

stehen, deren Isolierung aus dem Gemisch der verschiedenen organischen Verbindungen nicht gelang.

Versuch II: 2.5 g Mannit wurden in 56 ccm 10-proz. Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung gelöst und zur Lösung überschüssiges Kupferhydroxyd gefügt. Das Gemisch wurde nunmehr 24 Stdn. bei Zimmertemperatur mit Sauerstoff geschüttelt und nahm dabei 0.1570 g Sauerstoff auf. Hierbei entstand gleichfalls weder Kohlensäure noch Oxalsäure, sondern als faßbares Reaktionsprodukt nur Ameisensäure, und zwar in einer Menge, die 0.0450 g Calciumformiat entsprach.

Es wurden ferner noch einige Versuche über die Oxydation von Glykokoll-Kupfer in wäßriger, mit Tetraäthylammoniumhydroxyd versetzter Lösung durch Luft-Sauerstoff ausgeführt, von denen die folgenden beiden hier mitgeteilt seien.

Versuch III. 0.5 g Glykokoll wurden in 8 ccm Wasser gelöst und zur Lösung 10 ccm einer 10-proz., von Kohlensäure befreiten Tetraäthylammoniumhydroxyd-Lösung und außerdem 0.3 g Kupferhydroxyd gefügt. Als diese Flüssigkeit 7 Stdn. bei 30° mit Sauerstoff geschüttelt wurde, gelangten 33.5 ccm desselben zur Absorption. Die Lösung wurde darauf mit Barytwasser versetzt, wobei ein kupfer-haltiges Bariumcarbonat gefällt wurde, dessen Gehalt an Kohlendioxyd zu 0.044 g festgestellt wurde. Aus dem Filtrat vom Bariumcarbonat wurde darauf zunächst das während des Versuchs entstandene Ammoniak abdestilliert, die Lösung dann mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum destilliert, wobei Ameisensäure überging. Aus dem sauren Destillat wurden 0.0543 g Calciumformiat gewonnen. Die Menge des abdestillierten Ammoniaks wurde nach der Formaldehyd-Titrationsmethode ermittelt und ergab sich zu 0.0154 g.

Versuch IV: Die angewendeten Mengen Glykokoll, Ammoniumbase und Kupferhydroxyd waren die gleichen wie im vorigen Versuch, desgleichen die Versuchstemperatur. Die Lösung wurde dieses Mal 6 Stdn. mit Sauerstoff geschüttelt und nahm 0.0636 g des letzteren auf. Als Oxydationsprodukte waren entstanden: 0.0340 g CO₂, 0.0233 g H₂CO₃ und 0.0117 g NH₃.

500. Eugen Rabinowitsch: Über die Additivität der Molekularvolumina flüchtiger anorganischer Verbindungen.

(Eingegangen am 17. Oktober 1925.)

Es ist gezeigt worden¹⁾, daß die Schmelz- und Siedepunkte einer Reihe flüchtiger anorganischer Verbindungen gewissen Gesetzmäßigkeiten unterworfen sind, welche die Änderung dieser Konstanten in horizontalen und vertikalen Reihen des Periodischen Systems betreffen; zu solchen Verbindungen gehören z. B. die Hydride, Halogenide und Alkylide der unmittelbar vor den Edelgasen stehenden Elemente. Auf Grund solcher Gesetzmäßigkeiten gelingt es in einigen Fällen, diese Konstanten theoretisch zu berechnen, wie folgendes Beispiel zeigt.

Der Siedepunkt des Siliciumtetrachlorids soll gleich sein der Summe der Siedepunkte des Argons und des Chlors²⁾. Der Siedepunkt eines Halogens ist aber seinerseits gleich 2.75 mal dem Siedepunkt des entsprechenden Edelgases³⁾, welches in diesem Falle wieder Argon ist. Wir erhalten also:

$$\text{Sdp. des SiCl}_4 = 3.75 \times \text{Sdp. des Argons} = 3.75 \times 87.4 = 328 \text{ abs.}$$

Die direkte Messung ergab 329.8 abs.; die Übereinstimmung ist also in diesem Falle sehr gut.

