

0.1413 g Sbst.: 0.3657 g CO<sub>2</sub>, 0.0411 g H<sub>2</sub>O. — 0.1905 g Sbst.: 0.4958 g CO<sub>2</sub>, 0.0573 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.0, H 3.3. Gef. C 70.6, 71.0, H 3.26, 3.27.

Die bei 312° schmelzende Xanthon-carbonsäure ist unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Acetylentetrachlorid, leichter löst sie sich in siedendem Nitrobenzol und in siedendem Eisessig. Weder mit Acetylchlorid, noch mit Essigsäure-anhydrid, noch mit Schwefelsäure gelang es, die Diphenyloxyd-*o,m'*-dicarbonsäure zu Xanthon-carbonsäure zu kondensieren.

Silbersalz, weißer, körniger Niederschlag.

0.2243 g Sbst.: 0.0696 g Ag. — C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>Ag. Ber. Ag 31.09. Gef. Ag 30.98.

Kupfersalz, (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu + H<sub>2</sub>O, grüner Niederschlag.

0.2194 g Sbst. bei 100°: 0.0127 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.9. Gef. H<sub>2</sub>O 5.81.

0.3981 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.0576 g CuO.

C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>Cu. Ber. Cu 11.73. Gef. Cu 11.61.

Xanthon-[1 oder 3]-carbonsäure-methylester, C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>.CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, Schmp. 212°, bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, lange, weiße Nadeln.

0.1721 g Sbst.: 0.4465 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.9, H 3.9. Gef. C 70.79, H 4.06.

### 323. A. Hantzsch und H. Carlsohn: Die Halogenide der IV. Gruppe als homöopolare Atomverbindungen auf Grund einer additiven Schmelzpunktsbeziehung.

(Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Die vorliegende und die nächstfolgende Arbeit sind, wie mit Bezug auf die soeben erschienene Publikation von F. Paneth und E. Rabinowitsch<sup>1)</sup> wegen ihres ähnlichen Inhalts bemerkt sei, nicht wie letztere aus den Untersuchungen über die gasförmigen Hydride entstanden, sondern aus den Untersuchungen über echte und Pseudo-Säuren, sowie aus den von uns beiden schon längst begonnenen Arbeiten über echte und Pseudo-Salze hervorgegangen. Nachdem die Halogenwasserstoffe als homöopolare Pseudo-Säuren im Unterschiede zu ihren heteropolaren Alkalisalzen erkannt worden sind<sup>2)</sup>, haben wir die Schwermetallhaloide durch ihr physikalisches Verhalten und gewisse chemische Reaktionen als „Pseudo-Salze“ erwiesen, die gleich den Halogenwasserstoffen an sich homöopolar sind und gleich diesen als „Pseudo-Elektrolyte“ erst durch ionisierende Medien unter deren aktiver chemischer Betätigung in Elektrolyte übergehen<sup>3)</sup>. Von diesen Metallhaloiden ließen sich vor allem die der Elemente der IV. Gruppe vom Typus EX<sub>4</sub> auch durch ihre physikalischen Eigenschaften deutlich als homöopolare Verbindungen charakterisieren, da deren Schmelzpunkte und Siedepunkte nur sehr wenig durch Assoziation verändert werden. Erst im Anschluß hieran haben wir auch die Hydride analog untersucht.

<sup>1)</sup> B. 58, 1138 [1925].

<sup>2)</sup> B. 58, 612 [1925].

<sup>3)</sup> H. Carlsohn, Dissertat., Leipzig 1924; Z. El. Ch. 29, 234 [1923]; W. Becker, Dissertat., Leipzig 1924.

Die hierbei gewonnenen Resultate, die größtenteils schon im November 1924 in der Leipziger Chemischen Gesellschaft vorgetragen worden sind, müssen wegen der oben zitierten Arbeit schon jetzt veröffentlicht werden; nicht nur deshalb, weil wir teilweise zu denselben Resultaten gekommen sind und z. B. auch die homöopolare Natur von HCl, HBr und HJ durch deren physikalische Ähnlichkeit mit den Edelgasen bestätigt haben, sondern auch deshalb, weil von den oben angedeuteten Gesichtspunkten aus Analoges auch für organische Halogenverbindungen nachgewiesen<sup>4)</sup> werden konnte und endlich, weil einige Resultate, z. B. bei den Halogenwasserstoffen, doch etwas anders und einfacher zu deuten sind, als dies von Paneth und Rabinowitsch infolge ungünstiger Wahl der Koordinaten bei der graphischen Darstellung der Beziehungen der Hydride zu den Edelgasen geschehen ist.

