

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 7/10

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

9. Oktober.

Wilhelm Biltz: Raumchemie der festen Stoffe.

[Zusammenfassend. Vortrag, gehalten in d. besonder. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 11. Mai 1935.]

(Eingegangen am 1. Juni 1935.)

Die Raum-Beanspruchung vergleichbarer Massen beliebiger Stoffe im Zustande idealer Gase ist nach dem Gesetze von Boyle und Gay Lussac die gleiche. Die Raum-Beanspruchung flüssiger Stoffe kann nach der Regel von Kopp häufig additiv als Summe von Teilgrößen dargestellt werden, die für die Bestandteile der Stoffe charakteristisch sind. Zur Erörterung stand seit 100 Jahren die Frage nach der Raum-Beanspruchung fester Stoffe. Auch für sie wurde eine Additivität, insbesondere durch Schröder, postuliert, aber eine solche Additivität erschien um so unwahrscheinlicher und das Postulat verlor um so mehr an Überzeugungskraft, je genauer man die Struktur der festen Stoffe, insbesondere der Krystalle, kennenlernte, wie das der Fall war nach den Entdeckungen Röntgens und von Laues. Denn die Raum-Beanspruchung eines Krystalstruktur-Modells mit starren Kugeln erscheint entscheidend beeinflusst durch die Packung der Kugeln und somit keineswegs ohne weiteres durch Summation von Eigenkonstanten der Partner darstellbar.

Im folgenden steht zweierlei zur Erörterung: I) Aus der Erfahrung ist ein Volum-Satz abzuleiten, der bei grundsätzlichem Verzicht auf die Berücksichtigung einer bestimmten geometrischen Ordnung, also eines Struktur-Modelles, das folgende aussagt: Die Raum-Beanspruchung eines festen Stoffes läßt sich angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellen, die in sinngemäßer Beziehung zum Zustande der Einzelpartikel des Stoffes stehen. II) Die Aussagen dieses Näherungs-Satzes sind mit den Erfahrungen der Krystalstruktur-Chemie zu vergleichen¹⁾.

Der Ableitung des Volum-Satzes der festen Stoffe aus der Erfahrung sind einige Bemerkungen vorzuschicken: Erstens gilt es hier, wie bei

¹⁾ Unsere Erfahrungen auf dem Gebiete der Raumchemie habe ich in meinem Buche „Raumchemie der festen Stoffe“, Leipzig bei L. Voß [1934], niedergelegt. Dasselbe findet sich im ersten Hauptabschnitte (Raumchemische Tabellen) das gesamte Versuchsmaterial, in dem zweiten die allgemeine Auswertung und im dritten die spezielle Raumchemie einiger fester Stoffe. In dem vorliegenden Vortrage sind einige Beispiele aus dem Buche ausgewählt, z. T. ergänzt und in einer anderen Disposition dargestellt.

den Gasen und Flüssigkeiten, eine geeignete Vergleichs-Temperatur zu wählen. Als solche kommt der absolute Nullpunkt in Frage. Zweitens dürfen wir nicht erwarten, daß die Molekularvolumina Summen der Atomvolumina sind, denn der Zustand der Partikel in Verbindungen ist meist ein grundsätzlich anderer, als in den Elementen. Nur in Sonderfällen werden sich unsere Inkremente mit den Beträgen der Atomvolumina weitgehend decken. Drittens ist zu beherzigen, daß hier in noch viel höherem Maße als bei Flüssigkeiten und Gasen eine Abstraktion von den Realstoffen zu den Idealstoffen notwendig ist. Schließlich wollen wir uns über die Einteilung der festen Stoffe für unseren Zweck schlüssig werden: Da unser Satz ein Strukturmodell nicht braucht, so sind auch die Gläser einzubeziehen, und wir teilen die zusammengesetzten festen Stoffe somit ein in:

A) Gläser, B) Metall-Legierungen, C) Organische Verbindungen und anorganische Molekül-Aggregate, D) Salzartige Stoffe.

I) Ableitung des Volum-Satzes aus der Erfahrung.

A) Gläser: Man hat Ursache, in Gläsern zwar bestimmte Partikel-Zuordnungen, also eine bestimmte Koordination, anzunehmen; aber es fehlt eine Symmetrie und eine Periodizität der Lagerung der Partikel. Insofern wird man hier am ehesten einen Anschluß an die Koppische Additivitäts-Regel für Flüssigkeiten erwarten. Die Prüfung ergab strenge Additivität, wenn den Glas-Bestandteilen die Raum-Beanspruchung zugeordnet wird, die sie in freiem Zustande besitzen. Ich demonstriere dies im Bilde 1: Ist Additivität der Raum-Beanspruchung vorhanden, so liegen die Volumina der Gläser auf der gradlinigen Verbindung der Volumina der Glas-Bestandteile, wenn man Raum-Beanspruchung und Zusammensetzung zuordnet. Hieraus folgt, daß wir nunmehr für sehr viele Gläser die Raum-Beanspruchung bzw. die Dichten berechnen können, wenn die Zusammensetzung der Gläser gegeben ist (Tabelle 1). Die Frage ist, warum man nicht schon immer in dieser Weise

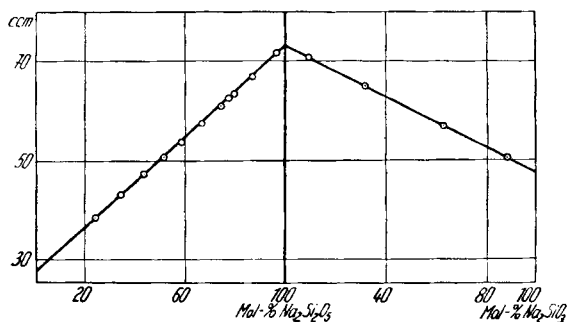


Fig. 1. Molvolumina von Natron-Kiesel-Gläsern. Die linke Hälfte der Figur zeigt das kieselreiche Gebiet zwischen SiO_2 und Natriumdisilicat, die rechte das kieselarme Gebiet zwischen Disilicat und Metasilicat.

die Raum-Beanspruchung von Gläsern berechnet hat. Das Entscheidende ist eine zutreffende koordinative bzw. chemische Zuordnung der Glas-Bestandteile, insbesondere, daß man weiß, wieviel SiO_2 überschüssig vorliegt und wieviel gebunden ist. Wir haben eine Zuordnung gewählt, wie sie durch die Zustands-Diagramme für den kristallisierten Zustand gegeben ist, und sind damit zu dem raumchemischen Erfolg gelangt.

Beispielsweise ergab sich, daß in sauren Kaligläsern die kieselreichste Verbindung $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ist, in sauren Natrongläsern $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, was anderweit, insbesondere von Turner, neuerdings bestätigt wurde.

Tabelle 1. Quaternäre Gläser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten:				Dichte:	
Na ₂ Si ₂ O ₅ :	K ₂ Si ₄ O ₉ :	CaSiO ₃ :	SiO ₂ :	berechnet:	gefunden:
23.1	42.5	7.4	26.7	2.40	2.42
22.3	41.0	14.2	22.2	2.43	2.45
21.6	39.7	20.6	17.8	2.47	2.49
20.9	38.4	26.6	13.8	2.51	2.52
19.6	38.0	37.5	5.1	2.60	2.59
	BaSi ₂ O ₅ :				
44.2	5.7	37.0	12.6	2.64	2.64
45.0	16.7	23.3	14.4	2.70	2.70
44.5	26.7	11.6	16.8	2.73	2.73
44.0	37.1	—	18.4	2.78	2.79

B) Legierungen: Wir wollen uns hier auf intermetallische Verbindungen beschränken; denn die Mischkristalle verhalten sich raumchemisch oft ganz ähnlich. Bei Vereinigung von Metallen tritt meist eine Kontraktion ein. Diese ist allerdings oft sehr klein (Tabelle 2), wie man das bei edleren und an sich engräumigen Metallen sieht. Hier besteht also

Tabelle 2.