¹⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 58, 1138 [1925]; A. v. Grosse, *ibid.*, S. 1342; A. Ifantzsch und H. Carlsohn, *ibid.*, S. 1741; H. Carlsohn, *ibid.*, S. 1747.

²⁾ F. Paneth und E. Rabinowitsch, B. 58, 2446 [1925].

³⁾ B. 58, 1150 unten [1925], sowie S. 1177, Anm. 32.

Für die übrigen 8 Tetrahalogenide erhält man auf analogem Wege die in folgender kleinen Tabelle zusammengestellten Werte:

Tabelle 1. Siedepunkte der Tetrahalogenide.

	Cl		Br		J	
	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.
Si	328	330	421	424	544	563
Ge	362	360	455	459	578	?
Sn	406	386	500	474	623	613

Bei den schweren Verbindungen ist die Übereinstimmung schlechter als bei leichten, doch übersteigt der Fehler nirgends 5%.

In den meisten Fällen ist aber die Berechnung viel komplizierter. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nämlich keine additiven Größen, sondern hängen noch von der Form des Moleküls ab, was am deutlichsten in dem Anwachsen der Konstanten in den horizontalen Reihen wie z. B. $\text{SiH}_4 - \text{PH}_3 - \text{SH}_2$ zum Ausdruck kommt⁴⁾. Nur selten läßt sich dieser Einfluß der Molekülform einfach ausdrücken — wie im obigen Beispiel, beim Übergang von einatomigen Edelgasen zu den zweiatomigen Halogenen, durch bloße Multiplikation mit 2,75. Bei einigermaßen komplizierten Verbindungen wird er unübersichtlich, und darum gehören in der organischen Chemie die Schmelz- und Siedepunkte keinesfalls zu den additiv berechenbaren Eigenschaften.

Demgegenüber sind das Molekularvolumen und die damit zusammenhängenden Größen, wie Brechungsindex usw., im organischen Gebiete als additive Eigenschaften bekannt, welche nur in zweiter Reihe von der Struktur des Moleküls beeinflußt werden. Wir versuchen nun, auch die anorganischen Verbindungen auf eine ähnliche Gesetzmäßigkeit zu prüfen. Wir nehmen zu diesem Zweck die Molekularvolumina beim Siedepunkt, da die Dichten die einzigen in Betracht kommenden Konstanten sind, welche für eine große Anzahl flüchtiger anorganischer Verbindungen bekannt sind. Leider beziehen sich die meisten Dichtemessungen nicht auf übereinstimmende Temperaturen, z. B. auf den Siedepunkt, so daß zu ihrer Vergleichung meist eine mehr oder weniger weitgehende Extrapolation notwendig wird. Diese kann natürlich nur angenähert richtige Werte liefern. In der Tabelle 5 sind diejenigen Werte, welche mittels einer solchen Extrapolation über ein ziemlich großes Temperaturgebiet hinaus gewonnen worden sind, eingeklammert. Zur Extrapolation wurde meist ein mittlerer Ausdehnungskoeffizient von 0,001 benutzt, ein Wert, um den die experimentell bestimmten Ausdehnungskoeffizienten dieser Verbindungsklasse schwanken.

Um die „theoretischen“ Molekularvolumina zu ermitteln, stehen einige Wege offen. Von den Atomvolumina der Elemente in freiem Zustande auszugehen, erscheint aussichtslos. Erstens sind sie für die meisten in Betracht kommenden Elemente bei der von uns zum Vergleich gewählten Temperatur — dem Siedepunkt — unbekannt, und zweitens erscheint es vom Standpunkt der jetzigen Valenzlehre sicher, daß die Atome bei der Molekülbildung ihre äußere Elektronenschale, deren Zustand das Atom-

⁴⁾ B. 58, 1138, 1149, Fig. 5 [1925].

volumen bestimmt, weitgehend verändern. Wenn wir annehmen, daß diese Veränderung in der Verwirklichung der nächstliegenden Edelgas-Konfiguration besteht, so können wir versuchen, die Molekularvolumina der Verbindungen aus den Atomvolumina der Edelgase zu berechnen. Außer diesem rein theoretischen Wege können wir auch einen mehr empirischen wählen, und die von Kopp und seinen Nachfolgern durch Probieren gewonnenen Atomvolumina, welche die verschiedenen Elemente in organischen Verbindungen besitzen, zu verwerthen versuchen. Wir stellen diese Werte in folgender Tabelle zusammen:

Tabelle 2. Atomvolumina der Elemente in organischen Verbindungen.