Der Theorie von W. Kossel<sup>5)</sup> verdankt man die Grundlagen über den Bau der Elektrolyte. Danach gibt ein positives Atom bei der Vereinigung mit einem negativen Atom seine Valenz-Elektronen an das letztere ab. Die hierdurch entstehenden Ionen zeigen alsdann eine stabile Anordnung der Elektronen und ähneln den die gleiche Zahl Elektronen enthaltenden Edelgasen. Ein Elektrolyt wie Natriumchlorid ist infolgedessen aus zwei edelgasähnlichen Ionen aufgebaut und heteropolar. Derartigen heteropolaren Elektrolyten stehen die organischen, homöopolaren Verbindungen als Nicht-Elektrolyte gegenüber.

Zahlreiche Verbindungen, vor allem die Salze der Schwermetalle und die Säuren, haben sich aber nach ihren Eigenschaften in keine der beiden Klassen mit Sicherheit einordnen lassen. Nach Fajans sind sie heteropolare Verbindungen, deren Eigentümlichkeiten durch seine Deformationstheorie erklärt werden, wonach die Elektronenbahnen, vor allem die der Anionen, durch das elektrische Feld der Kationen mehr oder weniger deformiert werden. Im Gegensatz hierzu sind derartige Verbindungen nach unseren Untersuchungen homöopolare Pseudo-Elektrolyte. Von den Ergebnissen dieser Arbeiten seien nur diejenigen hier mitgeteilt, die mit der Veröffentlichung von F. Paneth und E. Rabinowitsch in Beziehung stehen und zugunsten unserer Auffassung sprechen, während sie mit der Deformationstheorie von Fajans nicht ohne weiteres in Einklang zu bringen sind.

Schmelzpunkts-Regelmäßigkeiten sind schon mehrfach zur Konstitutionsbestimmung verwendet worden. W. Kossel<sup>6)</sup> hat die Stabilität der Ionen-Gitter mit dem Schmelzpunkt in Zusammenhang gebracht. W. Biltz<sup>7)</sup> unterscheidet auf Grund dieser Kosselschen Arbeit zwei Klassen von Halogeniden: Elektrolyte mit hohen Schmelzpunkten und Nicht-Elektrolyte mit relativ niedrigen Schmelzpunkten (etwa  $> 200^{\circ}$ ). Hier wie dort ist jedoch der Einfluß der Assoziation kaum berücksichtigt worden, obgleich hierdurch der Schmelzpunkt einer Verbindung in unbekannter Weise erhöht wird. Eine solche Assoziation möge „chemische“ Assoziation genannt werden, da sie durch Nebervalenzen oder Komplexbildung hervorgerufen wird. Im Gegensatz hierzu steht eine andere, „physikalische“ Assoziation, die zwar gleichfalls z. B. bei den geschmolzenen Alkalihalogeniden durch Messung der Oberflächenspannung nachgewiesen werden kann, aber, wie weiter

<sup>4)</sup> s. die nächstfolgende Arbeit.

<sup>5)</sup> Ztschr. f. Physik **1**, 395–415 [1920]; Ann. d. Physik **49**, 229 [1916].

<sup>6)</sup> Ztschr. f. Physik **1**, 395 [1920].

<sup>7)</sup> Z. Ang. **33**, 313 [1921]; Ph. Ch. **100**, 52 [1922].

unten ausgeführt wird, auf die Gültigkeit der Regel der übereinstimmenden Zustände ohne Einfluß ist. Das verschiedene Verhalten beider Arten von Assoziation wird vermutlich durch die verschiedene Stellung der Moleküle im Krystall hervorgerufen: bei „chemischer“ Assoziation werden mehrere Moleküle der betreffenden Verbindung einen Gitterpunkt als assoziierte Moleküle oder als Komplexe besetzen, während die „physikalische“ Assoziation im engsten Zusammenhange mit der Gitter-Energie steht, indem die mehr oder weniger unvollständige Auflösung des Krystallgitters beim Schmelzen als Assoziation nachgewiesen wird. Im Folgenden ist unter Assoziation schlechthin immer nur die „chemische“ Assoziation zu verstehen.