Vorwiegend edlere Metalle. Vorwiegend unedlere Metalle.

	MV gef.	MV ber. aus Atom- räumen	Δ% der Σ Atom- vol.		MV gef.	MV ber. aus Atom- räumen	Δ% der Σ Atom- vol.
Cu ₃ Au ...	31.7	31.3	—1	Li ₃ Hg ...	38.2	51.5	+25
Cu ₂ Be ...	18.6	18.9	+1.5	NaHg ...	29.3	36.6	+20
Cu ₃ Zn ₈ ...	104.8	106.4	+1.5	KHg ₂ ...	52.5	70.9	+26
Cu ₃ Al ...	29.6	31.0	+4.5	RbHg ₆ ...	110.8	135.6	+18
Cu ₃ Pd ...	29.9	29.9	±0	CsHg ₁₀ ...	168.4	203.4	+17
AgZn ...	18.7	19.0	+1.5	NaCd ₅ ...	80.2	86.3	+ 7
Ag ₂ Al ...	29.6	30.2	+2	Na ₂ Sn ...	51.3	61.6	+17
Ag ₃ Sn ...	43.6	46.4	+6	NaPb ₃ ...	68.3	76.5	+11
AgPt ...	18.1	19.1	+5	CaCu ₄ ...	46.9	53.7	+13
AuZn ₃ ...	36.3	36.8	+1.5	CaAg ₃ ...	48.8	56.0	+13
Au ₂ Pb ...	38.0	38.1	±0	Sr ₃ Ag ₅ ...	122	150.2	+19
Zn ₇ Fe ...	69.0	69.4	+0.5	Ba ₃ Ag ₂ ..	89.4	105.0	+15
WFe ₂ ...	22.5	23.6	+5	CaZn ₁₀ ...	54.6	61.2	+11
				CaCd ₃ ...	58.6	63.7	+ 8
				Ca ₂ Pb ...	54.1	69.1	+22
				SrPb ₃ ...	73.5	86.9	+15

weitgehende Additivität der Atomvolumina. Bei anderen Metallpaaren ist von einer Atomvolumen-Additivität nicht die Rede (Tabelle 2). Aber zweierlei ist zu beachten: Erstens zeigt je ein Partner dieser Legierungen eine stoffliche und räumliche Besonderheit: er ist weiträumig und unedel; und zweitens besteht zwar nicht Additivität der Atomvolumina, aber Additivität

von Inkrementen. Man prüft dies geometrisch durch Auftragen der Molekularvolumina über der Zusammensetzung. Die Volumina der Alkalimetall-Amalgame z. B. bestimmen eine Parallelschar in Zuordnung zum Quecksilbergehalte (Figur 2). Die damit bewiesene Additivität ist ferner rechnerisch auswertbar, und in Tabelle 3 sind die Inkremente für einige Calciumlegierungen zusammengestellt. Unabhängig von der quantitativen Variation der Zusammensetzung und weitgehend unabhängig von der Qualität der hier auf-

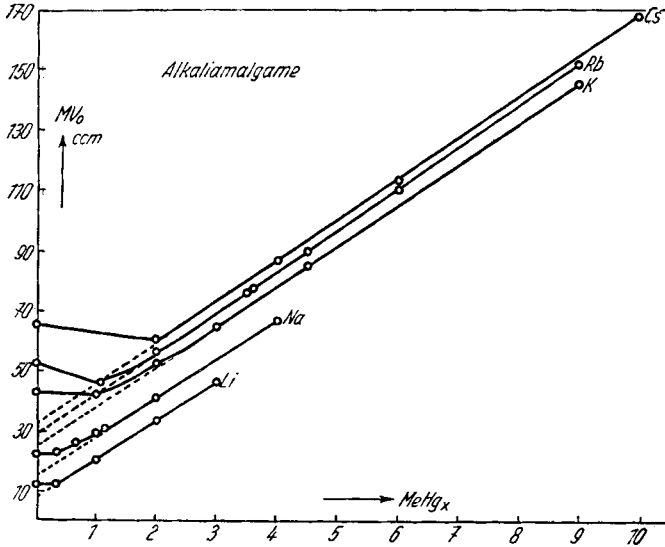


Fig. 2. Volumina der Alkaliamalgame, zugeordnet dem Quecksilbergehalte.

Tabelle 3.
Inkremente in Calcium-Legierungen (Ca/Me).

Verbindung	Ca-Inkrement	Me-Inkrement
Au ₄ Ca	19.6	9.7
Au ₃ Ca	19.5	9.7
Au ₂ Ca	19.5	9.7
AuCa _{1.23}	19.4	9.6
AuCa _{1.97}	19.7	10.2
Ag ₄ Ca	18.6	10.1
Ag ₃ Ca	18.5	10.1
Ag ₂ Ca	18.7	10.2
AgCa	18.5	10.1
Pb ₃ Ca	18.8	17.0
PbCa	18.5	16.9
PbCa ₂	18.6	17.1
Zn ₁₀ Ca	19.7	8.7
Zn ₄ Ca		
Tl ₃ Ca	18.1	15.9
TlCa		
Mittel	19	
Atomvolumen	25.6	
Ionenvolumen	6.5	

tretenden Gegenpartner ist das Raum-Inkrement intermetallisch gebundenen Calciums konstant gleich 19. Das Inkrement liegt zwischen der Raum-Beanspruchung des Atoms und der des Ions. Mit solchen Inkrementen lassen sich die Volumina der Legierungen berechnen. Die Frage ist: welches sind die Grenzbedingungen für die Konstanz der Raum-Inkreme in den intermetallischen Verbindungen? Erstens hängt die Erreichung eines konstanten Schwindungs-Betrages ab von dem elektrochemischen Gegensatz der Partner. Die Raum-Beanspruchung von Natrium in Verbindungen mit den edleren Partnern Hg, Pb, Sn und Cd liegt bei 17.0, während das Atomvolumen 22.8 beträgt. Ist aber der elektrochemische Gegensatz sehr klein, so wird die Schwindung praktisch Null. Na_2K ist atomvolumen-additiv. Zweitens hängt die Erreichung des konstanten Schwindungs-Betrages ab vom Mengen-Verhältnis der Partner. Nicht beliebig wenig Quecksilber vermag in Natrium-Amalgamen die konstante Schwindung zu bewirken, wie dies auf der Kurventafel Figur 2 für quecksilber-arme Amalgame zu sehen ist. Die Grenze liegt im allgemeinen oft bei einem Atomverhältnisse 1:1.

