

**443. Fritz Paneth und Eugen Rabinowitsch:
Über die Gruppe der flüchtigen Hydride (Nachtrag).**

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

(Eingegangen am 13. Oktober 1925.)

Im Heft 8 dieser „Berichte“ haben die HHrn. A. Hantzsch und H. Carlsohn zwei Arbeiten veröffentlicht¹⁾, welche sich — wie die Autoren hervorheben — in den Resultaten vielfach mit den von uns früher mitgeteilten Ergebnissen²⁾ decken; als Unterschied betonen sie, daß „einige Resultate doch etwas anders und einfacher zu deuten sind“, als dies von uns „infolge ungünstiger Wahl der Koordinaten“ geschehen ist. Obwohl uns die weitgehende Übereinstimmung wichtiger scheint als dieser Unterschied — es handelt sich, soviel wir sehen, nicht um mehrere Fälle, sondern einzig um den Schmelzpunkt des Jodwasserstoffs —, so glauben wir doch zu der Kritik, daß unsere Koordinaten ungünstig gewählt seien, einige prinzipielle Bemerkungen machen zu sollen, da die Autoren diesen Punkt für wichtig genug halten, um ihn in der Einleitung zu beiden Arbeiten als Motiv ihrer Publikation anzuführen.

1. Es ist günstig, bei graphischen Darstellungen als unabhängige Variable eine Größe zu wählen, deren numerische Werte möglichst einwandfrei feststehen. Dieser Forderung kommen die von uns gewählten ganzzahligen Perioden-Nummern in viel höherem Maße nach als die Schmelzpunkte der Edelgase, welche die HHrn. Hantzsch und Carlsohn als Abszissen angewandt haben; denn die Schmelzpunkte namentlich der höheren Edelgase (Krypton und Xenon) müssen noch als recht unsicher gelten.

2. Man wird als unabhängige Variable am liebsten eine Größe wählen, von der die untersuchte Größe im physikalischen Sinn direkt abhängt, und mit der sie nicht nur in einem mittelbaren Funktionalzusammenhang steht. Nun besagen Regelmäßigkeiten, die sich z. B. in den Schmelzpunkten der Hydrid-Reihe $\text{ClH} - \text{JH}$ oder der Edelgas-Reihe $\text{Ar} - \text{Xe}$ finden, daß beim Fortschreiten innerhalb der betreffenden Vertikalgruppe des natürlichen Systems die Schmelzpunkte gesetzmäßig von Periode zu Periode zunehmen. Die physikalische Änderung, die zugrunde liegt, ist in beiden Fällen der Übergang von einer Periode zur nächsten, und eine Darstellung, die die Perioden-Nummern als Abszissen wählt, wird diesem Sachverhalt darum sehr gut gerecht. Wenn man dagegen, wie die HHrn. Hantzsch und Carlsohn, die Hydrid-Schmelzpunkte als Funktion der Edelgas-Schmelzpunkte aufträgt, so beruht die hier in Erscheinung tretende Gesetzmäßigkeit nicht auf einer physikalischen Abhängigkeit der einen Größe von der anderen, sondern darauf, daß beide in ähnlicher Weise von einer fundamentalen bestimmt werden. Die Perioden-Nummer steht dieser fundamentalen physikalischen Größe jedenfalls nahe, wenn auch ihre eigentliche atomtheoretische Deutung — etwa Haupt-Quantenzahl der äußeren Elektronenschale — dabei noch offen gelassen wird.

3. Dem eben Gesagten entspricht es, daß man gesetzmäßige Beziehungen nicht nur dann bekommt, wenn man die Edelgase als Abszissen wählt, sondern

¹⁾ A. Hantzsch und H. Carlsohn, B. 58, 1741 [1925]; H. Carlsohn, ebenda 1747.

²⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 58, 1138 [1925].

auch mit jeder anderen Stoffklasse, die eine ähnliche Abhängigkeit von der Perioden-Nummer zeigt³⁾. Ja, es gelingt sogar unschwer, auf diese Weise Kurven zu erhalten, die sich geraden Linien besser anschmiegen, als die Kurven, die man bei der Verwendung der Perioden-Nummern als Abszissen erhält. Doch scheint uns eine erreichte Geradlinigkeit durchaus nicht immer ein Vorteil einer graphischen Darstellung zu sein, und gerade die Abweichungen von der Geradlinigkeit, die sich bei der Verwendung der Perioden-Nummern als Abszissen ergeben, sind oft sehr lehrreich, weil sie auf ein atomtheoretisches Problem hinweisen. Man beachte etwa den Knickpunkt in der Siedepunkt-Kurve, den sowohl die Edelgase wie die Tetrahydride bei der dritten Periode zeigen⁴⁾, und der natürlich — zugunsten einer besseren Geradlinigkeit — verschwindet, wenn man die Darstellungsweise der HHrn. Hantzsch und Carlsohn wählt.

4. Zu dem Beispiel, in dem die HHrn. Hantzsch und Carlsohn den Beweis der Überlegenheit ihrer Koordinatenwahl sehen, sei Folgendes bemerkt. Die von uns aufgestellte Gesetzmäßigkeit lautet⁵⁾: Die Kurven der Schmelz- und Siedepunkte der Hydride und verwandten Verbindungen verlaufen den entsprechenden Kurven der Edelgase parallel; oder mathematisch ausgedrückt: $y = x + b$, wobei y den Schmelz- bzw. Siedepunkt der Verbindung, x des Edelgases bezeichnet und b eine für die betreffende Verbindungsklasse charakteristische Konstante ist. Die Gesetzmäßigkeit der HHrn. Hantzsch und Carlsohn lautet: Die Schmelz- und Siedepunkte der betreffenden Verbindungen hängen linear ab von denen der Edelgase⁶⁾; oder mathematisch formuliert: $y = ax + b$. Unsere Regel ist also strenger, da sie die Spezialannahme enthält $a = 1$ ⁷⁾. Und da wir sie bei einer großen Anzahl von Siedepunkten — welche genauer bekannt sind als die Schmelzpunkte — gut bestätigt gefunden haben, und die Schmelzpunkte vieler Verbindungen, namentlich der Hydride, sich auch annähernd einfügen, haben wir das Recht zu sagen, daß der Schmelzpunkt des Jodwasserstoffs eine Ausnahme bildet. Dies kann man übrigens auch in der Darstellungsweise der HHrn. Hantzsch und Carlsohn aus den Tafeln IIa und IIb (S. 1748) ersehen. In diesen Tafeln verlaufen — unserer Annahme $a = 1$ entsprechend — die meisten Geraden einander parallel unter rund 45° zur Abszissen-Achse; die Gerade der Halogenwasserstoffe aber bildet eine deutliche Ausnahme, da ihre Lage so viel steiler ist, daß sie die darüberliegende Kurve beim Jodwasserstoff beinahe erreicht (nach neueren Messungen sogar schneidet). Daß sich die Kurve einer Geraden besser anschließt als bei uns, hat jene Gründe und jenen sehr bedingten Wert, den wir oben

³⁾ So stellt z. B. W. Biltz (Z. a. Ch. **115**, 241 [1921]) die Molekularvolumina der Halogene und der Halogenwasserstoffe als Funktion der Molekularvolumina der Kaliumhalogenide dar.

⁴⁾ B. **58**, 1147 Fig. 3 [1925].

⁵⁾ loc. cit., S. 1146, Regel I und 2, und S. 1159, Punkt d).

⁶⁾ loc. cit., S. 1748. — Der von den Autoren verwendete Ausdruck „direkte Proportionalität“ ist nicht ganz korrekt.

