

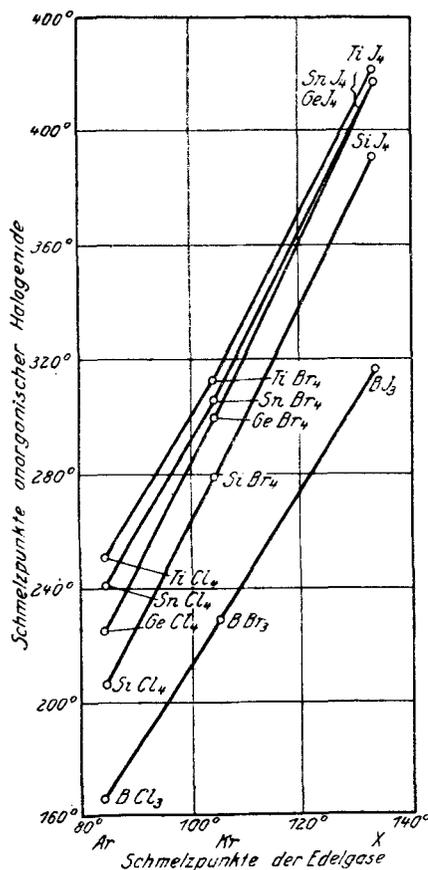
324. Heinrich Carlsohn: Die Edelgasnatur der Pseudo- und Nicht-Elektrolyte als Grundlage für die Berechnung ihrer Schmelz- und Siedepunkte.

(Eingegangen am 22. Juni 1925.)

Obwohl während der Abfassung dieser Arbeit die Abhandlung von F. Paneth und E. Rabinowitsch¹⁾ erschienen ist, glaube ich aus den in der vorangehenden Arbeit angegebenen Gründen meine Resultate veröffentlichen zu sollen. Denn obgleich der Grundgedanke dieser Arbeit der gleiche

ist wie der der Arbeit von Paneth und Rabinowitsch, den edelgas-ähnlichen Bau von Nicht-Elektrolyten nachzuweisen, so sind doch die Schlüsse, die Paneth und Rabinowitsch aus ihren Kurventafeln ziehen, deshalb in einigen Fällen nicht ganz richtig, weil durch ungünstige Wahl der Koordinaten Unstimmigkeiten auftreten, die nach der vorliegenden Arbeit wegfallen. Paneth und Rabinowitsch tragen beim Vergleich der Schmelz- und Siedepunkte der Verbindungen mit denen der Edelgase auf der Abszisse die Perioden-Nummer auf. Wenn aber, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist, die Schmelz- bzw. Siedepunkte der Edelgase als Abszissen verwendet werden, dann ergibt sich direkte Proportionalität der entsprechenden physikalischen Konstanten. Infolgedessen mußten Paneth und Rabinowitsch aus ihren Untersuchungen folgern, daß der Schmelzpunkt des Jodwasserstoffs zu hoch ist, während er tatsächlich vollständig normal ist. Abgesehen hiervon sind in der vorliegenden Arbeit die organischen Haloidverbindungen ausführlich unter Berücksichtigung der Assoziation behandelt worden. Dagegen hatte es sich zunächst als zweckmäßig erwiesen, die dem Neon und Helium entsprechenden edelgas-ähnlichen Nicht-Elektrolyte, z. B. (FH), (H₂O) u. a. wegen ihrer Assoziation vorläufig nicht in den Rahmen der Untersuchung einzubeziehen.

Tafel I a.



z. B. (FH), (H₂O) u. a. wegen ihrer Assoziation vorläufig nicht in den Rahmen der Untersuchung einzubeziehen.

Nach einer Arbeit von W. Kossel²⁾ verlaufen die Siedepunkte der Halogenide der IV. Gruppe sehr ähnlich denen der Edelgase. W. Kossel,