Zur Deutung gehen wir von der Auffassung aus, wonach der metallische Zustand gekennzeichnet ist als eine Einlagerung von Metall-Ionen in ein Elektronengas. Wir haben den Gegensatz:

Zustände der Partikel

in metallischen Stoffen		in Salzen:
in elementaren Metallen	in Legierungen	
	α) zwischen Metallen gleicher oder ähnlicher Edelart	β) zwischen Metallen verschiedener Edelart
1. Metall-Ionen + Elektronengas	2. Metall-Ionen + verdichtetem Elektronengas	
	α) Elektronengas-Verdichtung gering bzw. im Grenzfalle Null	β) Elektronengas-Verdichtung stark
		3. Metall-Ionen + im Anion gebundenen Elektronen

In der Figur 3 sind V_E , die Elektronen-Räume, und ΔV_E , die Schwindung der Elektronen-Räume, aufgetragen. Die ΔV_E -Kurve verläuft zwischen der Abszissenachse und der Winkelhalbierenden; die letztere entspricht dem vollständigen Verschwinden des Elektronengases (Übergang in den Ionen-Zustand). Wie man sieht, liegen die Zustände der gebundenen Metalle zwischen den Zuständen der freien Metalle und denen der Ionen. Als Ursache der Verdichtung von V_E betrachten wir die bei der Verbindung mit einer edlen Komponente erfolgende Einlagerung von positiven Zentren hoher Feldwirkung. In Figur 3 ist noch die mechanische Kompressibilität der Metalle $\beta \cdot 10^6$ eingetragen; β verläuft symbar V_E und damit auch ΔV_E . Gebundene Metalle sind also vergleichbar solchen unter hohem Druck. Als Ursache der Verdichtung gilt die Kompression des Elektronengases durch positive Zentren. Hiermit tritt uns also ein neuartiger Zustand der gebundenen Materie entgegen, der innerhalb der genannten Grenzbedingungen definiert ist.

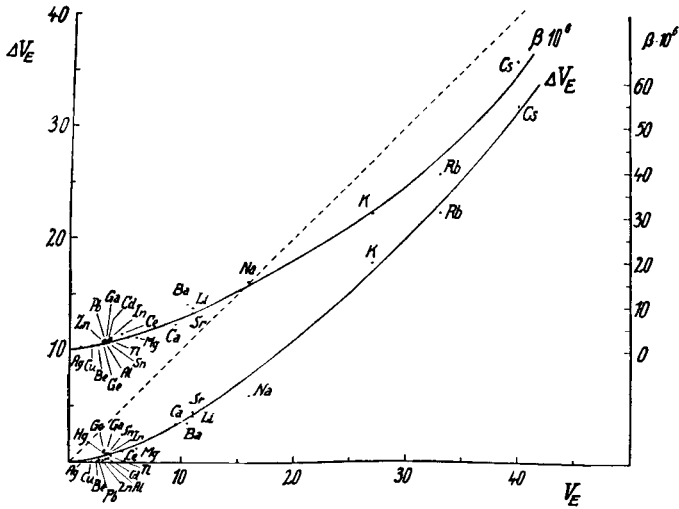


Fig. 3. Elektronen-Volumen der Metalle (V_E), Kompressibilität der Metalle ($\beta \cdot 10^6$) und Schwund des Elektronen-Volumens bei Bildung intermetallischer Verbindungen (ΔV_E).

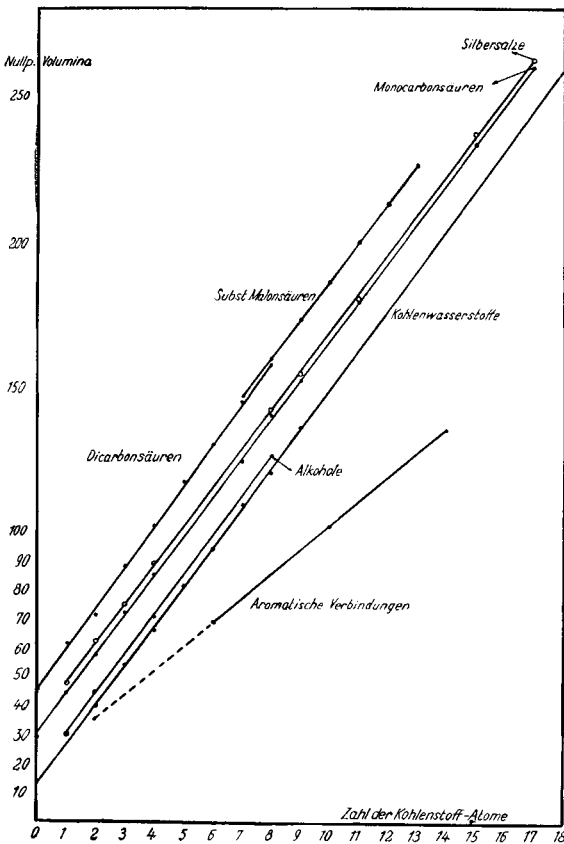


Fig. 4. Nullpunkts-Volumina organischer Stoffe als Funktion der Anzahl der C-Atome.

Es fragt sich, warum dieser definierte Sonderzustand der Materie nicht längst bekannt war. Deswegen nicht, weil die Legierungen der klassischen Gebrauchsmetalle den Effekt nur in schwachem Maße zeigen; erst bei der Messung von Legierungen aus Edelmetallen mit den weiträumigen Erdalkali- und Alkalimetallen wurde er 1930 entdeckt.

C) Organische Verbindungen und anorganische Molekül-Aggregate. Die Erfüllung des Parallelen-Postulates und damit die Raum-Additivität ist nach Figur 4 erwiesen für einige homologe Reihen. Die aromatischen Verbindungen erweisen ihre Sonderstellung. Indessen kann man die Raum-Beanspruchung der aromatischen Verbindungen ohne weiteres durch Einbeziehung eines Inkrementes für die Doppel-

bindung im Sinne Kekulé's darstellen; damit gewinnt die Gerade für aromatische Verbindungen den Anschluß an das Äthylen; dieses, wie jene Gruppe, folgt der allgemeinen Formel $C_n H_{n/2 + 3}$. Raumchemisch sind also diese Stoffe, unbeschadet ihrer sonstigen großen Verschiedenheit, vergleichbar. Es sind sehr wenige Raum-Inkrementen für die organischen Stoffe bestimmend, mit denen unter Berücksichtigung der Bindungsart des Sauerstoffs die Berechnung der Raum-Beanspruchung mit sehr guter Näherung gelingt (Tabelle 4). Wenn man

Tabelle 4.

Inkrementen	C 0.77		0'' 12.1
	H 6.45		0' 10.5
	$\overline{=} 8.6$		0'' 0' 2 × 11.6
			MV ₀ :
			gef. ber.
Kohlenwasserstoffe	C ₂ H ₆	40.0	40.3
	C ₃ H ₈	54.6	53.9
	C ₉ H ₂₀	136.1	136.0
	Benzol	69.3	69.1
	Naphthalin	102.4	102.3
	Anthracen	135.8	135.5
Monocarbonsäuren	C ₂ H ₄ O ₂	44.7	44.1
	C ₅ H ₁₀ O ₂	85.5	85.1
	C ₁₈ H ₃₈ O ₂	260.0	262.8
	Acetaldehyd	38.3	39.4
	Benzaldehyd	82.4	82.0
	Äthylalkohol	44.7	44.3
	„Cellulose“	104	102

sich fragt, weshalb diese einfache Sachlage nicht schon früher erkannt war, so ist zu sagen, daß hier das Entscheidende die Beibringung von Messungen bei sehr tiefen Temperaturen war, die erst in den letzten Jahren vorgenommen worden sind²⁾. Denn die organischen Stoffe haben im allgemeinen große Ausdehnungs-Koeffizienten, die keineswegs vernachlässigt werden dürfen. In dieser Forderung von Tieftemperatur-Messungen liegt zugleich eine Hemmung gegenüber einer Einbürgerung des raumchemischen Verfahrens in den allgemeinen Gebrauch des organischen Laboratoriums.