⁷⁾ Diese Annahme haben wir für jene Reihen gemacht, in denen das Zentralatom in einer Vertikalgruppe des natürlichen Systems variiert, z. B. die Reihe SiCl_4 — PbCl_4 ; für die Reihen, in denen die äußeren Atome variieren, z. B. die Reihe SiH_4 — SiJ_4 (Fig. 8 auf S. 1160 unserer Arbeit oder Tafel Ib auf S. 1748 der Arbeit von Carlsohn) ist $a = 2.75$ (s. unsere Arbeit, S. 1150 unten und Punkt e auf S. 1159).

unter 3 auseinandergesetzt haben. (Auch zu der Schmelzpunkts-Bestimmung des Xenons haben wir auf Grund unserer Kurven ein Fragezeichen gemacht, s. S. 1154.) Sogar nach ihrer eigenen Darstellungsweise können also die Hrn Hantzsch und Carlsohn die Schmelzpunkte der Halogenwasserstoffe nur dann als „vollständig normal“ bezeichnen, wenn sie die verschiedene Neigung der Geraden in ihren Tafeln nicht berücksichtigen.

Als Ergänzung zu dem Inhalt unserer Publikation⁸⁾ möchten wir noch auf eine Merkwürdigkeit in den Siedepunkten der Tetrahalogenide hinweisen, die sich unmittelbar aus den Figuren 3 und 8 unserer Arbeit entnehmen läßt. Der Abstand der Kurve der Tetrachloride von der der Edelgase (Fig. 3) beträgt etwa 240° , also soviel wie der Siedepunkt des Chlors. Analoges gilt, wie aus der Regelmäßigkeit der Fig. 8 folgt, auch für die Siedepunkte der Tetrabromide und Tetrajode. Wir erhalten demnach die unerwartet einfache additive Beziehung: Der Siedepunkt eines Halogenids der Silicium-Gruppe ist in erster Annäherung gleich dem Siedepunkt des die Periode abschließenden Edelgases, vermehrt um den Siedepunkt des betreffenden freien Halogens. Die stärkste Abweichung von dieser Regel übertrifft nicht 5%.

444. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher: Über isomere Hydrogele der Tonerde. (VII. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele¹⁾.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Für die Analyse der Hydroxyde von Aluminium, Zinn, Silicium und anderen Elementen sind kolloidchemische Methoden unzulänglich, weil diese Stoffe sehr leicht chemischen Veränderungen unterliegen. Je nach den Bildungsweisen entstehen zahlreiche Hydroxyde von verschiedener Zusammensetzung, und die unter den gelindesten Bedingungen entstehenden sind am wenigsten beständig. Ihre Unbeständigkeit und die Schwierigkeit, einheitliche Stoffe zu isolieren, konnten zu der Anschauung führen, daß die Hydrogele der Tonerde und andere keine bestimmten Hydroxylverbindungen seien.

Wenn Aluminiumhydroxyd nach dem Vorbild (Mitt. VI.) der einfachsten Zinnsäure dargestellt und sehr rasch isoliert wird, so daß die Fällung und das häufige Auswaschen zur Entfernung von Sulfat-Ion in $2-2\frac{1}{2}$ Stdn. beendet ist, so ergibt die Analyse des aceton-getrockneten Präparates die Formel $\text{Al}(\text{OH})_3$. Dieses Hydrogel (α) zeichnet sich durch Leichtveränderlichkeit aus. In einigen Stunden oder in einem Tag verwandelt es sich in eine

⁸⁾ Wir benützen die Gelegenheit, um zwei Druckfehler, die wir nachträglich in unserer Arbeit bemerkt haben, zu korrigieren. S. 1150, Zeile 5 v. o. muß es heißen: BiH_3 , statt: BiH_5 . In Fig. 6 auf S. 1153 gehört der Punkt für NH_3 auf 5.6 statt auf 6.1 (der Wert in der Tabelle S. 1152 ist richtig). Schließlich möchten wir als Ergänzung zu unseren Literaturangaben noch erwähnen, daß ähnliche Gedanken, wie sie der auf S. 1161 erwähnte Verschiebungssatz von Grimm bringt, schon im Jahre 1921 von W. Hüchel in einer Arbeit, Z. El. Ch. 27, 305 [1921], ausgesprochen worden sind.

¹⁾ Frühere Mitteilungen I.: B. 56, 149 [1923]; II.: B. 56, 1117 [1923]; III.: B. 57, 58 [1924]; IV.: B. 57, 63 [1924]; V.: B. 57, 1082 [1924]; VI.: B. 57, 1491 [1924].