

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie

in elementarer Darstellung für Chemiker, Mediziner, Botaniker, Geologen
und Mineralogen

Energetik und Verwandtschaftslehre

**Küster, Friedrich W.
Thiel, Alfred**

1923

Zwölftes Buch. Verwandtschaftslehre

Zwölftes Buch.

Verwandtschaftslehre.

(Wesen, Wirkungsweise und Größe der chemischen Affinität.)

576. Der Affinitätsbegriff. Unter chemischer Verwandtschaft oder Affinität¹⁴⁷⁷ versteht man einerseits die „Neigung“ oder „Tendenz“ von Stoffen zum Eingehen von Verbindungen miteinander, andererseits den „Zusammenhalt“ oder die „Festigkeit“ der Verbindungen, die bei deren Zerlegung überwunden werden muß. Wenn man die Vorstellung benutzt, daß zwischen zwei durch chemische Verwandtschaft aneinander geketteten Elementaratomen eine Anziehung wirkt, so kann man die Stärke dieser Anziehung messen durch diejenige Kraft, von der sie gerade überwunden, die Bindung „gelöst“ oder „gesprengt“ wird, unter deren Wirkung also die Atome aus der für jene Verbindung charakteristischen Entfernung voneinander auf unendliche Entfernung voneinander gebracht werden können. Da aber die chemische Anziehung nur über sehr kleine Entfernungen hin wirkt, läuft es auf dasselbe hinaus, wenn man von der trennenden Kraft nur die Entfernung der Atome aus dem räumlichen Bereiche der chemischen Anziehung verlangt.

Wie man nun mechanische Kräfte (d. h. Kräfte im strengen Sinne) u. a. auch messen kann durch die Arbeitsleistungen, welche die von ihnen in Bewegung gesetzten Massen verrichten, und wie man elektrische Arbeitsleistungen zur Messung elektromotorischer Kräfte benutzen kann, so dient als Maß chemischer Kräfte die Arbeitsleistung der freiwilligen Vereinigung von Atomen auf dem Wege der chemischen Bindung oder — was dasselbe ist — die Arbeit, die man aufwenden muß, um die Atome aus ihrer gegenseitigen Bindung wieder zu lösen.

Ebenso wie die elektromotorische Kraft als Intensitätsfaktor erst durch Multiplikation mit einem Kapazitätsfaktor, der Elektrizitätsmenge, elektrische Energie ergibt, liefert eine chemische Kraft erst zusammen mit einem Mengenfaktor die chemische Energie (siehe S. 155). Als chemische Menge kann man entweder, wie üblich, das stöchiometrische Grundmaß, das Mol, verwenden, oder die einzelne Molekel, deren Masse bekanntlich $\frac{1}{N}$ ($N =$ AVOGADROSche Zahl $= 6,06 \cdot 10^{23}$) von der des Mols ist.

Eine chemische Kraft verlangt zu ihrer Definition eine Verfügung über den Abstand der miteinander verbundenen Atome voneinander. Dieser ist nicht dauernd konstant, sondern unterliegt gewissen Schwankungen infolge der intramolekularen Wärmebewegungen. Sein Mittelwert ist maß-

¹⁴⁷⁷ Eine eingehende Behandlung erfährt dieser Gegenstand in der vortrefflichen Monographie von O. SACKUR, Die chemische Affinität und ihre Messung (Die Wissenschaft, Heft 24, Vieweg, Braunschweig, 1908).

gebend als räumliche Grundlage für die Größe der chemischen Kraft. Mit der Vergrößerung dieses Mittelwertes nimmt die chemische Kraft ab; darauf beruht die Lockerung und schließliche Trennung chemischer Bindungen durch Temperaturerhöhung (thermische Dissoziation).

Wie man unter einem elektrostatischen Potential die Arbeit versteht, die gewonnen werden kann, wenn man einem geladenen Körper die Mengeneinheit der ungleichnamigen Elektrizität von der Unendlichkeit her bis auf die Einheit der Entfernung sich nähern läßt, definiert man zweckmäßig das chemische Potential als diejenige Arbeit, die bei der Annäherung der chemischen Mengeneinheiten von der Grenze der chemischen Anziehung bis zur Normalentfernung im Zustande chemischer Bindung gewonnen werden kann. Zu diesem Potentialbegriff gelangt man also durch Integration über die innerhalb der chemischen Anziehungssphäre wirksamen chemischen Kräfte, deren Größe eine noch unbekannte Funktion der Atomentfernung ist. Es steckt in ihm außerdem noch der Kraftweg, d. h. die Entfernung, welche die chemischen Massen unter der Einwirkung der chemischen Kraft bis zu ihrer Fixierung in ihrer endgültigen gegenseitigen Lage zurücklegen. Das so definierte chemische Potential soll uns als Maß der chemischen Affinität dienen. Seine Dimension ist also $\frac{\text{Energie}}{\text{Mol}}$, wenn wir als chemische Mengeneinheit das Mol benutzen.

Diejenige Größe, die eigentlich am meisten interessiert, nämlich die Kraft, welche die Atome in ihrer Ruhelage in der Molekel aneinander fesselt, entzieht sich leider der Messung. Es gibt kein Verfahren, nach dem man derartige chemische Kräfte selbst oder doch wenigstens sonstige Gegenkräfte, die ihnen äquivalent sind und bei auch nur geringem Überwiegen die chemische Bindung lösen, ermitteln könnte. Es ist daher üblich, die chemische Affinität durch Arbeitsleistungen zu messen, und hiermit hängt die Einführung des Potentialbegriffes in die chemische Energetik zusammen. Eine gewisse Klärung hat die Frage der chemischen Kräfte durch die neuere Atomtheorie erfahren, nach der sich wenigstens in bestimmten Fällen die Kraft der chemischen Anziehung auf elektrostatische Anziehungskräfte zurückführen läßt.

Nur ausnahmsweise liefern die energetischen Methoden der Affinitätsmessung, von denen weiter unten eingehender die Rede sein wird, die der Affinität einzelner Elementaratome zueinander entsprechenden Energiegrößen. Dies ist dann der Fall, wenn eine binäre Verbindung aus den in atomarem Zustande befindlichen Elementen entsteht oder unter Aufspaltung in letztere zerlegt wird. Hierher gehört die Bildung von Molekeln wie H_2 , O_2 , Cl_2 usw. aus den Atomen dieser Elemente und ihr Zerfall in die freien Atome, Erscheinungen, die also auf Affinitätsäußerungen zwischen Atomen desselben Elements beruhen. Wir wollen die Affinitäten in derartigen Fällen als „absolute Affinitäten“ bezeichnen. Im Gegensatz dazu läßt sich die Affinität zwischen den Atomen des Wasserstoffs und denen des Chlors, die den Zusammenhalt der Atome in der Molekel des Chlorwasserstoffs bedingt, bei niederen Temperaturen nicht unmittelbar aus der Bildungsenergie des Chlorwasserstoffs ermitteln, weil dabei nicht die freien Elementaratome, sondern die Molekeln H_2 und Cl_2 , neben denen die Atome nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen, in die Reaktion eingehen. In diesem und in allen ähnlich gearteten Fällen liefert die Affinitätsmessung also nicht einen einzelnen Affinitätswert, sondern zusammengesetzte Affinitätsgrößen, hier z. B. den Überschuß der Affinität zwischen Wasserstoff- und Chlor-

atomen über die Summe der Affinitäten zwischen gleichartigen Atomen in der Molekel des Wasserstoffs und in der Molekel des Chlors. Wir wollen bei Systemen dieser Art von „relativen Affinitäten“ sprechen. Allgemein ist also bei der Affinitätsmessung darauf zu achten, welches die Ausgangsstoffe und welches die Endprodukte der untersuchten chemischen Reaktion sind.

In diesem Zusammenhange sei noch besonders hervorgehoben, daß auch die absolute Affinität nicht etwa schlechthin eine Atomeigenschaft ist, die ein bestimmtes Elementaratom in jedem beliebigen Falle entwickelt, sondern daß sie stets zu einem binären System gehört, also zu einem Paar von Elementaratomen oder zu einem System aus einem Atomkomplex einerseits und einem einzelnen Atom andererseits oder endlich zu einem System von zwei Atomkomplexen.

577. Die Valenz.¹⁴⁷⁸ Die Erfahrung lehrt, daß die meisten Elementaratome die Fähigkeit besitzen, bald ein Atom eines anderen Elements, bald mehrere von ihnen an sich zu binden. Man spricht dann davon, daß das betreffende Element seinem Partner gegenüber in verschiedenen Wertigkeitszuständen auftritt oder eine verschiedene Zahl von Valenzen ihm gegenüber entwickelt. Hierbei wird der Begriff der Valenz also in der Bedeutung einer (räumlich gerichteten) chemischen Einzelkraft (Valenzkraft) gebraucht. Daneben wird aber der Begriff „Valenz“ auch im Sinne von Wertigkeit = „Anzahl von Valenzen“ gebraucht. Da dieser Doppelsinn zu Verwechslungen Anlaß geben kann, empfiehlt es sich, den Ausdruck Valenz in dem letztgenannten Sinne zu vermeiden und an seiner Stelle den Ausdruck Valenzzahl (= Wertigkeit) zu benutzen.^{1478a} Wie weit die Annahme gerichteter chemischer Einzelkräfte überhaupt noch beibehalten werden kann, soll an anderer Stelle erörtert werden.

Als Einheit der Valenzzahl dient die Valenzzahl der Atome des Wasserstoffs oder der Alkalimetalle, weil diesen Elementen¹⁴⁷⁹ reine Einwertigkeit zugeschrieben wird. Die Valenzzahl eines beliebigen Elements bestimmt sich demnach aus der Anzahl von Atomen Wasserstoff oder Alkalimetal, die ein Atom des Elements binden oder vertreten kann. Falls Verbindungen mit den genannten Elementen nicht existieren, benutzt man Verbindungen mit anderen Elementen, deren Wertigkeit gegenüber einem einwertigen Elemente bereits bekannt ist. Hierbei kommt in erster Linie Sauerstoff mit der Wertigkeit 2 oder irgendein Halogen mit der Wertigkeit 1 in Betracht.

Längere Zeit herrschte die Ansicht (A. KEKULÉ, 1858), daß jedes Element nur eine einzige Valenzzahl besäße, und man versuchte diesem Grundsatz der „konstanten Valenz“ durch Aufstellung entsprechender Formeln für solche Verbindungen, die auf eine abweichende Valenzzahl hinwiesen, Geltung zu verschaffen. In der Tat läßt sich das Auftreten einer abweichenden Valenzzahl durch Veränderung der Molekulargröße bei konstanter Valenzzahl erklären. So ist ja z. B. die Einwertigkeit des Quecksilbers in den Merkuroverbindungen nur scheinbar. Denn dem Merkuroion kommt die Formel Hg_2^{++}

¹⁴⁷⁸ Eingehende Behandlung findet der Gegenstand dieses Kapitels in folgenden Werken: F. HENRICH, Theorien der organischen Chemie (Vieweg, Braunschweig); H. KAUFFMANN, Die Valenzlehre (Enke, Stuttgart, 1911); A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie (Vieweg, Braunschweig); J. STARK, Die Prinzipien der Atomdynamik, Bd. III (Hirzel, Leipzig, 1915).

^{1478a} W. BILTZ, Z. f. anorg. Chem. 89, 143 (1914).

¹⁴⁷⁹ Eine Ausnahme machen die Alkalimetalle nur in Verbindungen mit anderen Metallen.

zu (siehe S. 1092), dem Kalomel die Formel Hg_2Cl_2 , und diese Formeln zeigen, daß das Quecksilberatom auch in diesen Verbindungen zweiwertig ist.