Figur 5 zeigt anorganische Molekül-Aggregate am Beispiele von Halogeniden der IV. Gruppe. Die Zuordnung erfolgte hier zu den Molräumen der Kaliumhalogenide. Strenge Additivität würde hier wiederum eine Parallelen-Schar erwarten lassen. Es besteht statt einer solchen vielfach nur eine „Linearität“, die sog. Linearbeziehung. Indessen ergibt sich immerhin die sehr bemerkenswerte raumchemische Vergleichbarkeit typischer Salze (der Kaliumhalogenide) mit nicht salzartigen Stoffen (Halogenide der Gruppe IV). Freilich nicht stets, wie der sehr lehrreiche Fall der Aluminiumhalogenide beweist, wo innerhalb ein und derselben Reihe der Charakter sich grundsätzlich ändert: Festes AlCl₃ ist den Salzen weitgehend vergleichbar; AlBr₃

²⁾ Leider läßt sich in Ermangelung von Tieftemperatur-Messungen an organischen Stickstoffverbindungen über deren Raumchemie noch wenig Verbindliches aussagen.

und AlJ_3 bilden Molekül-Gitter. Aber die Zustände geschmolzener Aluminiumhalogenide sind gleich; hier ist die Linearbeziehung erfüllt.

D) Salzartige Stoffe: Figur 6 zeigt bei den Räumern verschiedener Salze von Rubidium und Kalium die Linearität, aber keineswegs streng einen Parallelismus. Mit W. Klemm habe ich eine Mittelung über alle zugänglichen anorganischen salzartigen Stoffe und Molekül-Aggregate vorgenommen, um

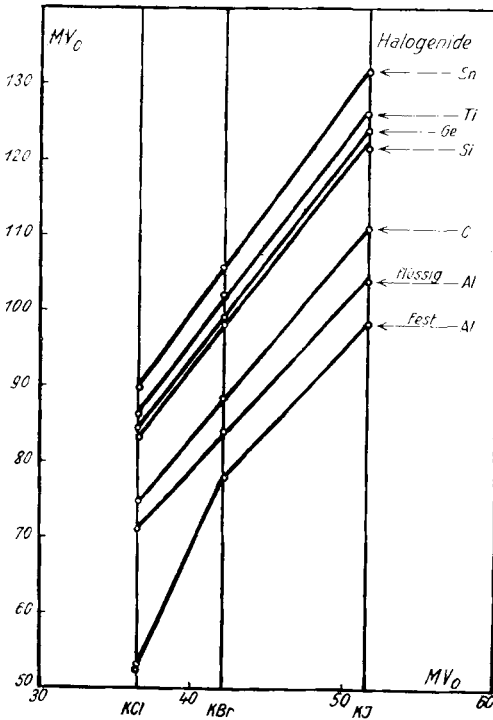


Fig. 5. Molvolumina von Halogeniden der Gruppe IV als Funktion der Molvolumina der Kaliumhalogenide („Linearbeziehung“).

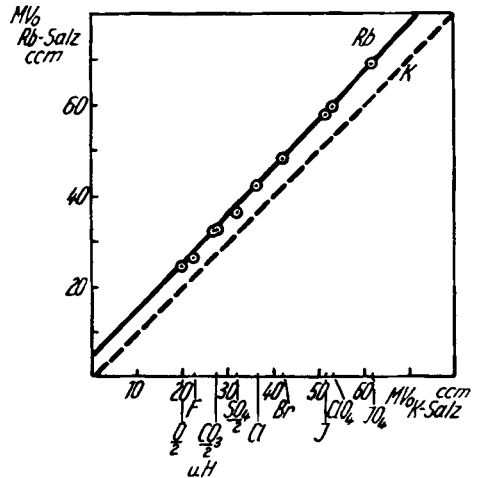


Fig. 6. Linearbeziehung zwischen den Molräumen von Rubidium- und Kalium-Verbindungen.

statistisch die Raum-Anteile zu erhalten, die den Ionen zukommen. Eine Zusammenstellung einiger solcher Inkremente gibt Tabelle 5.

Tabelle 5.
Raum-Inkremente einiger Ionen.

H^{1+}			H^{1-}
0			11
Li^{1+}	Be^{2+}	B^{3+}	O^{2-}
1.5	0	0	11
			9.5
Na^{1+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	S^{2-}
6.5	2	0	29
			20
K^{1+}	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Se^{2-}
16	6.5	2	(32)
			25
Rb^{1+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Te^{2-}
20	11	6	(40)
			34
Cs^{1+}	Ba^{2+}	La^{3+}	
26	16	8	

Dabei ist eine z. T. nur geringe Änderung in Abhängigkeit von der Ladung des Partners zu beobachten: Die Raum-Beanspruchung von Br^{1-} gegenüber M^{1+} ist etwas größer als gegenüber M^{3+} . Vor allem aber, wie es im Wesen der Sache liegt, findet man eine sehr starke Variation der Raum-Beanspruchung beim Ladungswechsel des Ions selbst; denn es sind, wie wir schon bei den Legierungen sahen, im wesentlichen die Außen-Elektronen, die den Raum bestimmen. Die Abhängigkeit von Inkrement-Betrag und Ladungs-Betrag ist in Figur 7 dargestellt. Für die Ladung Null

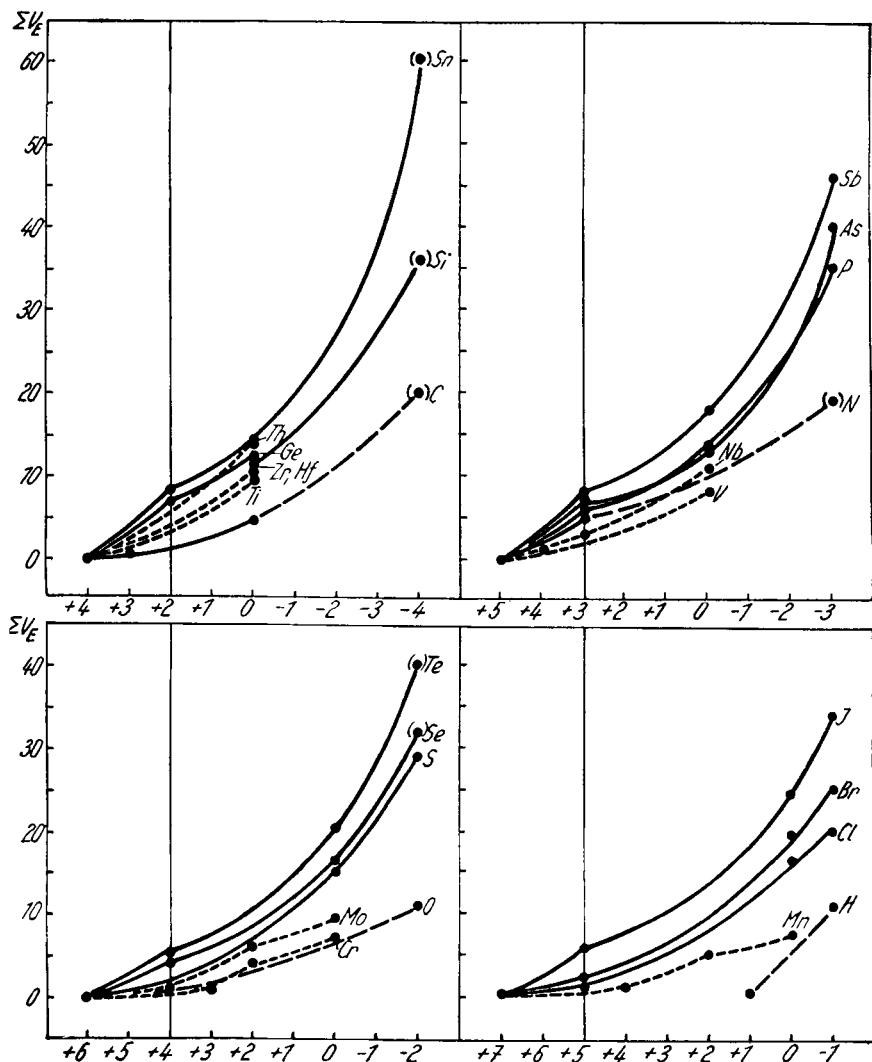


Fig. 7. Gesamtelektronenraum bei Halbmetallen und Nichtmetallen. Übergang vom Kation über das Atom zum Anion. Da die höchst geladenen Kationen hier praktisch das Raum-Inkrement Null haben, bedeuten die Ordinatenwerte hier unmittelbar die Inkrementbeträge der betreffenden Partikel, also die Ordinatenwerte bei der Ladung Null die Atomvolumina, die Ordinatenwerte bei der negativen Höchstladung die Inkremente der gesättigten Anionen.