			H 5.5 (K) ca. 7—8 (H) 5.225 (L)
C 11 (K) 10.45 (L)	N 7 (N''') (L) unbestimmt (H)	O 7.8 (Hydroxyl) (K) 12.2 (Carbonyl) 10.50 (L)	F 7.8 (H)
Si —	P 19.3 (P ^V) (L) 25.9 (P ^{III}) (L) 21.9 (M) 26 (Th)	S 22.6 (K) 23.5 (L)	Cl 22.8 (K) 20.8 (H) 22.8 (L)
Ge —	As —	Se —	Br 27.8 (K) 26.7 (H) 29.9 und 27.5 (L)
Sn —	Sb —	Te —	J 37.5 (K) 36.8 (H) 39.6 (L)

Die hinter den Zahlen in Klammern stehenden Buchstaben bedeuten: K: Kopp, H: Horstmann, L: Lossen, M: Masson, Th: Thorpe.

Mit Hilfe dieser Zahlenwerte ist es gelungen, die Molekularvolumina vieler organischen Verbindungen annähernd richtig zu berechnen. Wir stellen aber fest, daß für nur 5 Elemente einigermaßen sichere Werte vorliegen, nämlich für Wasserstoff, Kohlenstoff, Chlor, Brom und Jod, also für je ein Element der fünf ersten Perioden des Periodischen Systems. Der Wert N = 7 (Lossen) ist aus den Molekularvolumina der Amine, der Wert O = 7.8 (Kopp) aus denen des Wassers und der Alkohole berechnet worden; dies alles sind aber assoziierte Verbindungen, und es ist bekannt⁵⁾, daß Assoziation das Molekularvolumen stark erniedrigt. Diese Werte können wir also nicht verwenden. Für Sauerstoff bleiben dann die Werte 12.2 (Kopp) und 10.50 (Lossen) übrig. Das Wesentliche ist für uns, daß nach der ursprünglichen Annahme Kopp's sowie dem ausdrücklich betonten Ergebnis der Untersuchung Lossens die Atomvolumina des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in organischen Verbindungen einander gleich sind. Der Wert F = 7.8 ist von Horstmann durch Vergleich der Molekularvolumina

⁵⁾ s. z. B. H. Kaufmann, *Physikalische Eigenschaften und chemische Konstitution*, Stuttgart 1920, S. 27.

des Arsenfluorids und der Arsenalkyle gewonnen und nicht weiter geprüft worden, so daß auch ihm keine besondere Bedeutung beizulegen ist. Auch die für Phosphor und Schwefel angegebenen Werte sind nur an wenigen Verbindungen geprüft. Wir nehmen für diese beiden Elemente den Mittelwert aus Angaben verschiedener Forscher und stellen fest, daß er mit dem für Chlor von Kopp und Lossen übereinstimmend angegebenen Wert 22.8 praktisch zusammenfällt. Auch die von Kopp und Lossen für andere Halogene berechneten Werte stimmen untereinander einigermaßen gut überein. Wir nehmen für sie die abgerundeten Werte 23, 28 und 37.5 an. Auf