Dagegen hat in zahlreichen anderen Fällen die Bestimmung des Molekulargewichts den unwiderleglichen Beweis erbracht, daß abweichende Valenzzahlen vorliegen, und so ist denn die Ansicht von der Konstanz der Valenzzahl aufgegeben worden. Im allgemeinen treten also die Elemente in Zuständen verschiedener Wertigkeit auf. Die höchste der vorkommenden Valenzzahlen (Maximalvalenz) hat dabei eine besondere Bedeutung wegen ihres Zusammenhanges mit der Stellung des Elements im natürlichen (periodischen) System. Anzahl und Wert der verschiedenen Valenzzahlen eines Elements hängt, ebenso wie die Maximalvalenz, dabei von der Natur des Partners ab, mit dem das Element Verbindungen eingeht.

Den vorstehend erörterten Vorstellungen lag die Annahme zugrunde, daß die Einzelvalenzen eines Elementaratoms, wenn auch hinsichtlich der Stärke der in ihnen wirkenden chemischen Kraft z. T. verschieden, so doch jede für sich ein ungeteiltes Ganzes darstellen, daß also eine einzelne Valenz entweder nach dem einen oder nach dem anderen Partneratom gerichtet ist, nicht jedoch sich auf verschiedene Atome verteilt.

Mit diesem Grundsatz ist in der neueren Zeit gebrochen worden. Es wurde die Vorstellung ausgebildet (J. THIELE, 1899), daß einzelne Valenzen nicht vollkommen abgesättigt zu sein brauchen, daß an gewissen Atomen mithin ungesättigte Affinitätsreste (Restaffinitäten, Partialvalenzen) übrig bleiben können. Namentlich auf dem Gebiete der organischen Chemie waren derartige Vorstellungen von Nutzen. Einen Schritt weiter in der gleichen Entwicklung der Anschauungen bedeutet die Annahme, daß von derselben Einzelvalenz Teile nach verschiedenen Partneratomen hin wirken können (Auflösung der Einzelvalenz in Teilvalenzen, Valenzzersplitterung [H. KAUFFMANN, 1911]). Man gelangt auf diesem Wege folgerichtig zu der Vorstellung, daß an die Stelle einer geschlossenen Einzelvalenz eine Summe von Teilvalenzbeträgen treten kann, oder daß eine Valenzstelle an einem Atom oder einer Atomgruppe von verschiedenen Seiten her durch Teilvalenzen anderer Valenzstellen voll oder auch unvollständig „beansprucht“ werden kann.¹⁴⁸⁰

Damit hat aber der Abbau der oben erwähnten Grundvorstellung von bestimmten Richtungen der einzelnen Affinitätskräfte im Raume begonnen, und zwar zugunsten der z. T. schon früher entwickelten Annahme des Vorhandenseins von Valenzfeldern, die den Raum nach allen Richtungen durchsetzen und an gewissen Stellen eine stärkere Bindung der in ihnen wirkenden Kräfte erfahren (A. WERNER, 1891; J. STARK, 1915).

Wie in Gestalt von Teilvalenzen (Restaffinitäten) gewisse Bruchteile einzelner Valenzen ungesättigt bleiben, können auch volle Valenzen unentwickelt bleiben („schlummern“). Dieser Fall ist bei den Verbindungen der Elemente in den niederen Wertigkeitsstufen anzunehmen; denn es wäre eine sehr unwahrscheinliche Annahme, etwa dem Eisenatom in den Ferrosalzen überhaupt nur zwei, in den Ferrisalzen dagegen drei Valenzen zuschreiben zu wollen. Der Zustand der Niederwertigkeit ist danach so zu denken, daß ein Teil der vorhandenen Valenzen nicht in Tätigkeit tritt, latent oder unbeansprucht bleibt (ungesättigter Zustand der Elementaratome oder Atomgruppen).

¹⁴⁸⁰ P. PFEIFFER, Lieb. Ann. 376, 292 (1910).

Im allgemeinen wird die Festigkeit einer Bindung fremder Atome an ein bestimmtes Elementaratom um so geringer sein, je mehr Valenzen des letzteren bereits durch gleichartige Atome abgesättigt sind. Demnach wird mit zunehmender Valenzzahl bei demselben Element die Valenzkraft abnehmen. Es ist das eine Verallgemeinerung des auf S. 996 erwähnten Sonderfalles der relativ geringen Stärke der höheren Valenzstufen von Elektrolyten. Für die Richtigkeit dieser allgemeinen Annahme über den Zusammenhang zwischen Valenzzahl und Valenzkraft sprechen zahlreiche Beobachtungen. Aus thermochemischen Daten ergeben sich für die Bildungswärmen von Verbindungen höherer Wertigkeitsstufen relativ kleinere Werte als für solche niederer Wertigkeitsstufen¹⁴⁸¹; ferner pflegt mit steigender Temperatur die Valenzzahl abzunehmen.¹⁴⁸² Daraus ist zu schließen, daß von der Energie der intramolekularen Wärmebewegung die Valenzkraft in den höheren Wertigkeitsstufen zunehmend leichter überwunden wird.

Auch vom Drucke ist die Valenzzahl abhängig, insofern als sich Dissoziationsgleichgewichte zwischen Verbindungen verschiedener Wertigkeitsstufen mit steigendem Drucke zugunsten der Verbindung der höheren, mit fallendem Drucke zugunsten der Verbindung der niederen Wertigkeitsstufen verschieben.

578. Valenzzahl und periodisches System. Haupt- und Nebenvalenzen. Wichtige Gesetzmäßigkeiten, denen die Verteilung der Valenzzahlen auf die chemischen Elemente folgt, läßt das periodische System der Elemente erkennen. Dieses System enthält die Elemente in der Reihenfolge ihrer Ordnungszahlen, die sich mit derjenigen der Atomgewichte im wesentlichen deckt; nur an wenigen Stellen finden Überkreuzungen statt. Bei dieser Anordnung zeigt sich eine periodische Wiederkehr einer Reihe von wichtigen Eigenschaften der Elemente, insbesondere der Maximalvalenz. Auf diese Beziehungen haben zuerst D. MENDELEJEFF¹⁴⁸³ und L. MEYER¹⁴⁸⁴ hingewiesen. Bekanntlich gestattete die Erkenntnis der Periodizität der Eigenschaften bestimmte Voraussagen über einige damals unbekannte Elemente, das Scandium (= Ekabor)¹⁴⁸⁵, das Gallium (= Ekaaluminium) und das Germanium (= Ekasilicium), Voraus-sagen, die sich in der Tat bei Auffindung der genannten Elemente bestätigt fanden.

Zur Erläuterung der nachfolgenden Darstellung des periodischen Systems ist folgendes zu bemerken. Die Elemente bilden Gruppen (Vertikalreihen), an deren oberem Ende die Maximalvalenz gegenüber Sauerstoff eingetragen ist. Ein bestimmter Wert dieser Maximalvalenz ist also eines der periodisch

¹⁴⁸¹ So läßt sich die (gesamte) Bindungsenergie zwischen einem Kohlenstoffatom und dem ersten Sauerstoffatom (im Kohlenoxyd) zu rund 235 kcal für ein Mol berechnen; während die Energie der Bindung des zweiten Kohlenstoffatoms (im Kohlendioxyd) nur etwa 123 kcal für ein Mol beträgt; siehe S. 896 und Kap. 588, ferner K. FAJANS, Ber. 55, 2829 (1922). Die atomare Verdampfungswärme des Diamanten ist zu 150 kcal, die molare Spaltungswärme des Sauerstoffs zu 110 kcal angenommen.

¹⁴⁸² W. BILTZ, Z. f. anorg. Chem. 89, 141 (1914).

¹⁴⁸³ Ref. Ber. 2, 553 (1869); 3, 991 (1870); ausführliche Mitteilung Lieb. Ann. VIII. Suppl., 133 (1872).

¹⁴⁸⁴ Lieb. Ann. VII. Suppl., 354 (1870).

¹⁴⁸⁵ Eka, dwi, tri sind im Sanskrit die Bezeichnungen der Zahlworte eins, zwei, drei. Ekabor bedeutet also Bor 1, d. h. das nächsthöhere Atomanalogon des Bors; die Vorsilbe dwi- kennzeichnet das zweitnächste höhere Analogon eines Elements usw. (MENDELEJEFF).

Periodisches System der Elemente.

I	II	III	IV	V	VI	VII	0 bzw. VIII
$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ 1 \\ 1,008 \end{array} \right\}$							$\left\{ \begin{array}{l} \text{He} \\ 2 \\ 4,00 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li} \\ 3 \\ 6,94 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Be} \\ 4 \\ 9,02 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{B} \\ 5 \\ 10,82 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{C} \\ 6 \\ 12,00 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{N} \\ 7 \\ 14,008 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ 8 \\ 16,000 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{F} \\ 9 \\ 19,00 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ne} \\ 10 \\ 20,2 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na} \\ 11 \\ 23,00 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mg} \\ 12 \\ 24,32 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Al} \\ 13 \\ 27,1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si} \\ 14 \\ 28,3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{P} \\ 15 \\ 31,04 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{S} \\ 16 \\ 32,07 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ 17 \\ 35,46 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ar} \\ 18 \\ 39,88 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{K} \\ 19 \\ 39,10 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca} \\ 20 \\ 40,07 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sc} \\ 21 \\ 45,10 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ti} \\ 22 \\ 48,1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{V} \\ 23 \\ 51,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr} \\ 24 \\ 52,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mn} \\ 25 \\ 54,93 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe} \\ 26 \\ 55,84 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Co} \\ 27 \\ 58,97 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ni} \\ 28 \\ 58,68 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cu} \\ 29 \\ 63,57 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zn} \\ 30 \\ 65,37 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ga} \\ 31 \\ 69,9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ge} \\ 32 \\ 72,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{As} \\ 33 \\ 74,96 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Se} \\ 34 \\ 79,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ 35 \\ 79,92 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Kr} \\ 36 \\ 83,9 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Rb} \\ 37 \\ 85,44 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sr} \\ 38 \\ 87,6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Y} \\ 39 \\ 88,7 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Zr} \\ 40 \\ 90,6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nb} \\ 41 \\ 93,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mo} \\ 42 \\ 96,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ 43 \\ ? \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ru} \\ 44 \\ 101,7 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Rh} \\ 45 \\ 102,9 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pd} \\ 46 \\ 106,7 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ag} \\ 47 \\ 107,88 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cd} \\ 48 \\ 112,4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{In} \\ 49 \\ 114,8 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sn} \\ 50 \\ 118,7 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb} \\ 51 \\ 121,8 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Te} \\ 52 \\ 127,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{J} \\ 53 \\ 126,92 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{X} \\ 54 \\ 130,2 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cs} \\ 55 \\ 132,8 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ba} \\ 56 \\ 137,4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{La} \\ 57 \\ 139,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ce} \\ 58 \\ 140,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Pr} \\ 59 \\ 140,9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Nd} \\ 60 \\ 144,3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ 61 \\ ? \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Sm} \\ 62 \\ 150,4 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Eu} \\ 63 \\ 152,0 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Gd} \\ 64 \\ 157,3 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Tb} \\ 65 \\ 159,2 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Dy} \\ 66 \\ 162,5 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ho} \\ 67 \\ 163,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Er} \\ 68 \\ 167,7 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tu} \\ 69 \\ 173,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Yb} \\ 70 \\ 175,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Lu} \\ 71 \\ 175,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hf} \\ 72 \\ ? \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ta} \\ 73 \\ 181,5 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{W} \\ 74 \\ 184,0 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} \text{Au} \\ 79 \\ 197,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Hg} \\ 80 \\ 200,6 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Tl} \\ 81 \\ 204,4 \div 210 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Pb} \\ 82 \\ 206,0 \div 214 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Bi} \\ 83 \\ 209,0 \div 214 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Po} \\ 84 \\ 210 \div 218 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ 85 \\ ? \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Os} \\ 76 \\ 190,9 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ir} \\ 77 \\ 193,1 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Em} \\ 86 \\ 218 \div 222 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pt} \\ 78 \\ 195,2 \end{array} \right\}$
$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ 87 \\ ? \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Ra} \\ 88 \\ 222 \div 228 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Ac} \\ 89 \\ 226 \div 228 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Th} \\ 90 \\ 226 \div 232,1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ Pa} \\ 91 \\ 230 \div 234 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma \text{ U} \\ 92 \\ 234 \div 238,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} ? \\ 93 \\ ? \end{array} \right\}$	

wiederkehrenden Gruppenmerkmale. Von den unter dem Symbol eines jeden Elements stehenden Zahlen ist die obere die Ordnungszahl, die untere das Atomgewicht. Bei den Elementepaaren Ar — K, Co — Ni, Te — J zeigt, wie man sieht, die Reihe der Atomgewichte „Verwerfungen“, indem das größere Atomgewicht vorangeht. Nachdem aber die Reihenfolge der Elemente, wie sie sich ja auch schon aus der Gruppenzugehörigkeit ergibt, durch die Bestimmung der Ordnungszahlen mit Hilfe der Hochfrequenzspektren zweifelsfrei festgelegt ist, darf man den Atomgewichten hinsichtlich der Aufeinanderfolge der Elemente keine entscheidende Rolle mehr zuschreiben, zumal da in den Plejaden der Radioelemente (durch das Zeichen Σ vor dem Symbol des Führelements gekennzeichnet) eine Mehrheit von Atomgewichtswerten bei gleicher Ordnungszahl und eine vielfache Überkreuzung der Reihenfolge von Ordnungszahlen und Atomgewichten vorkommt.