sind die Atomvolumina einzusetzen. Bei großer positiver Ladung werden die Inkremente klein, unter Umständen verschwindend klein (vergl. Tabelle 5 für hochgeladene Kationen); bei großer negativer Ladung (vergl. z. B. As^{3-} , aber auch J^{1-}) werden die Inkremente unter Umständen sehr groß.

Wir werden Beispiele kennenlernen, wieweit man durch Summierung unserer Ionen-Inkremente die Wirklichkeit echter Salze darstellen kann. Vorerst soll hier ein besonders einfacher Fall der sog. Gleichräumigkeit erläutert werden: Ist die Raum-Beanspruchung eines Partners praktisch Null, so ist das Volumen des Stoffes nur durch die des anderen Partners bestimmt, und es ist dieser gleich. So ist es bei sehr vielen Oxyden mit kleinen Kationen und bei sehr vielen Anionen von Sauerstoffsäuren mit kleiner Zentralpartikel (Tabelle 6). Die Raum-Beanspruchung dieser Stoffe wird im wesentlichen durch den Sauerstoff bestimmt.

Tabelle 6.
„Gleichräumige“ Oxyde und Anionen.

MO_2	M_xO_3	M_xO_4	M_2O_5	M_2O_6	M_2O_7
SiO_2 22.7	Ga_2O_3 29.1	Mn_3O_4 47.2	P_2O_5 59.3	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 69	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ~ 73
ZrO_2 22.0	Ti_2O_3 31.5	Fe_3O_4 44.5	V_2O_5 53.7	Sauerstoff-Inkrement: $6 \times 11 =$ 66	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{4-}$ ~ 75
HfO_2 21.8	V_2O_3 29.6	Co_3O_4 39.8	Nb_2O_6 60.0		Mittel 74
SnO_2 21.6	Cr_2O_3 29.0	RuO_4 47.0	Ta_2O_6 55.3	Sauerstoff-Inkrement: $7 \times 11 =$ 77	
SbO_2 20.0	SO_3 33.6	OsO_4 ~ 46	Mo_2O_5 56.5		
NbO_2 20.4	TeO_3 34	SiO_4^{4-} 40.5	W_2O_5 53.5		
TaO_2 23.1	CrO_3 33.5	PO_4^{3-} 39	$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ 57		
MoO_2 20.0	MoO_3 30.1	AsO_4^{3-} ~ 42	Mittel 56		
WO_2 19.8	WO_3 31.2	SO_4^{2-} 39	Sauerstoff-Inkrement: $5 \times 11 =$ 55		
Mittel 21	ReO_3 31.5	CrO_4^{2-} 41			
Sauerstoff-Inkrement: $2 \times 11 =$ 22	Mn_2O_3 31.6	SeO_4^{2-} 41			
	Fe_2O_3 30.3	MoO_4^{2-} 43			
	Rh_2O_3 30.9	WO_4^{2-} 40			
	SiO_3^{2-} 33	ClO_4^{1-} 40.5			
	PO_3^{1-} 33.5	MnO_4^{1-} 40			
	ClO_3^{1-} 34	JO_4^{1-} 45.5			
	SeO_3^{2-} 35	ReO_4^{1-} 41			
	Mittel 32	Mittel 42			
	Sauerstoff-Inkrement: $3 \times 11 =$ 33	Sauerstoff-Inkrement: $4 \times 11 =$ 44			

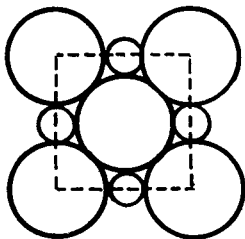
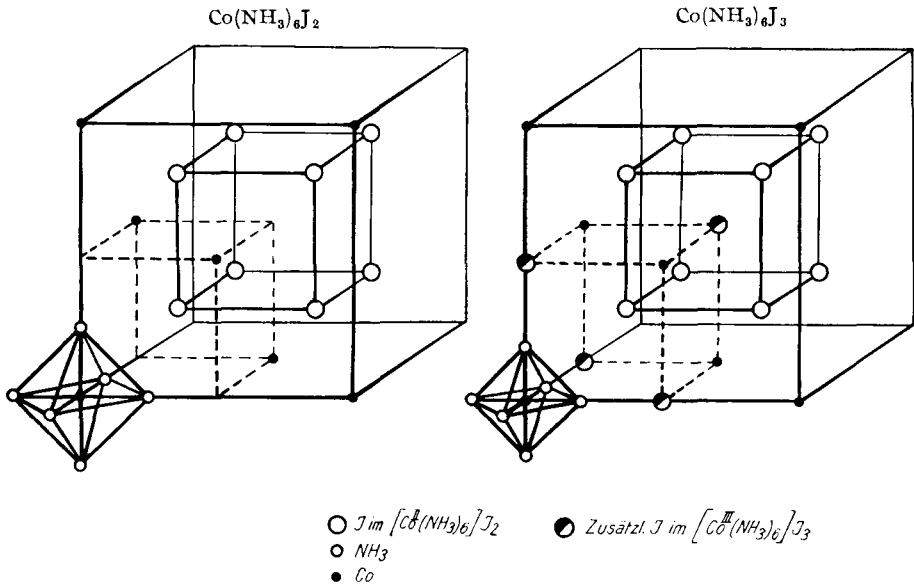


Fig. 8.

II) Vergleich der raumchemischen Erfahrungen mit solchen der Krystallstruktur-Chemie.

a) Für den Struktur-Vergleich können wir beim Fall der Gleichräumigkeit anknüpfen. Das Modell (Figur 8) zeigt das Verschwinden kleiner Partikel in den Zwischenräumen der größeren. Dieses Verschwinden vollzieht sich bisweilen auf Kosten kompressibler Gitter-Bestandteile. Durch sehr viele

Beispiele und sehr genaue Messungen ist die weitgehende Gleichräumigkeit vieler Hexammine mit 3-wertiger Zentralpartikel und solcher mit 2-wertiger Zentralpartikel belegt. Gegenüber $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_2$ verschwindet in dem gleichräumigen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{J}_3$ scheinbar das dritte Jod-Ion. Die Strukturanalyse durch K. Meisel hat gezeigt, daß das dritte Jod-Ion zentral und auf Kantenmitte Platz zwischen den NH_3 -Oktaedern findet, deren elektrostatische Kompression im $[\text{Co}(\text{III})(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion größer ist, als im $[\text{Co}(\text{II})(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -Ion (Figur 9).