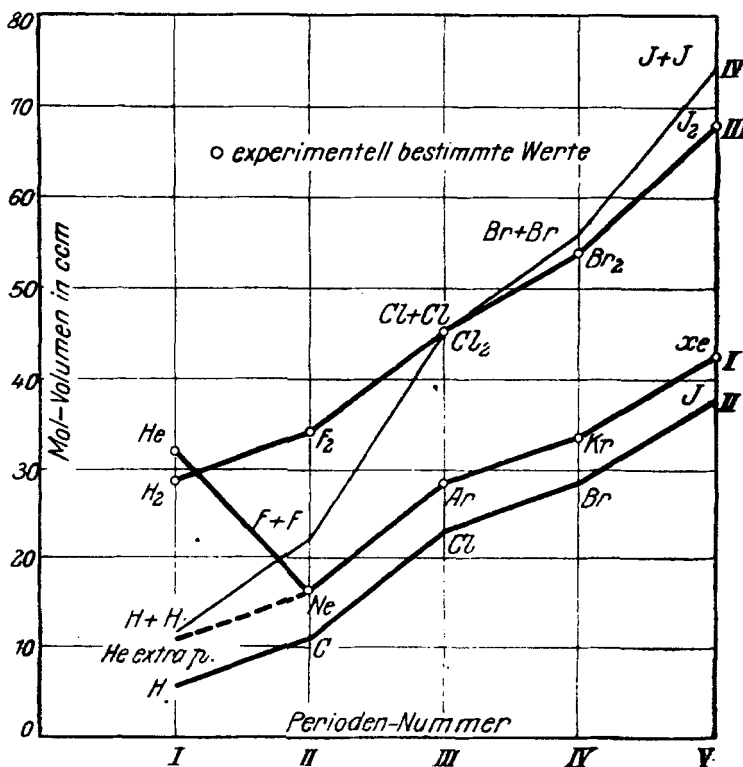


Fig. 1. Atom- und Molekular-Volumina der Edelgase und der Halogene.

- Kurve I: Atomvolumina der Edelgase.
 „ II: Atomvolumina nach Kopp.
 „ III: Molekularvolumina der Halogene (beobachtet).
 „ IV: Molekularvolumina der Halogene (berechnet).

Grund der oben hervorgehobenen Beziehungen: $C = O$ und $P = S = Cl$ können wir vermuten, daß die Atomvolumina aller Elemente einer und derselben Periode — wenigstens soweit sie unmittelbar vor einem Edelgas stehen — in organischen Verbindungen dieselben sind, und zwar gleich 5.5 in der ersten, 11 in der zweiten, 23 in der dritten und 37.5 in der vierten Periode.

Eine Prüfung dieser Behauptung kann z. B. durch die Berechnung des Volumens der Gruppe NO_2 erfolgen; wir erhalten dafür einfach $3 \times 11 = 33$ ccm, während Lossen auf rein empirischem Wege 32.6 ermittelt hat. Wir

schließen also, daß auch dem Stickstoff in nicht assoziierten Verbindungen das Atomvolumen 11 zugeschrieben werden darf. Allerdings macht uns das Volumen eines anderen, von Lossen berechneten Radikals — des Cyans — sofort auf eine Ausnahme aufmerksam: die von uns ermittelten Werte stimmen nämlich nur für gesättigte Verbindungen. Nach Lossen vermehrt sich in ungesättigten Verbindungen für jedes „fehlende“ H-Atom das Molekularvolumen um 1.5. Indem wir im Cyan die 6 bis zur vollen Sättigung fehlenden H-Atome berücksichtigen, berechnen wir das Volumen von CN zu $11 + 11 + 6 \times 1.5 = 31$, in Übereinstimmung mit dem von Lossen durch Probieren gewonnenen Wert (30). Wir können also sagen, daß, von geringeren Abweichungen abgesehen, die Molekularvolumina der organischen Verbindungen, soweit sie von Kopp und seinen Nachfolgern untersucht worden sind, sich additiv aus den 5 charakteristischen „Perioden-Konstanten“ 5.5, 11, 23, 28 und 37.5 berechnen lassen. Starke Abweichungen treten auf, entweder bei der Assoziation (Verminderung des Molekularvolumens) oder bei ungesättigten Verbindungen (Vergrößerung des Molekularvolumens).

Wir vergleichen nun diese 5 Perioden-Konstanten mit den Atomvolumina der die Periode abschließenden Edelgase (Fig. 1). Der Vergleich zeigt, daß die beiden Zahlenreihen (Kurve I und II) miteinander in einer gesetzmäßigen Beziehung stehen. Nur das Helium fällt vollkommen aus der Reihe heraus, worauf schon einmal hingewiesen wurde⁶⁾; im übrigen aber sind die beiden Kurven in Fig. 1 einander genau parallel, was auch folgende Tabelle beweist:

Tabelle 3.