In der vorliegenden Untersuchung haben wir deshalb alle diejenigen Verbindungen ausgeschaltet, deren Schmelzpunkte durch chemische Assoziation erhöht worden sind. Ob dieser Bedingung genügt wird, läßt sich durch Anwendung der bekannten Regel der übereinstimmenden Zustände erbringen, wonach bei Abwesenheit von Assoziation die Beziehung gilt:

$$\frac{\text{abs. Schmp.}}{\text{abs. Sdp.}} \sim 0.62 \sim \text{konstant.}$$

Vor allem gilt diese Regel auf Grund einer Arbeit von R. Lorenz und W. Herz<sup>8)</sup> für die Alkalihalogenide, aber auch nach den folgenden Berechnungen für den größten Teil der Halogenide der IV. Gruppe des Periodischen Systems. Obwohl die Alkalisalze nach Messungen der Oberflächenspannungen stark assoziiert sind, gelten doch für sie, wie bereits erwähnt, die Regeln der übereinstimmenden Zustände. Hiernach ist also diese Art von Assoziation ohne Wirkung auf die Höhe des Schmelzpunktes. Die Werte für die Konstante sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Die Alkalihaloidsalze<sup>9)</sup>.

Salz	abs. Schmp.	abs. Sdp.	Schmp.: Sdp.
NaCl	1074 <sup>0</sup>	1698 <sup>0</sup>	0.63
NaBr	1033 <sup>0</sup>	1668 <sup>0</sup>	0.62
NaJ	936 <sup>0</sup>	1563 <sup>0</sup>	0.60
KCl	1041 <sup>0</sup>	1668 <sup>0</sup>	0.62
KJ	954 <sup>0</sup>	1545 <sup>0</sup>	0.62
RbCl	999 <sup>0</sup>	1606 <sup>0</sup>	0.62
RbBr	956 <sup>0</sup>	1582 <sup>0</sup>	0.60
RbJ	915 <sup>0</sup>	1549 <sup>0</sup>	0.59
CsCl	919 <sup>0</sup>	1517 <sup>0</sup>	0.61
CsBr	909 <sup>0</sup>	1506 <sup>0</sup>	0.60
CsJ	894 <sup>0</sup>	1542 <sup>0</sup>	0.58

Hierdurch ist also zunächst festgestellt, daß für die zwei chemisch verschiedensten Gruppen „Haloidsalze“ die Regeln der übereinstimmenden Zustände befriedigend gelten, und daß die genannten Verbindungen trotz ihrer großen chemischen Verschiedenheit nicht „chemisch“ assoziiert sind.

Beide Gruppen zeigen jedoch hinsichtlich des Ganges der Konstanten bemerkenswerte Unterschiede: Die annähernd konstanten Verhältniszahlen ändern sich bei beiden Gruppen im entgegengesetzten Sinne. Und zwar nimmt die Konstante von den Chloriden bis zu den Jodiden bei den Alkalisalzen

<sup>8)</sup> Z. a. Ch. 117, 109 [1921].<sup>9)</sup> nach Lorenz und Herz (l. c.).

regelmäßig ab, bei den Haloiden der Elemente der IV. Gruppe dagegen umgekehrt ebenso regelmäßig zu. Die genannten starken Elektrolyte unterscheiden sich daher hierdurch deutlich von den Nicht-Elektrolyten der IV. Gruppe.

Tabelle 2.

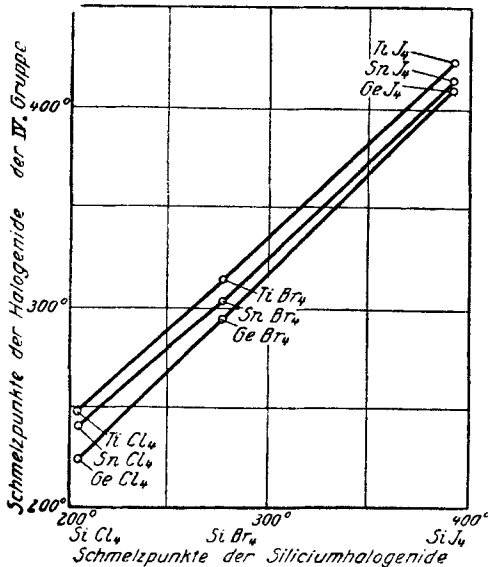
Die Haloidverbindungen der Elemente der IV. Gruppe<sup>10)</sup>.