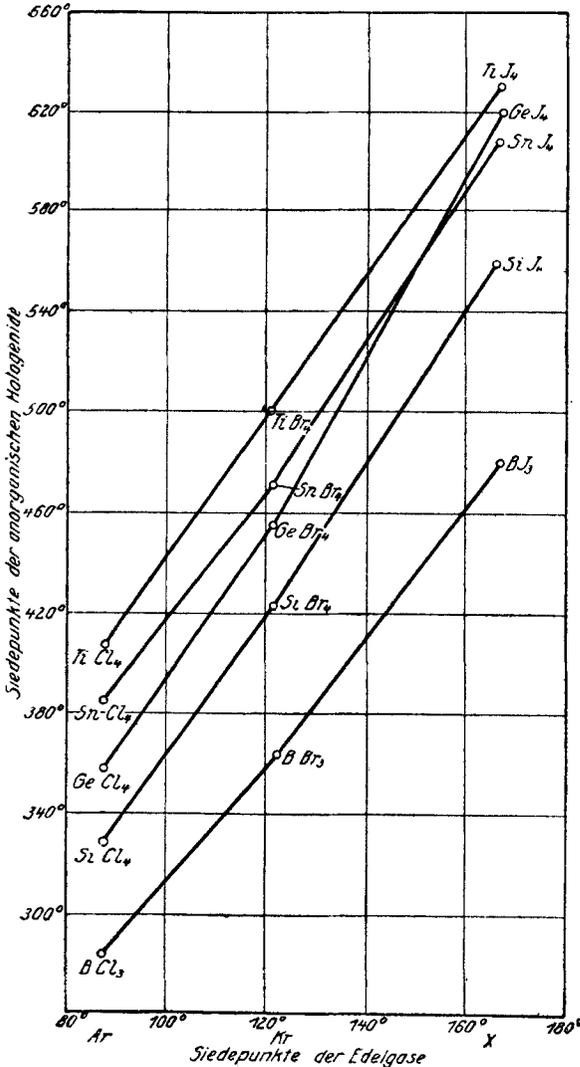
¹⁾ B. 58, 1138 [1925].

²⁾ Zeitschr. f. Physik 1, 395 [1920].

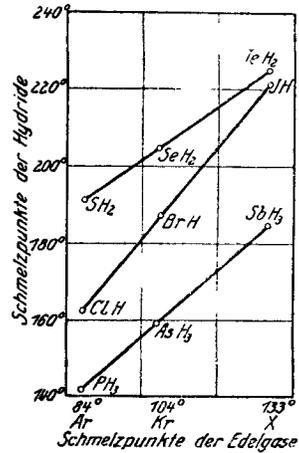
Langmuir und namentlich C. A. Knorr schließen deshalb auf den edelgas-ähnlichen Bau dieser Verbindungen.

Im Folgenden wird nun gezeigt, daß unter Berücksichtigung der Assoziation tatsächlich und in weitgehendem Masse exakte Siedepunkt- und auch Schmelzpunkts-Beziehungen zwischen Edelgasen und Nicht-Elektrolyten bestehen, auf Grund derer der Bau der letzteren als edelgas-ähnlich angesehen werden muß. Die beiden Gesetze lauten:

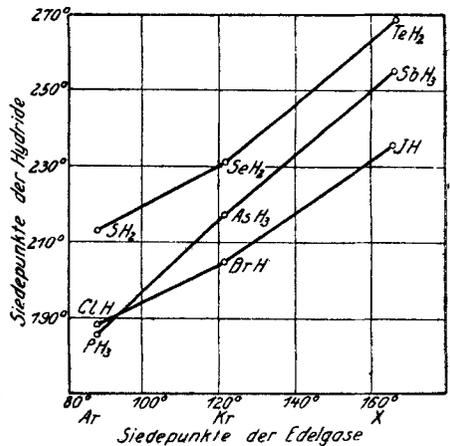
Tafel I b.



Tafel II a.



Tafel II b.