In der mit „0 bzw. VIII“ überschriebenen Spalte finden sich zwei verschiedene Elementgruppen vereinigt. Die eine enthält die Familie der „Edelgase“, die keinerlei Verbindungen bildet und daher als „nullwertig“ bezeichnet wird. Zur anderen Gruppe gehören drei Triaden von unter sich jedesmal sehr ähnlichen Elementen. Bei ihnen ist die theoretische Maximalvalenz VIII nicht allgemein ausgeprägt. Nur Ruthenium und Osmium bilden Oxyde, in denen sie achtwertig auftreten; alle anderen Elemente der Gruppe VIII begnügen sich mit niederen Valenzzahlen. Ähnliche Unregelmäßigkeiten finden sich auch noch an anderen Stellen des Systems. So ist vom Brom keine Verbindung bekannt, die der Siebenwertigkeit gegen Sauerstoff entspricht, und Fluor bildet überhaupt keine Verbindung mit Sauerstoff. Andererseits findet sich in der Gruppe I das Kupfer, dessen Maximalvalenz nicht I, sondern II, und das Gold, dessen Maximalvalenz III ist. Weiterhin ist besonders beachtenswert die große Störung in der Reihenfolge der Maximalvalenzen, welche das Dazwischentreten der umfangreichen Sondergruppe der seltenen Erden (vom Praseodym bis zum Lutetium) verursacht; die beim Cerium unterbrochene Folge setzt sich erst in der nächsten Horizontalreihe mit dem Hafnium (siehe Seite 1307) fort. Innerhalb der Gruppe der seltenen Erden findet sich das schon bei den Triaden der Gruppe VIII erkennbare Fehlen einer gesetzmäßigen Abstufung der Eigenschaften mit fortschreitender Ordnungszahl in ganz besonders auffälligem Umfange. Andererseits ist die Folge auch dieser Elemente im Gesamtsystem durch die Ergebnisse der Hochfrequenz-Spektroskopie unzweifelhaft sichergestellt.

Die Gesamtheit der Elemente läßt sich zwanglos in sieben Perioden einteilen, deren jede mit einem Alkalimetall (nur die erste mit Wasserstoff) beginnt und mit einem Edelgase endet. In der Tabelle sind diese Perioden durch Einklammern und durch die rechts neben der Endklammer eingetragene Zahl der zugehörigen Elemente gekennzeichnet. Wie man sieht, gibt es drei kleine, drei große und eine unvollständige letzte Periode. Außer der ersten, nur aus den Elementen Wasserstoff und Helium bestehenden Periode zählen die kleinen Perioden je acht Glieder.

Die ersten beiden großen Perioden enthalten je 18 Glieder, die dritte dagegen infolge der Einschlebung der Gruppe der seltenen Erden 32 Glieder. Die letzte, unvollständige Periode bricht mit ihrem sechsten Gliede, der Uranplejade, ab. Fünf Plätze im System sind noch unbesetzt: Nr. 43 (Ekamangan), Nr. 61 (ein Element aus der Gruppe der seltenen Erden), Nr. 75 (Dwimangan), Nr. 85 (Ekajod) und Nr. 87 (Ekacäsium). Davon

könnten Nr. 85 und 87 „ausgestorbene“ Radioelemente einer unbekannt gebliebenen Familie sein.

Die zweite und dritte der kleinen Perioden zeigen durchaus den gleichen Bau; die übereinanderstehenden Elemente verraten deutlich ihre Zugehörigkeit zu derselben Valenzgruppe. Auch die Ähnlichkeit der in derselben Gruppe stehenden Elemente ist im allgemeinen groß. Eine ganz andere Entwicklung weisen dagegen die beiden folgenden, unter sich wieder weitgehend ähnlichen, großen Perioden auf. Sie beginnen zwar mit Elementen, die den Anfangselementen der beiden kleinen Perioden sehr ähneln; aber schon in der IV. Gruppe setzt eine deutliche Abweichung im Verlaufe ein, die in der VI., VII. und VIII. Gruppe gipfelt, um dann bis zur nächstfolgenden III. Gruppe wieder abzufallen, worauf das Ende der großen Perioden dem der kleinen wiederum durchaus ähnlich wird. Den gleichen Gesamtverlauf zeigt, wenn man von der Unterbrechung durch das Dazwischenkommen der Elemente der seltenen Erden absieht, auch die dritte der großen Perioden.

Aus dieser Betrachtung läßt sich auch ableiten, daß die unbekannten Elemente, die auf die Plätze 43 und 75 gehören, in ihren Eigenschaften dem Mangan entsprechen müssen, das Element Nr. 85 dagegen dem Jod, ferner, daß das Anfangsglied der letzten, unvollständigen Periode (Nr. 87) ein Alkalimetall sein muß.

Die Grenze zweier Perioden ($\uparrow$) wird stets angezeigt durch die Reihenfolge: Sauerstoff-(Schwefel-)Analogon $\rightarrow$ Halogen $\rightarrow$ Edelgas $\begin{smallmatrix} \uparrow \\ \downarrow \end{smallmatrix}$ Alkalimetall $\rightarrow$ Erdalkalimetall $\rightarrow$ Erdmetall. Die großen Perioden enthalten (wenn man wieder von der Störung durch die seltenen Erden absieht) in ihrer Mitte jedesmal die Gruppierung Metall $\begin{smallmatrix} \text{VI} & \text{VII} & \text{I} & \text{II} \\ \uparrow & & & \end{smallmatrix}$ Metall $\rightarrow$ Triade $\rightarrow$ Metall $\rightarrow$ Metall, wobei Metall ein nicht zur Alkalimetallgruppe gehöriges Metall von hohem

Edelgrad (und z. T. variabler Valenzzahl) bedeutet, Metall ein nicht zur Erdalkaligruppe zählendes, teils edleres, teils unedleres Metall, dessen Halogenverbindungen auffallend schwache Elektrolyte sind.

Denkt man sich durch das System von links oben nach rechts unten einen Diagonalstrich gezogen, so finden sich unterhalb dieses Striches vorwiegend die Metalle oder Kationenbildner, oberhalb vorwiegend die Nichtmetalle oder Anionenbildner vor. Zwischen letztere sind allerdings die metallischen Mittelglieder der großen Perioden eingestreut. Als Gegenpole dieser beiden Hauptgruppen der Elemente kann man etwa das Cäsium und das Fluor bezeichnen. Die stärksten polaren Gegensätze zeigen sich überhaupt zu beiden Seiten der Edelgase in den Alkalimetallen einerseits und den Halogenen andererseits, während weiter nach der Mitte aller Perioden hin die Polarität mehr und mehr verschwindet. In der Mitte der großen Perioden finden wir bei den Metallen der Triaden und der ihnen vorausgehenden und der ihnen folgenden Gruppen ganz ausgesprochen die Fähigkeit zur Bildung sowohl von Metallkationen als auch der Anionen von Sauerstoffsäuren oder von Komplexsäuren (Beispiele: Fe^{++} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; Mn^{++} , MnO_4^- ; Cr^{+++} , CrO_4^{2-} ; Ag^+ , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$; Au^+ , AuO_2^- ; Hg^{++} , HgJ_4^{2-} ; Zn^{++} , ZnO_2^{2-}). Doch zeigt sich hier, wie auch in etwas größerer Entfernung von der Periodenmitte, trotz charakteristischer Metallnatur des Elements teilweise die Unfähigkeit zur Bildung von Metallkationen, indem z. B. die Halogenverbin-

dungen entweder sehr schlechte Elektrolyte oder geradezu Nichtelektrolyte sind, die weitgehende Hydrolyse erfahren, und indem Metallsalze im engeren Sinne auch sonst nicht gebildet werden. Daher lassen sich diese Metalle auch nicht durch Elektrolyse gewinnen (Ge, Mo, W, Ta).

Den typischen Kationenbildnern (an ihrer Spitze den Alkalimetallen) schreiben wir elektropositiven Charakter, den mit entgegengesetzter Polarität behafteten Anionenbildnern (in erster Linie den Halogenen) elektronegativen Charakter zu. In den Mittelgruppen des Systems verwischen sich diese Charaktere sehr stark; es herrscht elektrochemische Indifferenz. Man darf aber, auch wenn sich elektrochemisch eine bestimmte Polarität nicht nachweisen läßt, auf ihr Vorhandensein schließen, wenn ein Element ausgesprochene Neigung zur Bildung von Verbindungen mit Elementen entweder vom elektropositiven oder vom elektronegativen Flügel des Systems äußert.

Mehrere Elemente sind befähigt, sowohl mit elektropositiveren als auch mit elektronegativeren Elementen, z. B. einerseits mit Alkalimetallen oder mit Wasserstoff, anderseits mit Halogenen oder mit Sauerstoff, Verbindungen einzugehen. Diese Elemente zeigen somit eine gewisse Zwitternatur. Gleichzeitig erweist sich die hierbei entwickelte Maximalvalenz in den beiden Gruppen von Verbindungen verschieden. So bindet Schwefel maximal nur zwei Atome Alkalimetall oder Wasserstoff, aber sechs Atome Fluor oder drei Atome Sauerstoff. Jod zeigt die Wasserstoffwertigkeit I, aber die Sauerstoffwertigkeit VII im Maximum. Stickstoff ist gegenüber Wasserstoff höchstens dreiwertig, gegenüber Sauerstoff maximal fünfwertig. Kohlenstoff entwickelt beiden Elementen gegenüber die Maximalvalenz IV. In jedem dieser Fälle ergeben also die Maximalvalenzen nach den beiden Richtungen die Summe acht.

Wegen der polaren Verschiedenheit der beiden Gruppen von Valenzen liegt die Annahme nahe, daß hier verschiedene Arten von Valenzen in Tätigkeit treten. Die Sauerstoffvalenzen werden Haupt- (oder Normal-) Valenzen, die Wasserstoffvalenzen dagegen Neben- (oder Kontra-)Valenzen genannt. Ihre Summe ist bei allen Elementen acht. Die Maximalzahl der Hauptvalenzen ist zugleich die Gruppennummer im periodischen System.

Der augenscheinliche Zusammenhang zwischen der Polarität der verschiedenen Valenzgruppen und dem elektrochemischen Charakter von Elementen und Verbindungen hat schon vor der Begründung der neueren Atomtheorie den Versuch einer Systematik der chemischen Verbindungen auf der Grundlage der Elektroaffinität veranlaßt.¹⁴⁸⁶ Doch entzieht sich eine größere Zahl von Einzelfällen der ungezwungenen Einordnung in ein solches System.