Verbindung	abs. Schmp.	abs. Sdp.	Schmp.: Sdp.
SiCl <sub>4</sub>	204°	330°	0.62
SiBr <sub>4</sub>	278°	426°	0.65
SiJ <sub>4</sub>	393°	568°	0.70
GeCl <sub>4</sub>	224°	360°	0.62
GeBr <sub>4</sub>	299°	459°	0.65
GeJ <sub>4</sub>	417°	623°	0.67
SnCl <sub>4</sub>	240°	367°	0.62
SnBr <sub>4</sub>	303°	476°	0.64
SnJ <sub>4</sub>	417°	613°	0.68
TiCl <sub>4</sub>	248°	409°	0.61
TiBr <sub>4</sub>	312°	503°	0.62
TiJ <sub>4</sub>	423°	633°	0.67

In Bezug auf die Konstitution interessierten aber besonders die Schmelzpunkte der Nicht-Elektrolyte. Denn, wie nunmehr gezeigt werden soll, liegen die Schmelzpunkte der Chloride, Bromide und Jodide des Si, Ti, Ge

und Sn annähernd je auf einer Geraden, wenn man die Schmelzpunkte der Halogenide eines dieser Elemente auf der Abszisse und die Schmelzpunkte der Halogenide eines der genannten anderen Elemente auf der Ordinate aufträgt.

Tafel I.



Diese rein proportionale Beziehung in dieser Gruppe ist, wie aus Tafel I hervorgeht, recht gut erfüllt und gilt sonst nur noch bei den Haloidverbindungen des Bors, während bekanntlich die Schmelzpunkte der Halogenide von Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr und Ba vom Chlorid zum Jodid abnehmen und die der übrigen Haloidsalze in der genannten Reihe teils abnehmen, teils zunehmen. Sowohl das Sinken der Schmelz-

punkte der Alkalihaloidsalze als auch das unregelmäßige Fallen und Steigen der Schmelzpunkte der übrigen Metallhaloide dürfte wohl teils auf die hetero-

<sup>10)</sup> Die in dieser Tabelle angeführten Schmelz- und Siedepunkte sind im wesentlichen den Tabellen von Landolt-Börnstein (Aufl. 1923) entnommen. Die Verbindungen des C, Zr und Th sind nicht aufgenommen, da sie nicht vollständig bekannt sind.

polare Natur der echten Salze, teils auf chemische Assoziation zurückzuführen sein, was jedoch jetzt noch nicht verfolgt werden kann.

Abgesehen von diesem besonderen Verhalten lassen sich aber die Schmelzpunkte der Halogenide der IV. Gruppe aus den Schmelzpunkten der sie zusammensetzenden Atome nach der folgenden empirisch gefundenen einfachen additiven Mischungsregel mit teilweise sehr guter Genauigkeit berechnen. Wenn  $Me_{Schmp.}$  den Schmelzpunkt eines  $n$ -wertigen Elementes und  $X_{Schmp.}$  den Schmelzpunkt des betreffenden Halogens bedeutet, dann gilt die Gleichung:

$(Me_{Schmp.} + nX_{Schmp.})/(n + 1) =$  Schmelzpunkt der Haloidverbindung, sofern die Schmelzpunkte der Elemente  $Me_{Schmp.}$  nicht durch Assoziation erhöht sind. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Verbindung	Schmp. gef.	Schmp. ber.	Abweichung
$SnCl_4$	240°	238°	— 2°
$SnBr_4$	303°	313°	+ 10°
$SnJ_4$	417°	411°	6°
$PbCl_4$	258°	257°	— 1°

Wie man sieht, stimmt die Regel gut und beim Bleitetrachlorid sogar nur mit einem Fehler von weniger als 1%.

Wir schließen aus dieser Tatsache, daß sich die Atome bei der Vereinigung zu den betreffenden Halogeniden nur sehr wenig verändert haben, da sich die Schmelzpunkte dieser Verbindungen aus den Schmelzpunkten der sie zusammensetzenden Atome durch die obige Mischungsregel berechnen lassen. Dieses Ergebnis steht aber mit der Deformationstheorie von Fajans in Widerspruch, wonach diese Verbindungen heteropolar aus stark deformierten Ionen zusammengesetzt sein sollen<sup>11)</sup>. Daß diese Regel auch für die Halogenide des Ti, Ge und Si gilt, läßt sich deshalb nicht direkt zeigen, weil diese drei Elemente im „freien“ Zustande bekanntlich an sich assoziiert sind, wie ihre hohen Schmelzpunkte beweisen; umgekehrt folgt aus der Gültigkeit der Regel in den obigen Fällen, daß die Elemente Pb, Sn, Cl, Br und J normale Schmelzpunkte haben. Da aber die Halogenide des Ti, Ge und Si nach Tafel 1 normale Schmelzpunkte besitzen, lassen sich die Schmelzpunkte der Elemente Ti, Ge und Sn, wenn sie im freien Zustande als Atome vorhanden wären, mit gewisser Annäherung berechnen, und zwar durch umgekehrte Anwendung der obigen Regel. Hiernach ergibt sich

Tabelle 4.