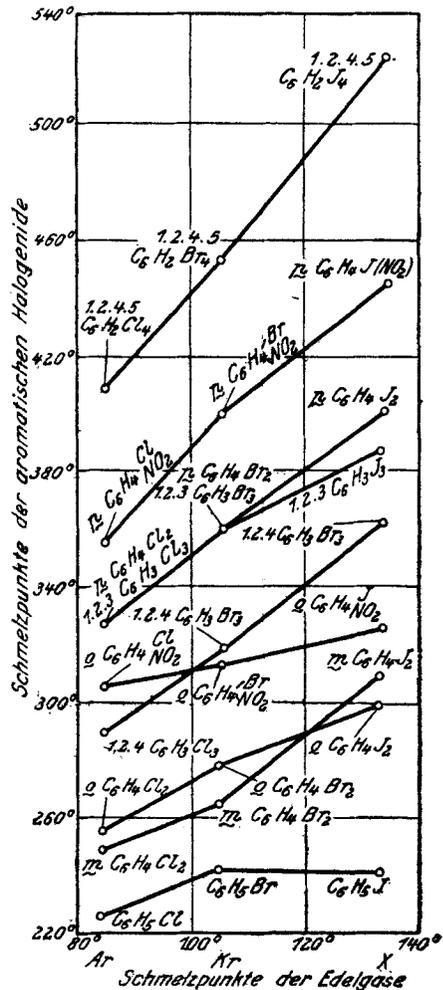
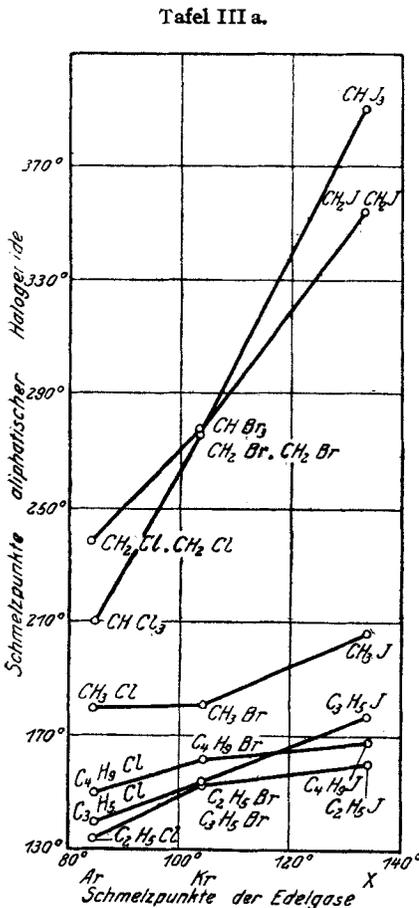


1. Die Schmelzpunkte von nichtassoziierten Pseudo- und Nicht-Elektrolyten sind direkt proportional den Schmelzpunkten der ihnen entsprechenden Edelgase.

2. Die Siedepunkte von nicht-assoziierten Pseudo- und Nicht-Elektrolyten sind direkt proportional den Siedepunkten der ihnen entsprechenden Edelgase.

Darnach besteht also ein Nicht-Elektrolyt und ein Pseudo-Elektrolyt (wie HCl) nicht aus mehreren edelgas-ähnlichen Ionen, sondern das ganze Molekül stellt ein edelgas-ähnliches Gebilde dar. Damit werden die Ansichten der oben zitierten Autoren in überraschender Weise bestätigt. Nach den Ausführungen von Knorr sollen in homöopolaren Verbindungen die Valenz-Elektronen um beide Kerne, d. h. den positiven und negativen,

Tafel IV a.



kreisen, so daß das Molekül nach außen hin als eine Art Edelgas erscheint. Wenn auch über den inneren Bau eines solchen „Edelgases“ zur Zeit noch nichts Sicheres gesagt werden kann, so wird zumindest infolge der vollkomme-

Zustande nicht. Wie im Folgenden ausgeführt wird, verhalten sich hierbei organische Verbindungen anders als anorganische³⁾.

Metall- und Metalloidalhalogenide.

(Hierzu Tafel Ia und Ib.)

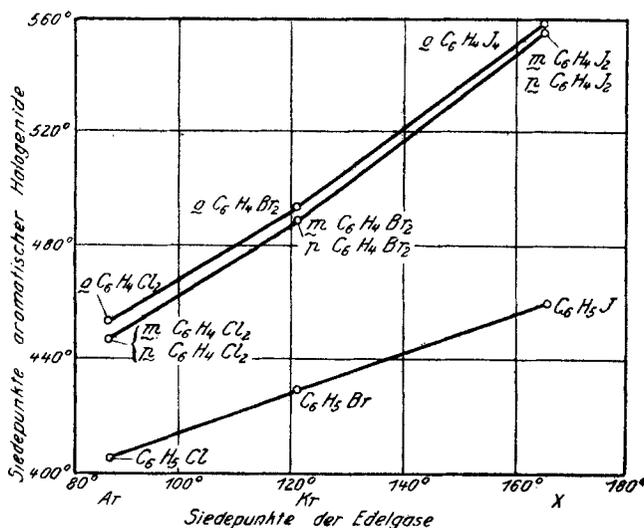
Das Schmelzpunktgesetz stimmt für die Halogenide des Bors sehr gut, für die von Silicium, Titan, Germanium, Zinn gut; das Siedepunktgesetz gilt für die Halogenide von Silicium, Titan, Zinn sehr gut, für die des Bors und Germaniums gut. Die Salze sind somit weder im festen noch im geschmolzenen Zustande merklich assoziiert.