Ebenso wie Hauptvalenzen latent bleiben können, treten vielfach auch Nebenvalenzen nicht in die Erscheinung, so namentlich in der I. und II. Gruppe des periodischen Systems. Auch die nach dem obigen Schema anzunehmenden acht Nebenvalenzen der Edelgase verraten sich in keiner Weise. Bei den leichteren Halogenen ist umgekehrt die Nebenvalenz vorherrschend, beim Fluor überhaupt allein vorhanden, während die Hauptvalenzen nur relativ schwach sind. Dagegen scheinen die beiden Valenzgruppen beim Kohlenstoff ziemlich gleich stark zu sein; denn sonst wäre der glatte Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch Halogen

¹⁴⁸⁶ R. ABEGG und G. BODLÄNDER, Z. f. anorg. Chem. 20, 453 (1899); R. ABEGG, Videnskabselsk. Skr., I. Math.-nat. Kl. 1902, Nr. 12.

und andere Atome oder Atomgruppen von elektronegativem Charakter nicht verständlich. Der bei derartigen Substitutionsreaktionen erforderliche Wechsel der Polarität am Kohlenstoffatom muß also sehr leicht vonstatten gehen.

Die Anwendung der neueren Atomtheorie auf diese Fragen wird weiter unten erörtert werden.

519. Molekularverbindungen und Koordinationslehre. Während sich eine große Zahl chemischer Verbindungen in das im vorigen Kapitel entwickelte Valenzschema einordnen läßt, macht die Unterbringung einer bestimmten Klasse von Verbindungen erhebliche Schwierigkeiten. Es sind das die sogenannten Molekularverbindungen (Molekülverbindungen), d. h. Verbindungen, die durch die Vereinigung von für sich valenztheoretisch als gesättigt anzusprechenden Molekeln entstehen. Hierher gehört die Anlagerung von Wasser an Salze und sonstige Verbindungen (Bildung von Hydraten), die Addition von Ammoniak an die verschiedenartigsten Stoffe (Bildung von Ammoniakaten u. dgl.), die Bildung komplexer Verbindungen aus der Klasse der Säuren, Salze und Basen, wie der Platinchlorwasserstoffsäure, der (komplexen) Doppelcyanide usw. Eine große Zahl, wenn nicht die Gesamtheit, der sogenannten Doppelsalze dürfte ebenfalls hierher zu rechnen sein. Daß beim Lösen viele dieser Verbindungen mehr oder weniger vollständig in ihre Komponenten zerfallen, ist für die Auffassung von dem Wesen dieser Stoffe nicht von entscheidender Bedeutung. Jedenfalls ist vielfach das Auftreten von chemischen Gleichgewichtszuständen zwischen derartigen Verbindungen und ihren Komponenten, und zwar gerade auch im Zustande der Schmelze oder der Lösung, ja z. T. sogar im Dampfe, nachgewiesen worden (siehe Seite 617, 661, 664).

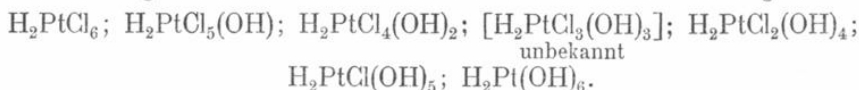
Es kann danach nicht zweifelhaft sein, daß auch zwischen Molekeln, in denen alle normalen Valenzen der Atome untereinander als abgesättigt anzusehen sind, noch chemische Valenzkräfte wirksam werden. Ihren Ursprung wird man darin suchen müssen, daß die Sättigung der Normal- oder Hauptvalenzen doch noch irgendwelche Valenzen freiläßt, und wird hierbei natürlich an die Nebervalenzen denken¹⁴⁸⁷, die somit gleichzeitig mit den Hauptvalenzen in Wirkung treten können (nicht nur wahlweise, je nach Art des Partners, mit ihnen abwechselnd, wie das im vorigen Kapitel zunächst angenommen war).

Die genauere Untersuchung derartiger Verbindungen hat weiterhin gelehrt, daß zwischen Haupt- und Nebervalenzen doch nicht jener polare Gegensatz bestehen kann, wie ihn das so einfach und durchsichtig erscheinende Valenzschema der Gruppeneinteilung im periodischen System anzunehmen nahelegt. Es sind vielmehr nach dem Verhalten der „Verbindungen höherer Ordnung“ — wie die Molekularverbindungen im Gegensatze zu den Atomverbindungen, den „Verbindungen erster Ordnung“, auch genannt werden — Hauptvalenzen und Nebervalenzen grundsätzlich als gleichartig und gleichwertig anzusehen. Hierauf weist insbesondere der Umstand hin, daß beide Arten von Valenzen mit Vorliebe gegenüber dem gleichen

¹⁴⁸⁷ In einzelnen Fällen, z. B. bei der Anlagerung von Wasser an manche gesättigten Verbindungen, ließe sich allerdings formal auch ohne Heranziehung von Nebervalenzen auskommen, indem man die Anlagerung des Wassers als eine Bindung von Hydroxylgruppen durch Hauptvalenzen deutet. In den meisten anderen Fällen aber besteht keine Möglichkeit, in dieser Weise zu verfahren. Es ist daher unerlässlich, zur Erklärung der Bildung von Molekularverbindungen die allgemein verwendbare Annahme des Vorhandenseins von Nebervalenzen heranzuziehen.

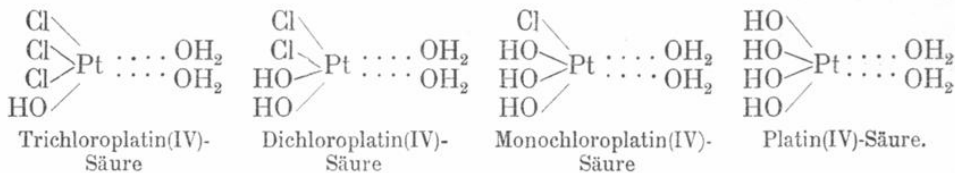
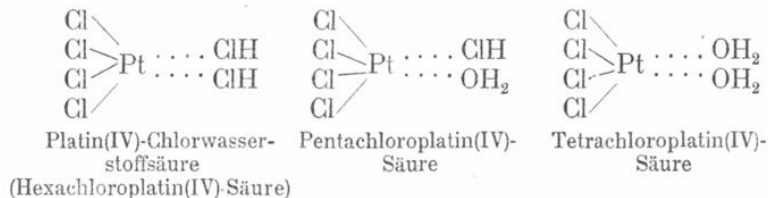
Partner (Halogen, Sauerstoff, Schwefel usw.) entwickelt werden, was beim Vorhandensein eines polaren Gegensatzes nicht zu erwarten wäre.

So addiert z. B. das Platin(IV)-Chlorid (PtCl_4) einerseits zwei Molekeln Chlorwasserstoff, andererseits zwei Molekeln Wasser und bildet damit die zweibasischen Säuren H_2PtCl_6 und $\text{H}_2\text{PtCl}_4(\text{OH})_2$. In beiden sind die Chloratome, im ersten Produkt sechs, im zweiten vier, augenscheinlich gleichartig gebunden; denn keins von ihnen wird in wässriger Lösung in nennenswertem Umfange als Ion Cl' abgespalten, alle haften vielmehr fest am Platin und bilden mit diesem zusammen ein komplexes Anion (PtCl_6'' bzw. $\text{PtCl}_4(\text{OH})_2''$). Dabei können sich Chloratome und Hydroxylgruppen gegenseitig vollkommen vertreten, wie aus der Existenz der folgenden Reihe von Verbindungen — sämtlich zweibasischen Säuren — hervorgeht:



Sehr merkwürdige Erscheinungen treten auf, wenn sich Ammoniak als Klomplexbildner an salzartige Verbindungen anlagert.

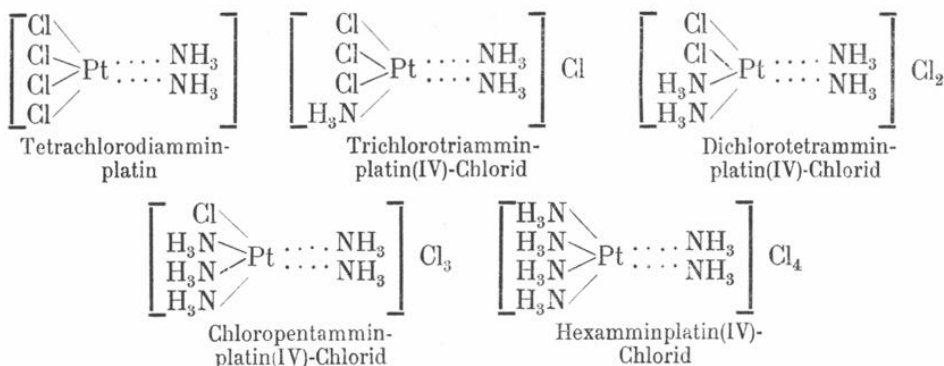
Am Platin(IV)-Chlorid und am Platin(IV)-Hydroxyd sind augenscheinlich noch zwei Nebervalenzen verfügbar, die entweder durch Chlorwasserstoff oder durch Wasser abgesättigt werden können. Auf diese Weise kommen die vorstehend aufgeführten sieben Verbindungen zustande, wie sich aus den folgenden Formelbildern ergibt, in denen die Hauptvalenzen durch ausgezogene, die Nebervalenzen durch punktierte Striche angedeutet sind:



An Stelle des Chlorwasserstoffs oder Wassers kann nun Ammoniak treten. Man erhält dann bei schrittweise erfolgreicher Einführung von Ammoniak folgende Verbindungen:

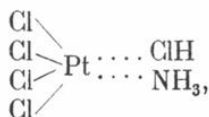


Von diesen ist die erste das Analogon zu Verbindungen des Platin(IV)-Chlorids mit HCl oder H_2O . In den übrigen vier Verbindungen hat sich dagegen das Ammoniak offenbar Schritt für Schritt an die Stelle der durch Hauptvalenzen an das Platin gebundenen Chloratome gesetzt und diese vom Zentralatom (Pt) abgedrängt. Jedes in dieser Weise verdrängte Chloratom unterliegt nämlich nicht mehr derselben festen Bindung an das Platinatom, sondern wird nunmehr in wässriger Lösung als Ion Cl' abgespalten, was auf eine gewisse Lockerung des Verbandes schließen läßt. Um diesem Unterschiede Rechnung zu tragen, schreibt man die Formeln der vorstehenden Verbindungen folgendermaßen:



Die innerhalb der eckigen Klammern stehenden Atome bilden einen festen (Kern-)Komplex und sind unfähig zur Abspaltung als Ion, können vielmehr nur als Ganzes Kationen bilden. Im Gegensatz dazu sind die außerhalb der Klammern stehenden Chloratome zur Ionisation befähigt. Demnach ist die erste Verbindung ein Nichtelektrolyt, die zweite ein binärer Elektrolyt mit den Ionen $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$ und Cl^- , die dritte ein ternärer Elektrolyt mit den Ionen $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ und 2Cl^- , die vierte ein quaternärer Elektrolyt mit den Ionen $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_5]^+$ und 3Cl^- , während die fünfte als quinärer Elektrolyt die Ionen $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^+$ und 4Cl^- bildet.

Endlich existiert noch eine Verbindung, in der nur eine Nebenvalenz durch NH_3 , die andere durch HCl abgesättigt ist. Es ist das eine einbasische Säure von der Konstitution



welche in die Ionen H^+ und $[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]^-$ zerfällt.

Die Erscheinung einer Lockerung der Bindungen zwischen Platin und Chlor durch das Hinzutreten des Ammoniaks wird in der Weise gedeutet, daß sich dieses in die Verbindung PtCl_4 „einlagert“ und dabei die Chloratome in eine „äußere Bindungssphäre“ verdrängt, während es selbst die innere Sphäre für sich in Anspruch nimmt. Charakteristisch für diese äußere Bindungssphäre würde dann also die ausgesprochene Neigung der in ihr gebundenen Atome oder Atomkomplexe zur Ionisation sein. Ähnliche Erscheinungen sind in verschiedenen anderen Fällen beobachtet worden; der bekannteste ist der Fall der Amminderivate der Kobaltisalze.