Beispiele: α) Ein Ausgleich extremer Raum-Beanspruchung erfolgt durch Wechsel der Gitter-Gattung. In der Lithium-Periode des natürlichen Systems der Elemente würde die Physik der isolierten Atome eine mit wachsender Kernladung bis Neon immer fortschreitende Verkleinerung erwarten lassen. Die Wirklichkeit geht über das Beryllium zum Bor und Diamanten mit den kleinsten Atom-Räumen aller Elemente. Aber einem Hyper-extrem an Massendichte beim Stickstoff weicht die Natur aus. Sie bildet im Stickstoff Molekül-Aggregate, d. h. eine extrem dichte Vereinigung zweier Atome zum Molekül, aber eine sehr lose Packung dieser Paare. In der folgenden Periode liegt der Übergang vom Koordinations-Gitter zum Molekül-Gitter bei Phosphor und Schwefel. An den Übergangsstellen findet sich Wechsel der Gitter-Gattung und zwar an ein und demselben Element. (Auf-treten von Polymorphismus).

β) Einen Ausgleich extremer Raum-Beanspruchung durch Wechsel des Gitter-Typs, an den Sprungstellen oft verbunden mit Polymorphismus, finden wir in morphotropen Reihen. Das klassische Beispiel ist die Calcit/Aragonit-Reihe (Figur 10). Die gestrichelte Linie kennzeichnet die nach der Inkrementen-Addition als normale zu erwartenden Volumina; die ausgezogene Linie verbindet die beobachteten Volumina. Innerhalb isomorpher Teile der Reihe entfernt sich die Raum-Beanspruchung wachsend vom Normalwerte; bei einem Strontiumcarbonat vom Calcit-Typ würde diese Exaltation sehr groß. Das natürliche Geschehen hilft sich durch Ausbildung einer Packung größerer Raum-Ökonomie im Aragonit-Typ. Somit führt der Polymorphismus das Additivitäts-Postulat keineswegs ad absurdum, wie man wohl meinte, sondern er ist vielmehr ein Regulativ zu seinen Gunsten. Häufiger Strukturwechsel innerhalb einer morphotropen Reihe führt zu einem Oszillieren (Figur 11) wie man es bei Oxyden und Halogeniden der Gruppe IIb wahrnimmt.

Figur 12 zeigt an den Halogeniden der Alkalimetalle und des Wasserstoffs schließlich noch dreierlei: Er-stens den Gitter-Wechsel dort, wo eine

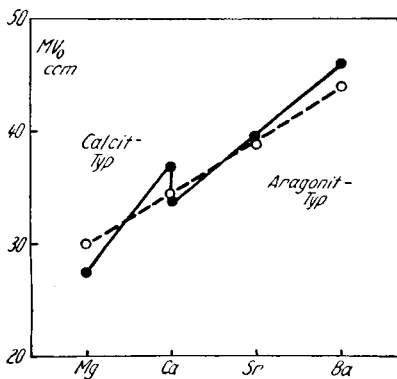


Fig. 10. Beobachtete und berechnete Volumina der Carbonate von Mg, Ca, Sr, Ba; äquidistant aufgetragen.

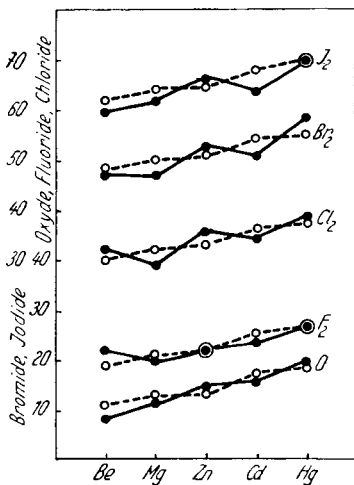


Fig. 11. Beobachtete und berechnete Molvolumina, äquidistant aufgetragen.

isomorphe Folge sich von den mittelnden Inkrementen-Summen weit nach oben entfernt, nämlich bei RbCl, RbBr und RbJ. Zweitens die Gattungs-Änderung der Aggregate dort, wo die isomorphe Folge zu engräumige Gebilde liefern würde, nämlich bei den Halogenhydriden: Die Ionen-Koordinationsgitter werden von Molekül-Gittern abgelöst. Drittens Wirklichkeitswerte für die Inkrementen-Summen, die die gestrichelten Mittellinien bestimmen: Dort liegen nämlich die durch Extrapolation gewonnenen Volumina der unterkühlten Schmelzen der Alkalimetallhalogenide, also strukturloser Stoffe.

Raumchemisch, wenn auch keineswegs energetisch, ist also dieser Zustand der „bevorzugte“.

Es bleiben noch zwei Fragen abzuhandeln: Die Frage der Zuständigkeit einer Volumen-Additivität, gegenüber der Zuständigkeit einer Radien-Additivität, sowie die Frage nach der physikalischen Bedeutung unserer Inkremente.

Volumen-Additivität und Radien-Additivität: Wir erinnern an das Querschnitts-Bild eines aus starren Kugeln aufgebauten Krystall-Mo-

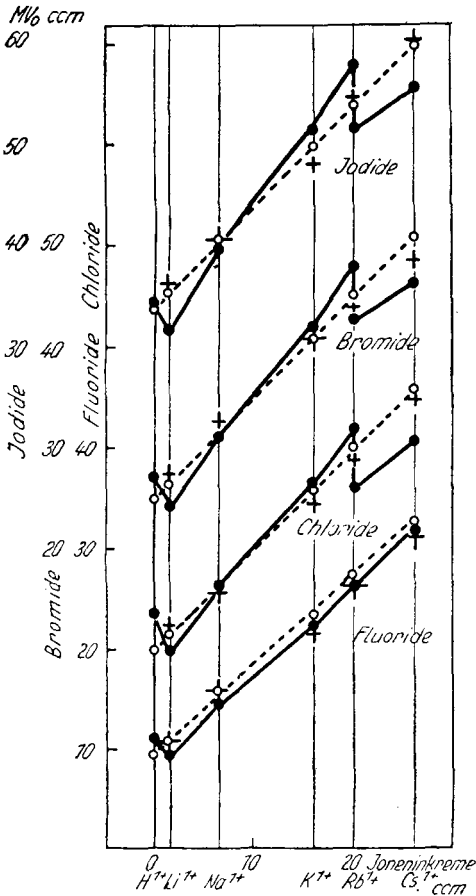


Fig. 12. Beobachtete (●) und berechnete (o) Volumina von Alkalimetallhalogeniden und Halogenwasserstoffen. Abszissen-Teilung: Kationen-Inkremente. Die mit + bezeichneten Punkte geben die Volumina der unterkühlten Schmelzen.

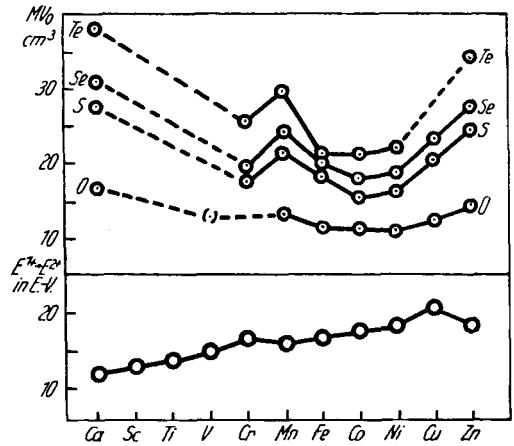


Fig. 13. Raum-Beanspruchung von Chalkogeniden der Manganiden. Zum Vergleich: Ionisierungs-Spannungen bei Abgabe des zweiten Elektrons.

dells. Nach dem Vorgange von W. H. und W. J. Bragg hat V. M. Goldschmidt die Schwerpunkts-Abstände der Krystall-Partikel in Radien aufgeteilt, die unter Berücksichtigung von Ladung und Koordination charakteristisch für die Partikel sind, und deren man sich vielfach mit großem Nutzen in der

Krystalstruktur-Lehre bedient. Zachariasen hat die Radien-Berechnungen noch verfeinert unter weiterer Berücksichtigung von Ladung der Partner und Abstoßungs-Exponenten.