Die Wasserstoffverbindungen der Metalloide.

(Hierzu Tafel IIa und IIb.)

Das Schmelzpunktgesetz gilt für HCl, HBr, HJ — H_2S , H_2Se , H_2Te , — H_3P , H_3As , H_3Sb vollkommen (Tafel IIa). Die Verbindungen sind somit im festen Zustande weder heteropolar noch chemisch assoziiert. Auf Grund geringer Abweichungen vom Siedepunktgesetz (Tafel IIb) sind aber diese Verbindungen im flüssigen Zustande chemisch etwas assoziiert.

Tafel IV b.



Die Halogenide der aliphatischen Reihe.

(Hierzu Tafel IIIa und IIIb.)

Die Anwendung beider Gesetze auf diese Verbindungen hat ergeben, daß von den gesättigten Haloidverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ die niederen Glieder, die Methyl-, Äthyl- und Propylhaloide, im festen Zustande ziemlich stark chemisch assoziiert sind und erst von den Butylderivaten an normal werden. Im geschmolzenen Zustande dagegen sind sämtliche Verbindungen nicht chemisch assoziiert.

³⁾ Eine Erklärung für das verschiedenartige Verhalten von Verbindungen in bezug auf Assoziation bleibt einer besonderen Arbeit vorbehalten.

Dihalogenverbindungen sind im festen Zustand kaum und im geschmolzenen Zustande nicht assoziiert.

Chloroform, Bromoform und Jodoform sind im festen Zustand sehr wenig assoziiert. Das gleiche gilt für die geschmolzenen Säurehalogenide.

Ebenso sind Isoalkylhaloide im geschmolzenen Zustande nicht chemisch assoziiert.

Ungesättigte Verbindungen wie die Allylhalogenide sind weder im festen noch im geschmolzenen Zustande chemisch assoziiert.

Die Halogenide der aromatischen Reihe.
(Hierzu Tafel IV a und IV b.)

Die Monohalogen-benzole sind im festen Zustand stark, im geschmolzenen Zustande nicht assoziiert. Von den Dihalogen-benzolen sind *o*- und *m*-Verbindungen im festen Zustand stark, die *p*-Verbindungen nur wenig assoziiert. Im geschmolzenen Zustande sind sie sämtlich fast nicht chemisch assoziiert.

1.2.4-Trihalogen-benzole und 1.2.4.5-Tetrahalogen-benzole sind im festen Zustande sehr wenig, 1.2.3-Trihalogen-benzole etwas assoziiert.

o-Halogen-nitro-benzole sind im festen Zustande nicht, *p*-Halogen-nitro-benzole etwas „chemisch“ assoziiert.

Die Edelgas-Natur aller dieser Verbindungen, sowohl anorganischer Pseudo-Elektrolyte als auch organischer Nicht-Elektrolyte, ist somit bewiesen. Eigentümlicherweise sind aber die anorganischen Pseudo-Elektrolyte nur im festen, die organischen Nicht-Elektrolyte nur im geschmolzenen Zustande nicht chemisch assoziiert. Die beiden Gesetze stellen somit eine quantitative Beziehung zwischen Konstitution, Schmelzpunkt, Siedepunkt und Assoziation einer Verbindung dar.

Zum Schluß möge noch einiges über die Beziehungen dieser Gesetze zu den starken Elektrolyten, den heteropolaren Verbindungen und über autokomplexe Halogenide hinzugefügt werden. Die Schmelz- und Siedepunkte der heteropolaren Alkalihalogenide sind nahezu, aber nicht genau umgekehrt proportional den Schmelz- und Siedepunkten der Edelgase, wie es Kossel schon für die Siedepunkte angegeben hat. Die beiden Gesetze sind somit nicht erfüllt. Aber auch bei vielen Schwermetallsalzen treten bedeutende Abweichungen auf, vor allem im Siedepunkt. Das bedeutet also, daß die Schwermetallhaloide im geschmolzenen Zustande stark assoziiert sind.

Zusammenfassung: Auf Grund von Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Beziehungen wird nachgewiesen, daß die Halogenide der IV. Gruppe, die Wasserstoffverbindungen der Metalloide und die organischen Haloidverbindungen edelgas-ähnlich gebaute Nicht-Elektrolyte sind, von denen die anorganischen Derivate im festen Zustand, die organischen im geschmolzenen Zustande nicht oder kaum assoziiert sind.