	Periode				
	1	2	3	4	5
I. Atomvolumina der freien Edelgase	32.8	16.3	28.4	33.6 ⁷⁾	42.6
II. Atomvolumina der Elemente in organischen Verbindungen	5.5	11	23	28	37.5
I minus II	27.3	5.3	5.4	5.6	5.1

Es gilt also einfach: Atomvolumen eines Elements in organischer Verbindung gleich dem Atomvolumen des entsprechenden Edelgases minus 5.5⁸⁾.

Wenn wir also bei der Berechnung der Molekularvolumina organischer Verbindungen statt der empirisch ermittelten Kopp'schen Atomvolumina,

⁶⁾ B. 58, 1138, 1155 [1925].

⁷⁾ Für Krypton ist der Wert genommen, welchen Ramsay und Rudolf, Die Edelgase, Leipzig 1918, S. 260, mitteilen, und welcher auf einer unveröffentlichten Dichtemessung von Gray beruht. Die von Landolt-Börnstein angeführten früheren Dichtemessungen von Ramsay-Travers führen zu einem Molekularvolumen von 34.6; unsere Zusammenstellung spricht dafür, daß der Wert von Gray richtiger ist, wozu auch Ramsay und Rudolf neigen.

⁸⁾ Daß die Halogen-Atomvolumina in organischen Verbindungen lineare Funktionen der Edelgas-Atomvolumina sein müssen, folgt schon aus den linearen Beziehungen, welche nach W. Biltz einerseits zwischen den Molekularvolumina der Edelgase und der Alkalien bzw. der freien Halogene (Z. a. Ch. 117, 84 [1921]), andererseits zwischen denen der Alkalihalogenide und der Halogene in organischer Bindung (Z. a. Ch. 115, 241 [1921]) bestehen.

Tabelle 4.

H = 5.5
 B, C, N, O, F = 11
 Si, P, S, Cl = 23
 Ge, As, Se, Br = 28
 Sn, Sb, Te, J = 37.5.

Tabelle 5. Molekularvolumina flüchtiger anorganischer Verbindungen.

Verbindung	Mol.-Vol.		Verbindung	Mol.-Vol.	
	beob.	ber.		beob.	ber.
Chloride			Jodide		
BCl ₃	82	80	BJ ₃	(137)	123.5
CCl ₄	103.5	103	Hydride		
SiCl ₄	118	115	CH ₄	34.4	33
GeCl ₄	121	120	SiH ₄	(51)	45
SnCl ₄	(131.5)	129.5	GeH ₄	(52.7)	50
PCl ₃	93.7	92	NH ₃	25	27.5
AsCl ₃	(92.4)	97	PH ₃	× 47	39.5
SCl ₂	71	69	SbH ₃	54.5	54
S ₂ Cl ₂	(91)	92	OH ₂	× 18	22
JCl	55	60.5			
Si ₂ Cl ₆	(194)	184			
Bromide			SH ₂	35.4	34
BBr ₃	(103)	95	SeH ₂	38.3	39
SiBr ₄	(142)	135	TeH ₂	48.9	48.5
GeBr ₄	(143)	140	FH	× 20.1	16.5
SnBr ₄	(154)	149.5	ClH	30.8	28.5
PBr ₃	109	107	BrH	37.5	33.5
AsBr ₃	(111)	112	JH	45.7	43
Oxyde			Elemente		
NO	23.7	22	O ₂	× 28.3	22
N ₂ O	36	33	N ₂	× 35.4	22
N ₂ O ₃	53	55	H ₂	× 28.8	11
N ₂ O ₄	63	66	F ₂	× 34.2	22
SO ₂	44	45	Cl ₂	45.2	46
SO ₃	× 44.5	56	Br ₂	54	56
ClO ₂	45	45	J ₂	68.5	75
CO	× 36	22			
CO ₂	(36)	33			
Verschiedene Verbindungen					
NOCl	48.1	45			
SOCl ₂	(77)	80			
SO ₂ Cl ₂	(85)	91			
POCl ₃	(100)	103			
SiHCl ₃	(101)	97.5			
(SiH ₃) ₂ O	(95)	90			