Was die Anzahl von Valenzen betrifft, die in „innerer Sphäre“ wirksam sein können, so hat sich ihr Maximalwert bei den meisten Elementen, die zur Bildung komplexer Verbindungen befähigt sind, erfahrungsgemäß zu sechs ergeben, bei einer kleineren Anzahl, wozu der Kohlenstoff und einige seiner Nachbarn im periodischen System gehören, zu vier. Diese Maximalwerte heißen die Koordinationszahlen¹⁴⁸⁸ der betreffenden Elemente (A. WERNER).

¹⁴⁸⁸ Eine eingehende Behandlung erfährt dieser Gegenstand sowie die gesamte Theorie der Molekularverbindungen in dem grundlegenden Werke von A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie* (Die Wissenschaft, Bd. 8, Vieweg, Braunschweig), auf das hier nachdrücklich hingewiesen sei. Auf organischem Gebiete ist neuerdings ein Seitenstück in Gestalt von P. PFEIFFERS Buch „Organische Molekülverbindungen“ (Enke, Stuttgart, 1922) erschienen.

Verbindungen, in denen die volle Valenzzahl der inneren Sphäre in Anspruch genommen ist, heißen „koordinativ gesättigt“.

Es entsteht nun weiterhin die Frage nach den Valenzkräften, die zwischen den in äußerer Sphäre befindlichen, „ionogen“ gebundenen Atomen oder Atomgruppen und dem Kern-Komplex wirksam sind. Sie gehen vermutlich zum Teil ebenfalls vom Zentralatom des Kern-Komplexes (in unserem obigen Beispiele also vom Platin) aus; wahrscheinlich aber wirken daneben auch noch Valenzkräfte zwischen den übrigen Bestandteilen des Kern-Komplexes und den ionogen gebundenen Teilen der Gesamtmolekel. Das ist schon deswegen anzunehmen, weil die Verdrängung durch Einlagerung auf einem gewissen polaren Gegensatz der konkurrierenden Molekelbestandteile zu beruhen scheint. Wir haben es also auch hier mit einer Erscheinung zu tun, die einen Hinweis auf eine Auflösung einzelner Valenzen in Teilvalenzen liefert.

Die durch die Valenzkräfte der Koordinationsgruppe gebundenen Atome oder Atomgruppen erfahren eine räumliche Orientierung um das Zentralatom, wie das Auftreten von Stereoisomerie bei derartigen Verbindungen beweist. Gleichwohl sprechen gewisse Erscheinungen, auf die an anderer Stelle eingegangen wird, gegen die Annahme von entsprechend gerichteten Einzelkräften und für die Vorstellung von einem allseitig wirkenden Valenzkraftfelde, in dem sich die gebundenen Komponenten nach bestimmten raumsymmetrischen Gleichgewichtsbedingungen um das Zentralatom herum anordnen.

Erwähnt sei noch, daß die Gesamtvalenzzahl, falls man für die Bindung in innerer und in äußerer Sphäre allein das Zentralatom verantwortlich macht, die im vorigen Kapitel genannte Summe acht der Haupt- und Nebenvalenzen z. T. beträchtlich überschreitet. Darauf ist aber kein besonderer Wert zu legen, weil ohne Zweifel nicht nur vom Zentralatom, sondern auch von den sonstigen Bestandteilen des Kern-Komplexes Valenzkräfte nach der äußeren Sphäre hinübergreifen.

580. Das Wesen der chemischen Bindung nach der neueren Atomtheorie. Nach der Theorie von RUTHERFORD-BOHR, die bereits im Kapitel 536 kurz skizziert worden ist, stellen die Atome winzige Planetensysteme dar, in denen ein positiv geladener Kern die Rolle des Zentralkörpers, Elektronen, deren Anzahl der Kernladungszahl entspricht, die der Trabanten spielen. Im Gegensatz zu den astronomischen Planetensystemen bewegen sich aber in den Atomen die Trabanten nur auf bestimmten, quantentheoretisch „erlaubten“ Bahnen reibungslos, d. h. ohne Energieverlust, der in diesem Falle in Gestalt der Emission elektromagnetischer Wellen eintreten würde. Beim Übergange eines Elektrons von einer Quantenbahn zu einer anderen verändert sich der Energieinhalt des Systems (Kern + Elektron); er nimmt zu, wenn das Elektron in eine fernere (höhere) Quantenbahn springt, und nimmt ab, wenn der Sprung in einer dem Kern näheren (niederen) Quantenbahn endet. Die Energiedifferenz wird im ersteren Falle von außen aufgenommen (durch Elektronenstoß oder durch Absorption monochromatischer Strahlung), im zweiten Falle nach außen abgegeben (in Gestalt monochromatischer Strahlung). Stoßenergie der Elektronen und Frequenz der Strahlung sind dabei quantenmäßig festgelegt.

Die außerordentlichen Erfolge, welche dieser neueren Atomtheorie auf dem Gebiete der Lehre von dem Bau der Spektren und der Beeinflussung von Spektrallinien durch magnetische und elektrische Kräfte (ZEEMAN-Effekt

und STARK-Effekt) beschieden waren, hat ihr Ansehen gewaltig gesteigert und eine Reihe schwerwiegender Bedenken grundsätzlicher Art, die sich gegen sie, wie gegen die ihr zugrundeliegende Quantentheorie, erheben lassen, in den Hintergrund gedrängt.

In einem unverkennbaren Mißverhältnis zu den genannten Leistungen der neueren Atomtheorie stehen die bisherigen Ergebnisse der Bemühungen, den Aufbau der Elektronenhülle der Atome im einzelnen zu ergründen. Bis in die neueste Zeit hinein haben die Ansichten hierüber geschwankt und gewechselt, und als einziges Ergebnis, das wohl allseitig anerkannt ist, läßt sich nur die Folgerung aus verschiedenartigen Beobachtungen hervorheben, daß die Elektronen derselben Hülle im allgemeinen nicht sämtlich in gleichartigen Beziehungen zum Kern stehen, sondern unter sich verschiedene Gruppen bilden, deren jede durch gleichartige Beziehungen der ihr zugehörigen Elektronen zum Kern gekennzeichnet ist. Man spricht gewöhnlich von verschiedenen „Schalen“ oder Zonen der Elektronenhülle. Da aber diese Bezeichnungsweise den irrigen Eindruck hervorrufen kann, als seien etwa die Elektronen derselben Schale in dieser irgendwie fixiert, ihre Bahnen damit in bestimmten, von Schale zu Schale nach außen zu steigenden Minimalentfernungen vom Kern festgelegt, wollen wir an der Bezeichnung „Gruppe“ festhalten. Sie soll ausdrücken, daß die Bahnen der in ihr vereinigten Elektronen um den Kern gleichartig sind. Allerdings besteht wohl zwischen den Elektronen derselben Gruppe insofern eine gewisse gegenseitige Abhängigkeit, als die räumliche Lage der verschiedenen Elektronenbahnen zum Kern nicht beliebig ist, sondern bestimmten Symmetriegesetzen gehorcht.

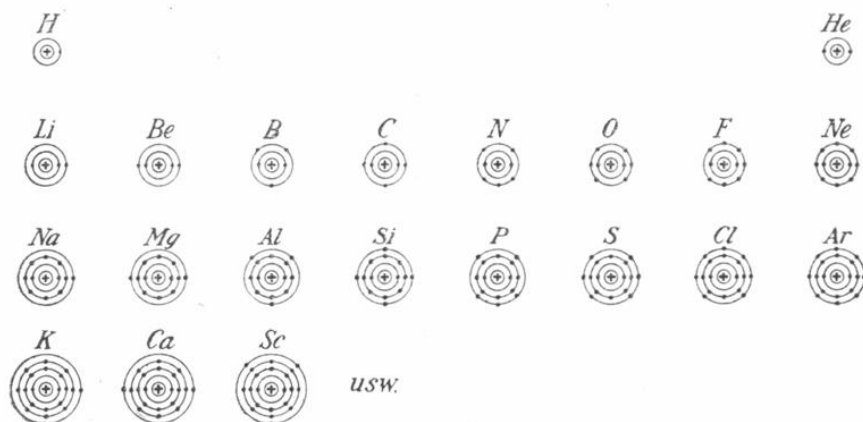
Weiterhin ist die Frage nach der Besetzung der verschiedenen Gruppen mit Elektronen lebhaft erörtert worden, ohne daß jedoch auch hier ein völlig eindeutiges Ergebnis erzielt worden wäre. Eine Vorstellung, die mancherlei gewichtige Gründe für sich hat, sei hier als die zurzeit plausibelste wiedergegeben.¹⁴⁸⁹

Geht man im periodischen System der Elemente von niederen nach höheren Ordnungszahlen (= Kernladungszahlen) vor, so steigt für je eine Einheit der letzteren die Anzahl der Elektronen in der Hülle des neutralen Atoms um Eins. Es hat also das Wasserstoffatom ein Elektron, das Helium zwei, das Lithium drei und so fort bis zum Neon als dem Endgliede der zweiten Periode, das zehn Elektronen besitzt. Nun wird der äußersten Elektronengruppe, d. h. der Gruppe derjenigen Elektronen, die im Maximalabstande („Aphel“) am weitesten vom Kerne entfernt sind, die entscheidende Rolle nicht nur beim Zustandekommen der optischen Spektren zugeschrieben (siehe Kapitel 536), sondern auch bei der Ausbildung der chemischen Bindungen. Sie heißen daher auch Valenzelektronen, und es wird angenommen, daß bei Elementen derselben Valenzgruppe des periodischen Systems dieselbe Anzahl von Elektronen in dieser äußersten Elektronengruppe vorhanden ist. Mithin wird sich hier beim Lithium die Zahl 1, die bereits beim Wasserstoff vorhanden war, wiederholen, zum zweiten Male dann beim Kalium und so fort bei den übrigen Gliedern der Alkalimetallgruppe. Wir kommen also zu folgender schematischer Darstellung der Elektronen-anordnung.

¹⁴⁸⁹ Siehe hierzu W. KOSSEL, „Valenzkräfte und Röntgenspektren“ (Springer, Berlin, 1921); jedoch auch N. BOHR, Drei Aufsätze über Spektren und Atombau (Sammlung Vieweg, Heft 56, Braunschweig, 1922).

Nachdem beim Helium eine innere Gruppe von zwei Elektronen gebildet ist, treten weitere Elektronen als äußere Gruppe in einer bis auf acht steigenden Anzahl hinzu; die neue Gruppe ist beim zweiten Edelgase, dem Neon, vollständig. Derselbe Vorgang wiederholt sich in der nächsten Periode und liefert im Argon ein Atom mit drei vollständigen Elektronengruppen, von denen die innerste zwei, die beiden äußeren je acht Elektronen enthalten. Diese Anordnung trägt dem Ansteigen der Hauptvalenzzahl bis auf den Wert 7 Rechnung und erklärt zugleich den ausgesprochen polaren Charakter der beiderseitigen Nachbarn der Edelgase, wie weiter unten gezeigt werden wird.

Schematische Darstellung der Elektronenanordnung in den
Atomen der Elemente.



Schwierigkeiten ergeben sich dann aber in den folgenden großen Perioden des Systems, weil deren Mitte Elemente von schlecht definierter Valenzzahl enthält, wie oben bereits auseinandergesetzt wurde. Diese Schwierigkeiten häufen sich in der dritten großen Periode, zu der bekanntlich die Elemente der seltenen Erden gehören. Um die in diesen Fällen vorliegenden Abweichungen vom normalen Aufbau der Elektronenhülle, wie er uns so einfach und regelmäßig in den beiden kleineren Perioden entgegentritt, zu erklären, ist man genötigt anzunehmen, daß neu hinzutretende Elektronen nicht in der äußersten bereits vorhandenen Gruppe oder wenigstens nicht allein in ihr Platz finden, sondern zu den nächsten der inneren Gruppen treten. In welcher Weise das erfolgen könnte, ist aus dem folgenden Zahlenschema ersichtlich, das einen Überblick über das ganze periodische System gibt.¹⁴⁹⁰ Die vermutliche Anordnung der Elektronen in den aufeinander folgenden Gruppen ist durch die Reihe der neben der Ordnungszahl eines jeden Elements untereinander stehenden Zahlen angedeutet. Die eingeklammerten Fragezeichen bedeuten, daß hinsichtlich der Verteilung der Elektronen auf die betreffenden Gruppen Unsicherheit besteht; ihre Gesamtzahl steht rechts neben der Klammer.

