp.) |
| CH ₃ | 50.8 (Sdp.) | 55.5 (Sdp.) | 64.0 (30) | 31.4 (Sdp.) | 36.7 (21) | [38] | [40] |
| C ₂ H ₅ | 70.2 (0) | 74.0 (13) | 80.2 (14) | 50.3 (0) | 54.0 (20) | [56] | [58] |
| n-C ₃ H ₇ | 86.1 (0) | 89.0 (0) | 95.2 (0) | 68.6 (21) | — | 72.6 (24) | — |
| n-C ₄ H ₉ | 102 (0) | 105 (0) | 111 (0) | 84.7 (20) | 87.2 (16) | — | — |

Die Werte in [] sind aus den Nachbar-Alkylverbindungen nach dem periodischen Gesetz berechnet.

Diese Regel gilt weniger streng (für die schweren Elemente) für die V. und IV. Gruppe¹⁰⁾. Die beim TeH₂ bemerkbare kleine Abweichung¹¹⁾ ist bei den schweren Elementen der V. und IV. Gruppe größer und wird es bei den unbekanntem Volumina des BiH₃, SnH₄ und PbH₄ auch sein.

Nach dieser Regel berechnen sich die Mol-Volumina des Sauerstoffwasserstoffs¹²⁾, des monomolaren Wassers (bei seinem Siedepunkt) zu ca. 25.0 ccm (Mol-Volumen von Wasser bei 373⁰ abs. = 18.8 ccm)¹³⁾ und des monomolaren Ammoniaks zu ca. 34.0 ccm (Mol-Volumen von Ammoniak bei 239⁰ abs. = 25.4 ccm)¹³⁾. Daraus berechnen sich die Dichten des (OH₂)₁ zu 0.72 g/ccm und des (NH₃)₁ zu 0.50 g/ccm.

⁹⁾ Es wäre besser, die Volumina bei „übereinstimmenden“ Temperaturen, vielleicht beim abs. Nullpunkt zu vergleichen, worauf hier aber, infolge Mangels an Daten, verzichtet werden muß.

¹⁰⁾ Die Kurven werden hier nicht wiedergegeben, weil viele Werte noch unbekannt und manche nicht ganz sicher bestimmt worden sind. Die in der Literatur fast überall angegebene Dichte des As(C₂H₅)₃ = 1.151 bei 16.7⁰ (Norm-Volumen = 47.0 ccm) ist sicher falsch. Das Norm-Volumen des As(C₂H₅)₃ muß dem periodischen Gesetz nach = ca. 50 ccm sein und die Dichte = ca. 1.08.

¹¹⁾ Das Volumen der H-Verbindung ist immer größer als berechnet.

¹²⁾ Das Mol-Volumen des monomolaren HF läßt sich vorläufig nicht berechnen, da die Dichten der ersten Fluoralkyle noch unbekannt sind.

¹³⁾ Bei der Assoziation findet hiernach eine beträchtliche Volumen-Verminderung statt, die beim OH₂ ca. 6.2 ccm pro Mol. (Mol-Volumen unassoziiert — Mol-Volumen assoziiert) und beim NH₃ ca. 8.6 ccm pro Mol. beträgt. Die Additivität der Mol-Volumina der (nicht assoziierten) Wasserstoff- und Alkyl-Verbindungen läßt auf analoge, d. h. nichtionogene, Bindungsweise schließen. Bei ionogener Bindung der Elemente zeigt sich diese Additivität nicht; bei den typisch-ionogenen Alkalimetall-halogeniden findet eine beträchtliche Kontraktion statt (vergl. Ephraim, Anorganische Chemie, 1. Aufl., S. 180—181). Ein krasses Beispiel ist das CsF; das Mol-Volumen des CsF (flüssig, bei 720⁰ = 42 ccm) ist ca. 2-mal kleiner als das Atom-Volumen des Cs (flüssig, bei 40⁰ = 73 ccm).