entsprechend der oben angedeuteten theoretischen Vorstellung diejenigen der Edelgase verwendet hätten, so hätten wir stets um 15–25% zu hohe Werte bekommen. Einige Versuchsrechnungen zeigen sofort, daß dasselbe auch

für die flüchtigen anorganischen Verbindungen gilt; auch hier sind die Summen der Edelgas-Volumina größer als die empirisch gefundenen Molekularvolumina der Verbindungen, und auch hier liefert die Summierung der in obiger Tabelle unter II angeführten „Perioden-Konstanten“ in den meisten Fällen annähernd richtige Werte.

In der Tabelle 5 haben wir die Resultate solcher Berechnungen zusammengestellt; die unter „berechnet“ angeführten Zahlen sind einfach mit Hilfe der kleinen Tabelle 4 ermittelt worden.

Die Betrachtung der Tabelle 5 führt zu folgenden Ergebnissen:

1. In erster Annäherung ist eine solche äußerst vereinfachte Volumberechnung für die meisten flüchtigen anorganischen Verbindungen statthaft. Man kann also den Satz aussprechen: Die Atomvolumina aller zu einer und derselben Periode gehörigen Elemente sind in flüchtigen anorganischen Verbindungen in erster Näherung untereinander gleich, und betragen 5.5 ccm in der ersten, 11 ccm in der zweiten, 23 ccm in der dritten, 28 ccm in der vierten und 37.5 ccm in der fünften Periode. Der Gang, den diese charakteristischen Konstanten in ihrer Abhängigkeit von der Perioden-Nummer aufweisen (Fig. 1), ist derselbe, welcher uns aus einer Reihe anderer physikalischer Konstanten der Edelgase und der flüchtigen Verbindungen vertraut ist⁹⁾; von den Atomvolumina der entsprechenden Edelgase unterscheiden sie sich um den konstanten Betrag 5.5 ccm.

2. Die Abweichungen, die bei dieser Art der Berechnung zwischen den berechneten und beobachteten Werten auftreten, sind in der Mehrzahl verhältnismäßig gering und liegen meistens in der Richtung, daß die berechneten Werte zu klein sind; die Genauigkeit, mit welcher die Dichten bekannt sind, macht den Versuch verfrüht, durch Modifikation der einzelnen Werte — etwa durch Einführung individueller Korrekturen für verschiedene Wertigkeitsstufen — einen besseren Anschluß zu erreichen.

3. Eine Reihe von Verbindungen liefert sehr stark von der Theorie abweichende Werte — an diesen Abweichungen läßt sich sehen, daß der Anschluß an die Theorie, den die anderen zeigen, keine Selbstverständlichkeit ist. Diese Werte sind in der Tabelle durch ein \times gekennzeichnet. Wir lassen zunächst den Phosphorwasserstoff beiseite, da wir glauben, daß hier am ehesten ein Meßfehler vorliegt¹⁰⁾. Dann bleiben folgende Verbindungen übrig:

a) OH_2 und SO_3 , denen sich in geringerem Maße noch NH_3 anschließt: Die gemessenen Werte sind viel kleiner als die berechneten. Es liegt nahe, die Ursache in der Assoziation zu suchen.

b) HF: Der gemessene Wert ist größer als der berechnete; auch die übrigen Halogenwasserstoffe zeigen deutlich eine Abweichung im gleichen Sinne. Es ist auffallend, daß HF trotz der starken Assoziation nicht zur Gruppe a gehört¹¹⁾. Es ist aber möglich, daß sich hier zwei Ursachen überlagern, wobei die das Molekularvolumen vergrößernde die Oberhand behält.

⁹⁾ siehe die Figuren 3, 4, 6 und 7 in der Abhandlung: „Über die Gruppe der flüchtigen Hydride“, B. 58, 1138 [1925].

¹⁰⁾ B. 58, 1138 [1925], Anm. auf S. 1153 und 1156.