Über den Aufbau der innersten Gruppen geben die Hochfrequenzspektren gewisse Aufschlüsse, die freilich auch noch verschieden gedeutet werden.

¹⁴⁹⁰ Gruppeneinteilung im wesentlichen nach N. BOHR, siehe Fußnote 1489. Vgl. aber auch R. LADENBURG, Ztschr. f. Elektrochem. 26, 264 (1920).

Ag	2 8 18 {?}19 {?}	Cl	2 8 18 18 2	In	2 8 49 18 18 3	Sn	2 8 18 18 4	Sb	2 8 18 18 5	Te	2 8 52 18 6	J	2 8 18 18 7	X	2 8 54 18 18 8						
Cs	2 8 18 18 8 8 1	Ba	2 8 18 18 8 2	La	2 8 18 57 18 8 3	Ce	2 8 18 18 58 8 4	Pr	2 8 18 59 {?}31 {?}	Nd	2 8 18 60 {?}32 {?}	Sm	2 8 18 62 {?}33 {?}	Eu	2 8 18 63 {?}34 {?}	Gd	2 8 18 64 {?}35 {?}	Tb	2 8 18 65 {?}36 {?}	Dy	2 8 18 66 {?}37 {?}
Ho	2 8 18 68 {?}39 {?}	Tu	2 8 18 69 {?}40 {?}	Yb	2 8 18 70 {?}41 {?}	Hf	2 8 18 32 {?}12 {?}	Ta	2 8 18 32 {?}13 {?}	W	2 8 18 32 {?}14 {?}	?	2 8 18 32 {?}15 {?}	Os	2 8 18 32 {?}16 {?}	Ir	2 8 18 32 {?}17 {?}	Pt	2 8 18 32 {?}18 {?}		
Au	2 8 18 32 {?}19 {?}	Hg	2 8 18 32 18 2	Tl	2 8 18 32 18 3	Pb	2 8 18 32 18 4	Bi	2 8 18 32 18 5	Po	2 8 18 32 18 6	?	2 8 18 32 18 7	Em	2 8 18 32 18 8						
?	2 8 18 32 18 8 1	Ra	2 8 18 32 18 8 2	Ac	2 8 18 32 18 8 3	Th	2 8 18 32 18 8 4	Pa	2 8 18 32 18 {?}13 {?}	U	2 8 18 32 18 {?}14 {?}										
87		88		89		90		91		92		85		86							

Was uns hier am meisten interessiert, ist Zahl und Anordnung der Valenzelektronen, die wir im allgemeinen in der äußersten Elektronengruppe zu suchen haben. Es muß zugegeben werden, daß alle in dieser Hinsicht bisher gemachten Vorschläge noch nicht imstande sind, alle Einzelheiten der Valenzfragen befriedigend zu beantworten. Insbesondere sind die meisten Beziehungen zwischen Haupt- und Nebervalenzen ein dunkler Punkt in jeder Theorie der chemischen Bindung vom Standpunkte der Valenzelektronen-Auffassung.

In mancher Hinsicht hat eine von W. KOSSEL aufgestellte Theorie¹⁴⁹¹ der chemischen Bindung Fortschritte gebracht in den Versuchen, die chemische Affinität auf elektrische Kräfte zurückzuführen, welche Anschauung sich ja beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse vom Aufbau der Atome geradezu aufdrängt.

Es war bereits davon die Rede, daß man den Elektronen der äußersten Gruppe, den Valenzelektronen, eine besondere Rolle beim Zustandekommen chemischer Bindungen zuschreibt. Hierbei sind zwei grundsätzlich verschiedene Fälle zu unterscheiden. Gemeinsam ist natürlich beiden, daß die Valenzelektronen vor und nach dem Eintritte der Atome in chemische Reaktionen sich nur auf Quantenbahnen bewegen, deren Lage dem jeweiligen Energieinhalte entspricht. Im übrigen unterscheiden sich die beiden Fälle durch das Schicksal der Valenzelektronen.

1. Fall. Ein Valenzelektron oder mehrere Valenzelektronen scheiden aus der Elektronenhülle des einen Atoms aus und treten in die Elektronenhülle des anderen Atoms ein. Die Folge ist ein Minus an negativer Ladung bei dem ersten und ein Plus an negativer Ladung bei dem zweiten Atom, d. h. ersteres ist ein positiv geladenes Ion (Kation), letzteres ein negativ geladenes Ion (Anion) geworden (siehe S. 1161). Beide haften infolge der entgegengesetzten Ladungen aneinander, indem sie sich so weit einander nähern, als die abstoßende Wirkung der negativen Elektronenhüllen beider Atome gestattet. Diese Art chemischer Bindung, die also auf der Entstehung von Atomionen und deren gegenseitiger Anziehung beruht, heißt heteropolare oder ionogene Bindung.

Wir erkennen sogleich, daß diese einfache und befriedigende Vorstellung unsere Anschauungen über die Elektroaffinität (siehe S. 115, 118) auf eine ganz neue Grundlage stellt und den etwas unklaren Begriffen, auf die wir früher angewiesen waren, erst einen der rechnerischen Behandlung zugänglichen Inhalt gibt.

Der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation besteht im Sinne dieser Auffassung in einer räumlichen Trennung der in der ungespaltenen Verbindung bereits fertig gebildeten Ionen voneinander. Daß hierbei der Dielektrizitätskonstante des Mediums ein entscheidender Einfluß zukommt, ist bereits an anderer Stelle (S. 135, 1050) auseinandergesetzt worden. Freilich darf nicht verschwiegen werden, daß es fraglich erscheinen muß, ob man auf intramolekulare elektrische Kraftfelder den Begriff der Dielektrizitätskonstante des Mediums, das sich ja doch gar nicht zwischen den einander anziehenden Ionen befindet, anwenden kann. Anders steht es natürlich mit der gegenseitigen Anziehung bereits getrennter Ionen und ihrer Beeinflussung durch die Dielektrizitätskonstante.

¹⁴⁹¹ Ann. d. Phys. [4] 49, 229 1916); Ztschr. f. Elektrochem. 26, 314 (1920).

Es ist lehrreich, festzustellen, daß die Entwicklung der Wissenschaft gelegentlich einen Kreislauf durchmacht. Die vorstehend dargelegte, neueste Vorstellung deckt sich im Endergebnis mit der auf S. 1162 erwähnten Theorie von DAVY, wenngleich die Grundlagen, auf welche dieser sich stützte, ganz anderer Art waren, als diejenigen, mit denen wir heutzutage arbeiten.

2. Fall. Es kommt nicht zu einem vollständigen Übertritt der Valenzelektronen oder eines Teils von ihnen aus dem Verbande des einen Atoms in den des anderen, sondern die Bindung der Atome aneinander erfolgt durch gleichzeitige Zugehörigkeit gewisser Valenzelektronen zu beiden Atomen, d. h. ein Valenzelektron oder mehrere ändern ihre Bahn und beschreiben in der Verbindung Bahnen, welche beiden Atomen quantentheoretisch zugeordnet sind. Über die Art dieser Bahnen lassen sich gegenwärtig sonst noch keine bestimmten Aussagen machen. Das Problem ihrer Berechnung ist außerordentlich verwickelt und bietet so große Schwierigkeiten, daß es nicht einmal in dem einfachsten überhaupt denkbaren Falle, dem der Wasserstoffmolekel H_2 , also eines Gebildes aus zwei einfach positiv geladenen Kernen und zwei Elektronen, bis jetzt einwandfrei gelöst ist, d. h. so, daß sich alle Eigenschaften des molekularen Wasserstoffs aus dem Modell der Wasserstoffmolekel ebenso berechnen lassen, wie die Eigenschaften des Wasserstoffatoms aus dem BOHRschen Atommodell. Diese Art der Bindung, die also z. B. zwischen gleichartigen Atomen und verschiedenartigen Atomen ohne deutlichen polaren Gegensatz anzunehmen ist, heißt homöopolare Bindung. Sie ist nicht ionogen, eben wegen des Mangels an polarem Gegensatz zwischen den Komponenten.

Gerade so wenig wie aber eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden, Kationenbildnern und Anionenbildnern, Elektrolyten und Niehtelektrolyten besteht, kann man auch die Verbindungen heteropolaren Charakters scharf von denjenigen homöopolaren Charakters trennen, und so muß man denn annehmen, daß Valenzelektronen auch aus Quantenbahnen, die zwei Atomen zugeordnet sind, in die dem Verbande nur des einen Atoms zugehörigen Bahnen der Atomionen überspringen können, d. h. daß eine an sich homöopolare Bindung in gewissem Umfange auch Ionenbildung gestattet. Diese Verhältnisse erinnern an die zwischen Pseudosäuren, echten Säuren und ihren Ionen obwaltenden Beziehungen (siehe S. 993).

Nach der von KOSSEL aufgestellten Theorie, die sich in der Hauptsache mit den heteropolaren Verbindungen beschäftigt und auf diesem Gebiete in manche Zusammenhänge Licht und Ordnung bringt, soll die Elektronen-anordnung der Edelgase sich durch besondere Stabilität auszeichnen, was die chemische Indifferenz dieser Elemente verständlich erscheinen läßt. Demgemäß sollen die anderen Elemente das Bestreben zeigen, die Anordnung ihrer Valenzelektronen derjenigen der Edelgase nach Möglichkeit anzupassen. Von den beiden Nachbarn des Neons im periodischen System, einerseits dem Fluor, andererseits dem Natrium, ist also z. B. zu erwarten, daß sie jede Gelegenheit benutzen werden, ihre äußerste Elektronengruppe in eine Achtergruppe, wie beim Neon, zu verwandeln. Zu diesem Zwecke braucht das Natrium nur sein einziges Valenzelektron abzugeben; das Ergebnis ist das Natriumion, ein sehr beständiges Gebilde, das in der Tat in seinem Verhalten einen gewissen Edelgrad verrät. Das Fluoratom anderer-

seits gelangt in den Zustand der Edelgasähnlichkeit durch Aufnahme eines Elektrons in die Siebenergruppe seiner Valenzelektronen, d. h. ebenfalls durch den Übergang in den Ionenzustand. Treffen gar beide Atome aufeinander, so wird bei der Leichtigkeit, mit der das Alkalimetall sein Valenzelektron ausstößt, und der Begierde, mit der das Halogen ein Elektron aufnimmt, die Bildung der heteropolaren Verbindung NaF mit großer Heftigkeit erfolgen. Dies ist das Geheimnis der starken Affinität zwischen Alkalimetallen und Halogenen. In allen anderen Fällen dieser Elementgruppen liegen die Bedingungen im wesentlichen gleichartig.

Je weiter nun ein Element im periodischen System seitlich von der Gruppe der Edelgase absteht, desto weniger ausgesprochen wird seine Neigung zur Angleichung seiner Valenzelektronen-Anordnung an die der Edelgase sein; denn eine bereits vorhandene polare Ionenladung erschwert die Abgabe oder Aufnahme weiterer Elektronen. Andererseits werden mehrfach geladene Atome (mehrwertige Atomionen) eine wesentlich stärkere Anziehung auf einfach geladene Atome (einwertige Atomionen) und erst recht auf mehrfach geladene Atome entgegengesetzten Vorzeichens ausüben, als einfach geladene Atome. Aus diesen Voraussetzungen ergeben sich recht einfache Folgerungen hinsichtlich der Befähigung der verschiedenen Elemente zur Bildung heteropolarer binärer Verbindungen, Folgerungen, die in vielem durch die Erfahrung bestens bestätigt werden. Als weitere Eigenschaft, welche insbesondere für die Bindung von Molekeln aneinander und die Entstehung von Elektrolyten bei solchen Reaktionen wesentlich ist, kommt das Atomvolum in Betracht, weil Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen elektrisch geladenen Körpern nicht nur durch die Größe der Ladungen, sondern auch durch die Entfernung der Körper voneinander bestimmt werden. So lassen sich denn sehr viele Tatsachen auf dem Gebiete der chemischen Verwandtschaft durch die von den Atomkernen und ihren Elektronenhüllen ausgehenden Anziehungs- und Abstoßungskräfte in befriedigender Weise deuten. In diesem System finden gerade auch die Molekularverbindungen zwanglos Unterkunft. Ferner finden in vielen Fällen die maximalen Valenzahlen eine einfache physikalische Erklärung.