Wie sich zeigen läßt, schließt sich im allgemeinen Additivität im Linearen und Additivität im Kubischen aus. Die Erfahrung hat erwiesen, daß beide Ansätze zur Darstellung der Wirklichkeit Nutzen haben. Wie ist der Gegensatz zu überbrücken? Wir wollen zu dieser Frage nur die beiden folgenden Gesichtspunkte hervorheben:

a) Der Satz von Raum- bzw. Radien-Additivität ist für verschiedene Stoffgebiete von verschiedener Zuständigkeit. Für Gläser, Metalle, organische Stoffe, Molekül-Aggregate ist vornehmlich der Volum-Satz zuständig. Für salzartige Stoffe, namentlich solche mit Ionen, die wir als starr bezeichnen dürfen (F^{1-} ist ein „starres“, H^{1-} ist ein „weiches“ Ion), gibt der Radien-Ansatz die Wirklichkeit bisweilen besser wieder.

b) Beide Sätze sind Näherungs-Sätze, die die Wirklichkeit von verschiedener Seite mit verschiedenem Erfolge beschreiben. Wir wählen zur Erläuterung das für das Radien-Additivitätspostulat besonders günstige Beispiel der Alkalimetallhalogenide, also die echtsten Salze (Tabelle 7).

Tabelle 7.
Partikel-Abstände Å (nach V. M. Goldschmidt)

	F		Cl		Br		J
Li	2.020	0.546	2.566	0.179	2.745	0.280	3.025
	0.290	←	0.248	←	0.236	←	0.206
Na	2.310	0.504	2.814	0.167	2.981	0.250	3.231
	0.354	←	0.325	←	0.312	←	0.294
K	2.664	0.475	3.139	0.154	3.293	0.232	3.525

	Kuben der Partikel-Abstände Å ³						
Li	8.24	8.66	16.90	3.78	20.68	7.00	27.68
	4.09	→	5.38	→	5.81	→	6.05
Na	12.33	9.95	22.28	4.21	26.49	7.24	33.73
	6.58	→	8.65	→	9.22	→	10.07
K	18.91	12.02	30.93	4.78	35.71	8.09	43.80

Die Differenzen zwischen den Horizontal- und den Vertikalreihen sollten bei Additivität konstant sein; tatsächlich sind sie es weder im Linearen (die Differenzen der Partikal-Abstände zeigen einen Gang), noch im Kubischen. Die Differenzen der Kuben der Partikal-Abstände zeigen einen den Differenzen im Linearen entgegengesetzten Gang. Dieser Gegensatz ist besonders charakteristisch für jenes Eingabeln der Wirklichkeit durch die beiden Näherungs-Sätze.

Wünscht man die Größen der jeweiligen Unstimmigkeiten zu vergleichen, so darf man dazu die Differenzenreihen selbst nicht wählen, weil sie ver-

schiedene Dimensionen haben. Ein mathematisch strenger Vergleich läßt sich für geometrisch ähnliche Gitter durchführen. Wenn λ die Abweichung von der Konstanz der Differenzen im Linearen bedeutet und κ dasselbe im Kubischen, so gilt:

- $3|\lambda| \kappa^2 = |\kappa|$ Lineare und kubische Rechnung für die Additivität gleich günstig,
 $3|\lambda| \kappa^2 < |\kappa|$ Lineare Rechnung günstiger,
 $3|\lambda| \kappa^2 > |\kappa|$ Kubische Rechnung günstiger.

Wie man sieht, geht in die Bedingung die Größe κ , der Absolutbetrag eines linearen Vergleichs-Wertes ein. Von 6 Bezugs-Möglichkeiten der Tabelle 7 (vergl. die 6 gekreuzten Pfeile) ist nur eine einzige kubisch günstiger.

Um zu zeigen, wie sich die Praxis auswirkt, sind die Molvolumina einiger Alkalimetallhalogenide einmal nach den zur Zeit genauesten Bedingungen der Radien-Berechnung nach Zachariasen ermittelt worden und ein zweites Mal durch Summation der Raum-Inkrementen. Beide Ergebnisse sind mit der Beobachtung verglichen (Tabelle 8), begrifflicherweise mit dem Ergebnis,

Tabelle 8.

	F		Cl		Br		J		
	MV ₀	Δ	MV ₀	Δ	MV ₀	Δ	MV ₀	Δ	
Li	9.6	0.0	19.8	+0.1	25.0	-0.7	34.7	-3.0	Z
	<u>9.6</u>		<u>19.9</u>		<u>24.3</u>		<u>31.7</u>		
	11.0	-1.4	21.5	-1.6	26.5	-2.2	35.5	-3.8	I
Na	14.6	+0.1	25.6	+0.7	29.9	+1.3	37.3	+2.5	Z
	<u>14.7</u>		<u>26.3</u>		<u>31.2</u>		<u>39.8</u>		
	16.0	-1.3	26.5	-0.2	31.5	-0.3	40.5	-0.7	I
K	22.3	+0.2	36.6	0.0	42.0	-0.1	51.3	+0.3	Z
	<u>22.5</u>		<u>36.6</u>		<u>42.1</u>		<u>51.6</u>		
	25.5	-3.0	36.0	+0.6	41.0	+1.1	50.0	+1.6	I

Alkalimetallhalogenide. MV₀ umrahmt: beobachtete Werte; Z: berechnet nach Zachariasen aus Ionen-Radien; I: berechnet durch Summation der Ionen-Inkrementen.

daß die hinsichtlich der Voraussetzungen anspruchsvollere Darstellung nach Zachariasen ganz überwiegend die bessere ist. Aber die Darstellung mit den Raum-Inkrementen versagt selbst hier in dem besonders ungünstigen Falle keineswegs ganz.

Fernerstehende haben gelegentlich von einem Additivitäts-Gesetz der Radien gesprochen; dieser Ausdruck ist unzutreffend. Es handelt sich um eine Erkenntnis, die für salzartige Stoffe bevorzugt gilt, aber auch dort nur als Näherungs-Regel. Erfreulicherweise ist die Zuständigkeit der Volumen-Additivitätsregel von seiten des maßgebenden Autors des Radien-Additivitätssatzes anerkannt. Sicherlich ist es das einzig Fruchtbare, an die Beschreibung der Wirklichkeit von verschiedenen Seiten heranzutreten. Nur darf allerdings die Sachlage nicht so dargestellt werden⁴⁾, als ob hinsichtlich der Ergebnisse,

⁴⁾ V. M. Goldschmidt, Naturwiss. 1934, 722—725.

der Methoden und des Werdeganges der Raumchemie eine Art Hörigkeits-Verhältnis gegenüber den Arbeiten über Radien-Additivität bestünde.