¹¹⁾ Allerdings ist die Dichte des HF einer Nachprüfung bedürftig; s. B. 58, 1156 [1925].

c) H_2 , N_2 , O_2 , F_2 : Auch bei diesen Doppelmolekülen sind die empirischen Werte viel größer als die theoretischen; dagegen ist die Übereinstimmung bei Cl_2 und Br_2 gut; J_2 scheint eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne aufzuweisen. Für Cl_2 , Br_2 und J_2 hat Biltz¹²⁾ eine lineare Beziehung von den Atomvolumina der Edelgase aufgestellt: $\frac{1}{2} MV_{Hal.} = 0.8015 AV_{Edelgas} + 0.0$. Auch diese Beziehung gilt aber für H_2 und F_2 nicht, wovon man sich leicht überzeugen kann. In Fig. 1 haben wir die beobachteten und die nach unserer Regel berechneten Molekularvolumina der Halogene aufgetragen: Es sieht so aus, als ob die Übereinstimmung der beiden Werte bei Cl_2 und Br_2 gewissermaßen zufällig sei; denn die Figur zeigt eine neue, zunächst unerwartete Gesetzmäßigkeit an, welche auch H_2 und F_2 umfaßt; die Kurve der Halogene (Kurve III) verläuft nämlich in erster Näherung der Edelgas-Kurve (Kurve I) sowie der Kurve der charakteristischen Periodenkonstanten (Kurve II) parallel. Die Bedeutung dieser Gesetzmäßigkeit bleibt zunächst unklar, ebenso die Ursache der „zu hohen“ Molekularvolumina von O_2 und N_2 . Es wäre von Interesse, nach einem Zusammenhang zwischen der Bildungsenergie und der Abweichung von der Additivität der Molekularvolumina zu suchen; dafür fehlen aber noch die notwendigen Unterlagen¹³⁾.

d) CO: Auch das Kohlenoxyd besitzt ein „zu hohes“ Molekularvolumen, wogegen die anderen flüchtigen Oxyde (CO_2 , Stickoxyde) einen ziemlich guten Anschluß an die Theorie zeigen. Nach dem auf S. 2792 Gesagten wird man die Ursache in dem ungesättigten Charakter des Kohlenoxyds suchen, wobei allerdings unerklärt bleibt, warum die ungesättigten Stickoxyde, wie NO, keine — oder eine nicht so starke — Abweichung vom berechneten Werte aufweisen. Es ist vielleicht kein Zufall, daß gerade die am leichtesten flüchtigen Verbindungen (H_2 , F_2 , O_2 , N_2 , CO) starke Abweichung von der Additivität der Molekularvolumina zeigen.

Abschließend kann man sagen, daß die in Tabelle 6 gegebene Zusammenstellung einen Beweis für die molekulartheoretische Einheitlichkeit der ganzen Gruppe der flüchtigen anorganischen Verbindungen liefert und auf die theoretisch nicht uninteressante Ausnahmestellung der Doppelmoleküle H_2 , O_2 , N_2 , F_2 (vielleicht auch Cl_2 und Br_2) sowie einiger Verbindungen hinweist. Des weiteren folgt aus ihr, daß die flüchtigen anorganischen Verbindungen mit den organischen eng verwandt sind¹⁴⁾. Auch der Umstand ist von theoretischem Interesse, daß die charakteristischen Atomvolumina der Elemente um einen konstanten Betrag kleiner sind als die entsprechenden Edelgas-Volumina. Man könnte dies damit in Zusammenhang bringen, daß ja in einer Verbindung, wie z. B. $SiBr_4$, im Vergleich zu ihrem „Edelgas-Prototyp“ $ArKr_4$ 8 Elektronen fehlen oder, anders ausgedrückt, 8 Elektronen je 2 Atomen gemeinsam sind. Man hat dann in der Differenz zwischen dem nach der Formel $ArKr_4$ berechneten und dem tat-

¹²⁾ W. Biltz, Z. a. Ch. **117**, 84 [1921].

¹³⁾ Eine solche Abhängigkeit ist von Richards, Ph. Ch. **40**, 169, 597 [1902], **42**, 129 [1903] (s. auch R. Lorenz und W. Hertz, Z. a. Ch. **117**, 267 [1921]) bei anorganischen Salzen festgestellt worden, wobei allerdings als Atomvolumina diejenigen der freien Elemente benutzt worden sind.