Daß in einem System, das sich auf den Begriff der Feldwirkung elektrischer Ladungen gründet, kein Raum ist für die Annahme von (gerichteten) chemischen Einzelkräften, bedarf kaum besonderer Auseinandersetzung. Ebenso wenig kann natürlich ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenzen gemacht werden, außer bei denjenigen Elementen, die ihre Valenzelektronengruppe auf zweierlei Weise, nämlich durch Abgabe oder durch Aufnahme von Elektronen, in den bei Edelgasen vorhandenen Zustand versetzen können.

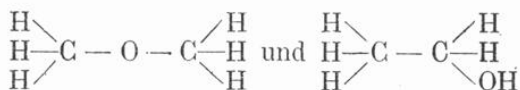
Von gewissen Schwierigkeiten, die sich der vorstehend in groben Umrissen skizzierten Theorie in den Weg stellen, wird im nächsten Kapitel die Rede sein. Was die homöopolaren Verbindungen betrifft, so stößt jeder Versuch ihrer Einbeziehung in die allgemeine Elektronentheorie der Valenz auf die bereits betonten Schwierigkeiten quantentheoretischer Art, denen wir vorläufig noch hilflos gegenüberstehen. Die Theorie von KOSSEL ist zum mindesten eine wichtige Etappe auf dem Wege zur Lösung des Problems der chemischen Affinität. Ein näheres Eingehen auf Einzelheiten der KOSSEL'schen Theorie erscheint noch nicht zweckmäßig, weil die Entwicklung dieser Vorstellungen noch nicht abgeschlossen ist und daher abgewartet werden muß, ob und wie die noch vorhandenen Lücken ausgefüllt werden.

581. Die Stereochemie und die Frage der gerichteten Valenzkräfte.

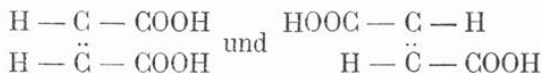
Stoffe, die bei gleicher chemischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, heißen isomer, wenn sie aus verschiedenen Elementen aufgebaut sind, allotrop, wenn es sich um Elemente handelt. Wenn sich die Verschiedenheit lediglich auf den krystallisierten Zustand beschränkt, sprechen wir von Polymorphie (siehe Seite 73) und sehen deren Ursache in einer Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der Aufbau-elemente in den Krystallen, d. h. in einer Verschiedenheit der Krystallgitter. Als Polymorphie in weiterem Sinne werden aber auch solche Fälle bezeichnet, in denen zweifellos nicht nur eine Verschiedenheit der Anordnung, sondern auch eine Verschiedenheit der Bausteine selbst vorliegt, wie z. B. bei weißem und rotem Phosphor. Ob dies zutrifft, wird durch die Untersuchung der aus den Krystallen durch Schmelzung entstehenden Flüssigkeiten und der durch Sublimieren der Krystalle gebildeten Dämpfe festgestellt. Bleibt die Verschiedenheit im Flüssigkeits- oder im Dampfzustande erhalten, so liegt diejenige Erscheinung vor, die mit Isomerie bzw. Allotropie im weitesten Sinne bezeichnet wird.

Bei Elementen kommt in solchen Fällen nur eine Verschiedenheit der Molekulargröße, also Polymerie, in Frage. Bei zusammengesetzten Stoffen aber besteht neben dieser Möglichkeit auch noch diejenige der Isomerie im engeren Sinne oder Metamerie, die durch Verschiedenheit der Eigenschaften trotz gleicher Molekulargröße gekennzeichnet ist.

Hierbei sind wiederum verschiedene Fälle zu unterscheiden. Sie ergeben sich aus der Erkenntnis, daß die Atome in den Molekeln zusammengesetzter Stoffe in verschiedener Weise aneinander gebunden sein können. Als sinnfälligen Ausdruck derartiger Verschiedenheiten benutzen wir die Strukturformeln, deren Kenntnis hier vorausgesetzt werden kann. Mit ihrer Hilfe läßt sich bei der Darstellung des Molekularbaues in einer Ebene der Fall der Strukturisomerie, in dem die Verkettung der einzelnen Atome verschieden ist, unterscheiden von dem der geometrischen Isomerie, in dem bei gleicher Art der Verkettung die gegenseitige Entfernung bestimmter Atome oder Atomgruppen in der Molekel verschieden ist. Es genügt wohl, auf die Beispiele des Stoffpaares Methyläther und Äthylalkohol



und des Stoffpaares Maleinsäure und Fumarsäure



(Cis-Trans-Isomerie) hinzuweisen.

Als Mittelding zwischen beiden Fällen läßt sich die Stellungsisomerie der Benzolderivate (o-, m-, p-Verbindungen usw.) auffassen.

Die durch derartige ebene Strukturformeln darstellbaren Fälle der Isomerie umfassen aber noch nicht alle tatsächlich beobachteten Verschiedenheiten der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung. Es ist vielmehr eine große Zahl von Beispielen bekannt, in denen man zur Deutung solcher Verschiedenheiten räumliche Vorstellungen heranziehen muß. Auf ihre Grundlagen ist bereits an anderer Stelle (Seite 58) eingegangen worden.

Der Kerngedanke der Stereochemie, wie man die Lehre von der räumlichen Anordnung der Atome in den Molekeln nennt¹⁴⁹², ist die Annahme einer bestimmten Symmetriegesetzen gehorchenden und damit schließlich zu gewissen stabilen Gleichgewichtslagen führenden Lagerung der Atome im Raume um bestimmte Zentralatome herum. Die Rolle der letzteren spielt in den weitaus meisten Fällen das Kohlenstoffatom, und so ist denn die ganze Strukturlehre der organischen Chemie letzten Endes auf der Vorstellung aufgebaut, daß die normale Valenzentfaltung des Kohlenstoffatoms mit seiner Valenzzahl vier eine räumliche Anordnung der Partner in den Ecken eines regulären Tetraeders bedingt, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom befindlich zu denken ist.

Ähnliche Verhältnisse, wenn auch je nach der Zahl der um das Kernatom herum angeordneten Partner z. T. mit anderen geometrischen Grundlagen, werden bei anderen Zentralatomen angenommen, die zur Bildung stereoisomerer Verbindungen befähigt sind, insbesondere auch bei den Zentralatomen der Komplexverbindungen, denen die Koordinationslehre die Valenzzahl vier oder sechs zuschreibt.

Aus diesen bewährten Formelbildern der Strukturchemie hat sich die weitere, der Gedankenwelt des Chemikers durchaus vertraut gewordene Vorstellung entwickelt, daß die chemischen Valenzen Bindungskräfte sind, die nach bestimmten Richtungen von jedem Atom in den Raum hinausgehen, beim Kohlenstoffatom also z. B. vom Mittelpunkt eines regulären Tetraeders aus nach seinen Ecken. Die Formelsprache der Strukturchemie gibt dieser Vorstellung Ausdruck durch die Valenzstriche, mit denen sie das Vorhandensein solcher gerichteter chemischer Einzelkräfte darstellen will.

Wir haben nun aber im vorigen Kapitel gesehen, daß die Elektronentheorie der chemischen Affinität zu einer Leugnung der gerichteten chemischen Einzelkräfte nötigt, und zu dem gleichen Ergebnis führt auch die Koordinationslehre. Es erhebt sich daher die Frage, wie sich die genannten Theorien mit der Tatsache des Vorhandenseins bestimmter räumlicher Anordnungen der Atome in den Molekeln, an der nach den Ergebnissen der stereochemischen Forschung nicht gezweifelt werden kann, abfinden.

Die weitaus größte Zahl derartiger Beobachtungen läßt sich mit der Annahme allseitig wirkender Valenzfelder in Einklang bringen, wenn man die räumliche Konfiguration als Ergebnis einer allseitigen Gleichgewichtseinstellung zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften ansieht. So wird z. B. die stabile Anordnung der Partner um das Kohlenstoffatom herum dem Minimum der freien Energie entsprechen, und zum Übergange in irgendeine andere Anordnung wird daher ein gewisser Arbeitsaufwand nötig sein. Daher verläßt eine Molekel diesen Zustand nur dann, wenn irgendein Zwang auf sie ausgeübt wird. Die verschiedenen Konfigurationen von Stereoisomeren haben den gleichen Energieinhalt, also die gleiche Stabilität, mithin auch die gleiche Bildungswahrscheinlichkeit. Dagegen bedarf die Umlagerung einer einmal fertig gebildeten optisch aktiven Verbindung in ihr Stereoisomeres eines Arbeitsaufwandes und tritt daher nur dann ein, wenn tiefgreifende Veränderungen an der Molekel erfolgen, insbesondere solche, die eine Ver-

¹⁴⁹² Von Sonderwerken, die diesen Gegenstand behandeln, seien in erster Linie genannt die klassische Studie von J. H. VAN'T HOFF, „Die Lagerung der Atome im Raume“ — deutsche Übersetzung seiner Abhandlung „La chimie dans l'espace“ (Vieweg, Braunschweig) und das vortreffliche „Lehrbuch der Stereochemie“ von A. WERNER (Fischer, Jena, 1904).

minderung der zum räumlichen Gleichgewichte erforderlichen Anzahl materieller Partner am Zentralatom bedingen.¹⁴⁹³ Solange eine derartige Gleichgewichtsstörung nicht erfolgt, müssen z. B. die vier Partner eines zentralen Kohlenstoffatoms in ihrer gegenseitigen Lagerung um das Zentralatom verharren, ganz so, als wären sie durch gerichtete Valenzkräfte in bestimmten Stellungen fixiert. Andererseits gibt es allerdings gewisse Fälle von räumlicher Anordnung, die sich vorläufig ohne die Annahme gerichteter Valenzkräfte nicht erklären lassen.¹⁴⁹⁴ Somit muß die Frage nach der Existenz gerichteter Einzel-Valenzkräfte als noch offen bezeichnet werden.

582. Krystallstruktur und chemische Bindung. An anderer Stelle (Kapitel 538) ist bereits davon die Rede gewesen, daß uns die Röntgenoptik die Hilfsmittel zur Erforschung des Aufbaus der Krystalle geliefert hat. Damit ist die Gittertheorie der Krystallstruktur (siehe Seite 82) vollkommen bestätigt worden. Gleichzeitig ist nicht nur die Anordnung, sondern auch die gegenseitige Entfernung der Strukturelemente von Krystallen auf diesem Wege der Bestimmung zugänglich geworden.

Weiterhin haben sich aber aus röntgenoptischen Messungen im Verein mit anderweitigen Beobachtungen Anhaltspunkte für die Erkenntnis der Natur der in den Gitterpunkten fixierten Aufbauelemente der Krystalle ergeben. Am weitesten ist die Erforschung des Aufbaues von Krystallen heteropolarer Verbindungen, insbesondere einiger Haloidsalze, vorangeschritten.

Wir besitzen verschiedene Beweisgründe^{1494a} für die Annahme, daß z. B. in den Krystallen des Chlornatriums die Gitterpunkte abwechselnd mit Natriumionen und Chlorionen besetzt sind. Für das Vorhandensein von Ionen und nicht von Atomen (auch diese wären mit den räumlichen Eigenschaften dieser Krystalle verträglich) sprechen mancherlei Beobachtungen. So weist das Auftreten von Reststrahlen (s. Seite 1279) auf thermische Eigenschwingungen elektrisch geladener Teilchen hin; ferner findet sich in den Röntgen-Interferenzbildern solcher Krystalle eine Intensitätsverteilung, die auf das Vorhandensein entgegengesetzter Ladungen bestimmter Größe an benachbarten Gitterpunkten schließen läßt; endlich geht die Ionennatur der Aufbauelemente aus dem elektrolytischen Leitvermögen fester Salze hervor (siehe Kapitel 522).