Schmp. des Si	Schmp. des Ge	Schmp. des Ti
aus $SiCl_4$ ber. 332°	aus $GeCl_4$ ber. 432°	aus $TiCl_4$ ber. 552°
„ $SiBr_4$ „ 326°	„ $GeBr_4$ „ 431°	„ $TiBr_4$ „ 496°
„ $SiJ_4$ „ 421°	„ $GeJ_4$ „ 541°	„ $TiJ_4$ „ 571°

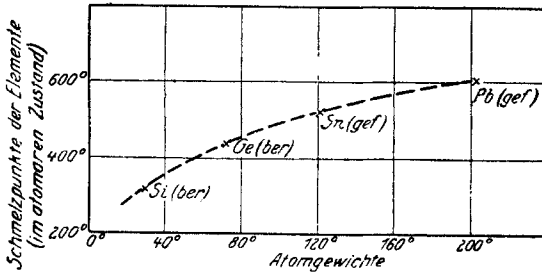
Wie man sieht, sind die aus den Chloriden und Bromiden berechneten Schmelzpunkte in der Reihe der Verbindungen des Siliciums und Germaniums in guter Übereinstimmung. Die aus den Jodverbindungen berechneten Werte liegen indessen etwas höher.

<sup>11)</sup> K. Fajans und G. Joos, Ztschr. f. Physik **23**, 1 [1924].

Diese Abweichungen sind jedoch in beiden Fällen von derselben Größenordnung, wie aus folgender Rechnung hervorgeht:

Nimmt man den aus Siliciumchlorid und -bromid berechneten Schmelzpunkt des Siliciums von  $329^{\circ}$  als richtig und den des  $\text{SiJ}_4$  von  $393^{\circ}$  als normal an, dann berechnet sich der Schmelzpunkt des Jods nach der obigen Regel zu  $(393^{\circ} \cdot 5 - 329^{\circ})/4 = 409^{\circ}$ . Ganz ähnlich ergibt sich für das Germaniumtetrachlorid vom Schmp.  $417^{\circ}$ , wenn  $432^{\circ}$  der aus Chlorid und Bromid berechnete Schmelzpunkt des Germaniums ist, der Schmelz-

Tafel II.



punkt des Jods zu  $(417^{\circ} \cdot 5 - 432^{\circ})/4 = 413^{\circ}$ . Man erhält so für den Schmelzpunkt des Jods den nahezu gleichen Wert von  $411^{\circ}$ , während der experimentell gefundene Schmelzpunkt  $387^{\circ}$ , also  $24^{\circ}$  niedriger ist. Darnach scheint sich das Jod bei der Bildung der oben genannten Verbindungen in anderer Form zu beteiligen als vielleicht beim Zinntetra-jodid; denn die Schmelzpunkte der genannten Jodide sind normal und nicht durch Assoziation verändert, wie aus der Gültigkeit der Regel der übereinstimmenden Zustände und aus der Beziehung zwischen den Haloiden von Si und Ge und den Edelgasen<sup>12)</sup> hervorgeht.

Bei den Titanverbindungen kann der aus den Werten  $552^{\circ}$ ,  $496^{\circ}$  und  $571^{\circ}$  berechnete Mittelwert  $539^{\circ}$  als Schmelzpunkt des Titans benutzt werden, da dieser bei der Probe der Rechnung gute Resultate gibt:

Schmp. des	$\text{TiCl}_4$	gef. $248^{\circ}$ , ber. $245^{\circ}$ , Diff. $3^{\circ}$ .
„ „	$\text{TiBr}_4$	„ $312^{\circ}$ , „ $321^{\circ}$ , „ $+9^{\circ}$ .
„ „	$\text{TiJ}_4$	„ $423^{\circ}$ , „ $415^{\circ}$ , „ $-8^{\circ}$ .

Daß die so berechneten Schmelzpunkte der atomaren Elemente  $\text{Si} = 329^{\circ}$ ,  $\text{Ge} = 432^{\circ}$ ,  $\text{Sn} = 510^{\circ}$ ,  $\text{Pb} = 600^{\circ}$  richtig sind, ergibt sich aus der Beziehung zu ihren Atomgewichten. Trägt man als Abszisse die Atomgewichte dieser 4 Elemente und als Ordinaten die genannten Schmelzpunkte auf, so erhält man, wie Tafel 2 zeigt, eine parabel-ähnliche Kurve.

Wir betrachten diese Beziehung als Bestätigung unserer Regel.

<sup>12)</sup> siehe die nächste Arbeit.