¹⁴⁾ Einen ähnlichen Schluß hat für die flüchtigen Hydride A. v. Grosse, loc. cit., Ann. S. 1345 auf Grund des Zusammenhanges zwischen ihren Molekularvolumina und denen der entsprechenden Alkyle gezogen.

sächlichen Volumen eine „Korrektur auf die fehlenden oder gemeinsamen Elektronen“ zu suchen. Diese Korrektur ist z. B. in allen Hydriden (außer den assoziierten) annähernd konstant gleich 3.5 bis 4 ccm pro „fehlendes“ Elektron.

Wie genau die hier aufgestellte additive Gesetzmäßigkeit die Molekularvolumina der flüchtigen anorganischen Stoffe wiederzugeben vermag, und wie weit sich ihre Gültigkeit erstreckt, kann erst entschieden werden, wenn mehr und genauere Messungen vorliegen. Jedenfalls scheint die Additivität bei einer großen anorganischen Verbindungsreihe ungefähr im selben Grade vorhanden zu sein wie bei den organischen Verbindungen, besonders wenn man unter den letzteren nicht nur die ausschließlich aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff gebauten berücksichtigt.

Vom molekulartheoretischen Standpunkte scheint uns vorläufig diese, wenn auch nur rohe Additivität wesentlicher zu sein als die geringen Abweichungen, welche sich zwar in einigen Fällen (s. z. B. Lossen^{14a}) mit Hilfe quadratischer Zusatzglieder oder ähnlicher Korrekturen fassen lassen, aber nicht weiter zu deuten sind. Wie roh die mit Hilfe der von uns aufgestellten Gesetzmäßigkeit erreichbare Annäherung an die experimentellen Ergebnisse auch sein mag, so gestattet sie doch, die Molekularvolumina von ca. 50 anorganischen Verbindungen aus den Atomvolumina der Edelgase mit Hilfe einer einzigen empirischen Konstante (5.5) zu berechnen. Es ist eine Reihe streng gültiger linearer Beziehungen zwischen den Atomvolumina der Edelgase und derjenigen der Halogene, der Alkalimetalle und deren Salze bekannt¹⁵); diese gelten aber meist nur für je eine Triade (K—Rb—Cs, Cl—Br—J usw.), erfordern also für die Berechnung von 3 Molekularvolumina je 2 empirische Konstanten — mit anderen Worten, sie gestatten, aus 2 bekannten Molekularvolumina ein drittes (bisweilen auch viertes) zu berechnen.

Zum Schluß sei noch Folgendes betont: Bewiesen wird durch die aufgestellte Gesetzmäßigkeit nur die Einheitlichkeit und Zusammengehörigkeit einer Klasse von Verbindungen, sowie die Tatsache, daß die Änderung gewisser Eigenschaften in dieser Verbindungsklasse beim Übergang von einer Periode zur nächsten parallel der Änderung derselben Eigenschaft in der Reihe der Edelgase verläuft. Unmittelbar gegeben ist also die Abhängigkeit von der Perioden-Nummer¹⁶); mit den Atomvolumina der Edelgase ergibt sich eine Parallelität, aber keine Identität. Der Edelgas-Charakter der Atome im Molekülverband oder des Gesamtmoleküls bleibt auch bei der Aufstellung dieser Gesetzmäßigkeit hypothetisch¹⁷).

Ich möchte nicht unterlassen, Hrn. Prof. F. Paneth auch an dieser Stelle für das liebenswürdige Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

^{14a}) W. Lossen, A. **254**, 42, [1889].

¹⁵) W. Biltz, loc. cit., F. A. Henglein, Z. a. Ch. **119**, 165 [1921].

¹⁶) vergl. B. **58**, 2446 [1925].

¹⁷) Den von Carlsohn (loc. lit.) auf Grund ähnlicher Gesetzmäßigkeiten gezogenen Schluß, „die Edelgasnatur der betreffenden Verbindungen sei somit bewiesen“, möchten wir also als verfrüht bezeichnen.