Zur physikalischen Bedeutung der Raum-Inkremete: Der Radien-Additivitätsansatz verfügt über ein Modell. Wünscht man, dem Volumen-Satze ein Modell zuzuordnen, so könnte man die Partikel als solche von konstantem Volumen, aber plastisch deformierbar und beliebig anpassungsfähig beschreiben. Die Raum-Inkremete würden im Vergleiche zu den Kugelräumen somit auch einen zuständigen Teil der Zwischenräume mit umfassen. So nützlich zur Versinnbildlichung in der kinetischen Gastheorie das Modell mit elastischen Kugeln, in der Krystallstruktur-Lehre ein Modell mit starren Kugeln und hier ein Modell aus plastischen Massen vielleicht auch erscheinen mag, so darf derartiges sicherlich gegenüber dem, was wir von der Wirklichkeit der Stoffe wissen, nicht überschätzt werden. In Wirklichkeit handelt es sich um Systeme aus Kernen und Elektronen. Qualitativ haben wir die Ladung der ersteren und die Raum-Beanspruchung der letzteren bereits mehrfach als entscheidend kennengelernt. Aber eine von der besagten Stoffstruktur ausgehende Zustandsgleichung für feste Stoffe, die die Frage der Raum-Beanspruchung mit beantworten würde, besitzen wir nicht. Das physikalisch Sinngemäße der Inkremete zeigt sich indessen unabhängig von jedem Modell und abgesehen von dem praktischen Erfolge der Anwendung des Begriffes durch die Sinngemäßheit der Zuordnung der Inkremete zur Physik der Einzelpartikel und damit zum periodischen System. Wir können ähnlich einer Atomvolum-Kurve auch Inkrementen-Kurven in charakteristischen Abwandlungen zeichnen. Ein Beispiel, wie raumchemische Auswirkungen in allen Feinheiten der Atom-Physik der Elemente in der Ordnung des Systems folgen, gibt die erste Reihe der Übergangs-Elemente, die sich um das Mangan gruppieren, die der Manganiden. In Tabelle 9

Tabelle 9.

	K, L	M _I	M _{II}	M _{III}
Ca ²⁺	10	2	6	
Sc ²⁺	10	2	6	1
Ti ²⁺	10	2	6	2
V ²⁺	10	2	6	3
Cr ²⁺	10	2	6	4
Mn ²⁺	10	2	6	5
Fe ²⁺	10	2	6	6
Co ²⁺	10	2	6	7
Ni ²⁺	10	2	6	8
Cu ²⁺	10	2	6	9
Zn ²⁺	10	2	6	10

Elektronen-Anordnungen in den M-Schalen der 2⁺-Ionen der Manganiden.

ist die Elektronen-Gruppierung im M-Niveau der 2-wertig positiven Manganiden angegeben. Die Außenschalen sind abgeschlossen bei Ca²⁺ und Zn²⁺. Die Zwischenglieder würden durch Zunahme der inner-atomaren Feldwirkung ohne entsprechenden Ausgleich durch Elektronen-Anbau in höheren Niveaus im allgemeinen einer Kontraktion unterliegen, wie sie bei den Lanthaniden

bekannt ist. Indessen sind diese Reihen zu unterteilen. Den einzubauenden 10 d-Elektronen stehen 5 Bahn-Möglichkeiten zur Verfügung, deren jede wegen des doppelten Vorzeichens des Spins doppelt ausgenutzt werden kann. Bei einfacher Besetzung ist das M(III)-Niveau elektrostatisch-symmetrisch aufgefüllt (Halbabschluß der Gruppe bei Mn^{2+} mit 5 Außen-elektronen), bei Doppelbesetzung auch magnetisch-symmetrisch (Vollabschluß der Gruppe bei Zn^{2+} mit 10 Außen-elektronen). Die Manganiden-Kontraktion erführe also bei Mn^{2+} eine Abschwächung; das Mn^{2+} -Ion wird dem Ca^{2+} - und dem Zn^{2+} -Ion ähnlich, die Verbindungen von Mn^{2+} würden relativ salzartig, ähnlich den Salzen von Calcium und Zink.

Eben dies zeigt die Erfahrung (Fig. 13, S. 103). Man erkennt die raumchemische Sonderstellung des Mangano-Ions; die Raum-Maxima der Mangano-chalkogenide, das Minimum der Ionisierungs-Spannung bei Mn. Eine Deutung erfährt nunmehr auch die Sonderstellung des Mangans hinsichtlich der Krystallstruktur der Chalkogenide und hinsichtlich ihrer schwachen Färbung im Gegensatze zu dem metallischen Aussehen der Nachbarn.

Wenn ich der ehrenvollen Einladung, hier zu sprechen, folgte, so fühlte ich das Verpflichtende der Geschichte dieses Hörsaales. Hier hörte man den Klassiker über Kohlehydrate und Eiweißstoffe, man erfuhr, wie die Stoffe zusammengesetzt sind, die die Farben der Blätter und Blüten bedingen und ihren Duft; man lernte die Stoffe kennen, die physiologisches Geschehen lenken, und immer stand der Empfangende unter dem Eindrucke: tua res agitur, und das Ergebnis traf nicht allein den Intellekt, sondern auch das Empfinden. Selbst wenn dieses Moment ganz fehlt, so wirkt in vielleicht bescheidenerem Bereiche die stoffliche Analyse und Synthese und das Präparative, sei es organischen, sei es mineralischen Ursprungs, mit der Überzeugungskraft des Konkreten unmittelbar und stark zum Hörer. Demgegenüber ist es natürlich sehr betrüblich, wenn einmal nichts anderes vorgebracht wird, als eine Zahlen-Sammlung und Zahlen-Beziehungen, die noch dazu überwiegend aus Näherungs-Regeln bestehen, und die Frage tut sich auf: Ist das überhaupt Chemie? Erlauben Sie mir, daß ich deshalb zum Schlusse meiner Mitarbeiter gedenke: Fast 15 Jahre hindurch beanspruchte die Raumchemie einen großen Teil eines ehemals an Arbeitskräften reichen Laboratoriums, und zwar ganz überwiegend chemisch-präparativ. Denn es war an der hundertjährigen Problematik der Raumchemie nicht zum wenigsten die Unzulänglichkeit und Lückenhaftigkeit der Präparate schuld, an denen die Messungen vorgenommen wurden. Meine Mitarbeiter haben viel mehr präparativ gearbeitet als gemessen. Aber auch das Ergebnis ist schließlich weitgehend chemischen Inhaltes. Zwar war die Frage die nach einer physikalischen Grundgröße, dem Raun. Die Antwort ist: Wir können den Raum von Fall zu Fall berechnen, angenähert angeben oder abschätzen, wenn die chemische Zusammensetzung und die Bindungsart bekannt sind. Die Antwort könnte somit auch den Titel führen: Die Bindungsart der Stoffe, räumlich beurteilt. Chemischen Charakters ist zuletzt auch die Behandlungsweise des Themas: Man kann bei solchen Fragen derart vorgehen, daß man einige Beispiele mit höchster Präzision unter verschiedenen Bedingungen bearbeitet; aber dem Chemiker liegt es näher, die Stoffe zu variieren und in umfassendem Bereiche starke Effekte aufzusuchen, wo zunächst eine bescheidene, aber vergleichbare Meßgenauigkeit genügt. Jetzt ist es

wohl nur noch nötig, einige wenige Stoffklassen raumchemisch in diesem Sinne neu zu bearbeiten. Dann aber möchte ich meinen, daß die Genauigkeit der Messungen gesteigert werden soll. Dies ist weitgehend eine Aufgabe der Physik, deren Zuständigkeits-Bereich denn auch die weitere theoretische Durchdringung unseres Problems ist, und auf deren Hilfe wir hoffen. Wenn es erlaubt ist, hier eine Prognose auszusprechen, so erscheint am ehesten die Raumchemie der Metall-Legierungen für eine solche theoretische Durchdringung reif.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.
Göttingen, Universität.