Es gilt daher als gesicherter Bestandteil unserer Erkenntnis, daß die Krystalle der heteropolaren Verbindungen von ausgesprochener Elektrolytnatur aus Ionengittern aufgebaut sind. Je nach der Wertigkeit der Salzkomponenten ist die Zahl der elektrisch geladenen Massenzentren (Ionen) entweder gleich oder verschieden; dasselbe gilt natürlich hinsichtlich der Größe der Ladungen, die in den entgegengesetzt polaren Gitterpunkten fixiert sind. So wechseln z. B. im Chlornatriumkrystall die Natriumkationen mit den Chloranionen alternierend ab, ebenso in der Zinkblende die Zinkkationen mit den Schwefelanionen, während sich andererseits im Bariumchlorid

¹⁴⁹³ J. GADAMER, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 87, 312 (1913).

¹⁴⁹⁴ Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 26, 503 (1920). Siehe auch K. FAJANS, Die Naturwissenschaften 11, 165 (1923).

^{1494a} Siehe die Zusammenstellung bei M. BORN und A. LANDÉ, Verhdlg. d. Dtsch. Physik. Ges. 20, 215 (1918).

immer je zwei Chloranionen zwischen jedes Paar von Bariumkationen nach bestimmten Symmetriegrundsätzen einschieben.

Da ein derartiger Wechsel positiver und negativer Aufbauelemente nach verschiedenen Richtungen des Raumes stattfindet, erscheint jeder positive Massenpunkt einer Mehrzahl von negativen und ebenso jeder negative einer Mehrzahl von positiven Massenpunkten zugeordnet und gleichsam durch räumlich gerichtete Valenzkräfte daran gebunden. Es liegt also eine Raumsymmetrie vor, welche einen ganz ähnlichen Eindruck hervorruft, wie die tetraedrische Lagerung der Komponenten um ein Kohlenstoffatom herum. Im Falle der Ionengitter ist es nun möglich gewesen, die Energetik dieses symmetrischen Aufbaues aus der Grundannahme rein elektrostatischer Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen den einzelnen Gitterelementen herzuleiten.

Es wurde zunächst die Arbeit berechnet, welche aufgewandt werden muß, um ein einzelnes Ion aus dem Gesamtverbande eines bestimmten Ionengitters vollkommen zu lösen, oder die gewonnen wird, wenn dasselbe Ion, aus unendlicher Entfernung kommend, in den Gitterverband eintritt (Gitterpotential).¹⁴⁹⁵ Weiterhin konnte die Kompressibilität heteropolarer Krystalle¹⁴⁹⁶ nebst anderen Materialkonstanten¹⁴⁹⁷ mit gutem Anschluß an das Experiment berechnet werden auf Grund der Annahme, daß die charakteristische gegenseitige Entfernung der heteropolaren Gitterelemente jeder Krystallart das Ergebnis eines Gleichgewichts zwischen elektrostatischen Anziehungs- und Abstoßungskräften ist. Erstere sollen als normale Coulombsche Kräfte zwischen den verschiedensinnig geladenen Ionen als Ganzes wirken, letztere dagegen zwischen den Elektronenhüllen der Ionen wirksam sein, und zwar in einer Abhängigkeit von der Entfernung, die nicht ihrem Quadrate, sondern einer höheren Potenz folgt. Endlich haben sich auch zahlenmäßige Beziehungen zwischen der in dieser Weise der Berechnung zugänglichen „Gitterenergie“, d. h. dem zur Zerlegung eines Krystalls in die freien, der gegenseitigen Anziehung entzogenen Ionen erforderlichen Energiewerte, und thermochemischen Größen ergeben.¹⁴⁹⁸ Insbesondere auf dem Wege über die Lösungswärme von Krystallen sind wichtige energetische Daten der Berechnung zugänglich¹⁴⁹⁹, wie im nächsten Kapitel eingehender gezeigt werden wird.

In deutlichem Gegensatz zu den Ionengittern der festen Elektrolyte stehen die Krystallgitter der Nichtelektrolyte, insbesondere der Verbindungen homöopolaren Charakters. Hier ist eine Zurückführung des Zusammenhalts der Aufbauelemente auf elektrostatische Kräfte in der gleichen Weise wie bei den Ionengittern natürlich nicht möglich. Man faßt daher als Bausteine dieser Krystalle entweder Atome (z. B. im Diamant und im Graphit) oder Molekeln auf und spricht in derartigen Fällen mithin von Atomgittern und Molekulargittern.¹⁵⁰⁰ Die Kräfte, welche die Bindung der Aufbauelemente an bestimmte Gleichgewichtslagen bedingen, werden teils in den normalen

¹⁴⁹⁵ E. MADELUNG, Phys. Ztschr. 19, 524 (1918).

¹⁴⁹⁶ M. BORN und A. LANDÉ, Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 20, 210 (1918).

¹⁴⁹⁷ M. BORN, ebenda 21, 533 (1919).

¹⁴⁹⁸ M. BORN, ebenda 21, 13 (1919).

¹⁴⁹⁹ K. FAJANS, ebenda 21, 539; 549; 709; 714; 723 (1919); F. HABER, ebenda 21, 750 (1919).

¹⁵⁰⁰ Bei schwachen Elektrolyten, z. B. beim Quecksilberchlorid, finden sich Andeutungen von Ionisation im festen Zustande. Doch ist das Krystallgitter hier im wesentlichen doch ein Molekulargitter. Augenscheinlich finden also Übergänge zwischen Ionengittern und Molekulargittern statt.

Valenzkräften, teils in Restaffinitäten (bei Molekeln gesättigter Verbindungen) gesucht. Einer genaueren Berechnung entziehen sich die hierbei wirkenden Kräfte bisher in den weitaus meisten Fällen, wie das bei der noch recht mangelhaften Erkenntnis des Wesens der homöopolaren Bindungen nicht anders zu erwarten ist. Es sei auch auf die noch unerklärte Tatsache des Vorhandenseins von Reststrahlen¹⁵⁰¹ beim Siliciumkarbid SiC (Korborundum) hingewiesen. Diese Verbindung zwischen zwei einander außerordentlich nahestehenden Elementen aus der Mittelgruppe des periodischen Systems kann nur homöopolarer Art sein und dürfte daher eigentlich keine Reststrahlen zeigen, da diese nur bei Ionengittern zu erwarten sind (siehe oben, Fußnote 1494^a). Ferner muß, wenn chemische Affinitätskräfte für den Zusammenhalt von Atom- und Molekulargittern verantwortlich gemacht werden, die Frage aufgeworfen werden, durch welche Art von Kräften dann die Atome in den Krystallen der Edelgase zusammengehalten werden sollen, da diese Elemente doch keinerlei chemische Affinität äußern.

Es besteht also noch manche Lücke in der Erkenntnis des ursächlichen Zusammenhanges zwischen Krystallstruktur und chemischen Affinitätskräften.

Eine besondere Rolle spielen in dieser Hinsicht die Metalle.

Der metallische Zustand¹⁵⁰² zeichnet sich bekanntlich u. a. aus durch elektrische Stromleitung ohne Verschiebung materieller Massen, d. h. durch den Transport von Elektronen, die nicht an materielle Träger gebunden sind, wie in den elektrolytischen Ionen, sondern sich augenscheinlich frei, wenn auch unter Reibungserscheinungen, im Metall bewegen. Das elektrische Leitvermögen der Metalle steht in gesetzmäßiger Beziehung zu ihrem Wärmeleitvermögen, ferner auch zu ihrem optischen Verhalten, insbesondere zu dem außerordentlich hohen Absorptionsvermögen, mit dem wieder das „metallische Reflexionsvermögen“ ursächlich zusammenhängt.

Man hat versucht, den Krystallaufbau der Metalle auf das Vorhandensein einer Kombination von Metallionengittern mit Gittern aus freien Elektronen zurückzuführen, ohne daß jedoch diese Vorstellung dem Wesen des metallischen Zustandes, der doch auch in den flüssigen Metallen erhalten bleibt, in befriedigender Weise gerecht werden könnte. So bilden denn auch die Metalle noch einen dunklen Punkt in der neueren Gittertheorie der Krystallstruktur.

583. Beziehungen zwischen Gitterenergie und thermischen Größen.

Im vorigen Kapitel war bereits kurz die Rede von Beziehungen zwischen der Gitterenergie heteropolarer Verbindungen und gewissen thermochemischen Daten. Wir wollen diese für die Affinitätslehre recht bedeutungsvollen Zusammenhänge nunmehr noch etwas näher betrachten.

Wenn der Zusammenhalt eines Ionengitters ausschließlich auf elektrostatischen Kräften beruht, dann stellt die „Gitterenergie“ den Arbeitsaufwand dar, den die Zerlegung des Gitters in die freien, d. h. von der gegenseitigen Anziehung befreiten Ionen erfordert.

Die freien Ionen sind dabei zunächst gasförmig zu denken, könnten sich aber auch in flüssiger Lösung befinden, falls nicht der Lösungsprozeß energetische Effekte hervorbringt.

¹⁵⁰¹ GL. SCHAEFER und M. THOMAS, Ztschr. f. Physik 12, 338 (1923).

¹⁵⁰² Eine eingehende Darlegung des physikalischen Verhaltens der Metalle vom Standpunkte der Elektronentheorie gibt K. BAEDER (Die Wissenschaft, Heft 35, Vieweg, Braunschweig, 1911).

Von dem „Ionengas“ gelangt man über Ionisierungs- und chemische Dissoziationsarbeiten bzw. Verdampfungsarbeiten zu der Energietönung der Entstehung der krystallisierten heteropolaren Verbindung aus ihren Elementen in deren „natürlichem Zustande“, also z. B. zur Energietönung der Bildung von festem Chlornatrium aus festem Natrium und gasförmigem Chlor, und damit zu thermochemischen Größen, die der unmittelbaren Messung zugänglich sind. Auf diesem Wege kann man die auf elektrostatischer Grundlage berechnete Gitterenergie an thermochemische Beobachtungsdaten anschließen und daran prüfen.¹⁵⁰³ Als besonders zweckmäßig hat es sich erwiesen, die in Betracht kommenden Energieänderungen mit Hilfe der Einbeziehung von Lösungs- und Hydratationswärmen zu berechnen, weil derartige thermochemische Daten mit größerer relativer Genauigkeit bekannt sind, als Bildungswärmen aus den Elementen.

Diese Zusammenhänge werden aus einigen Beispielen klar hervorgehen.

Wandelt sich ein äquimolares Gemisch von Kaliumchlorid und Natriumbromid in das reziproke Salzgemisch Kaliumbromid und Natriumchlorid um, so kann man sich den Vorgang so geleitet denken, daß die Ionengitter von KCl und NaBr zerlegt und aus dem Ionendampf, der K⁺, Na⁺, Cl⁻ und Br⁻ enthält, dann die Ionengitter von KBr und NaCl aufgebaut werden. Die freie Energie dieses Vorganges ist gleich der Summe der Gitterenergien von KBr und NaCl, vermindert um die Summe der Gitterenergien von KCl und NaBr. Bezeichnet man die Gitterenergie mit Φ , so ist also die Arbeitsleistung der genannten Umsetzung

$$A = \Phi_{\text{KBr}} + \Phi_{\text{NaCl}} - \Phi_{\text{KCl}} - \Phi_{\text{NaBr}}.$$

Die aus den Gitterkonstanten berechneten Gitterenergien der genannten vier Salze betragen der Reihe nach¹⁵⁰⁴

$$150,4; 170,0; 159,0; 159,7 \text{ kcal};$$

somit ist $A = 1,7 \text{ kcal}$.

Zu dem gleichen Ergebnis muß man aber auch gelangen, wenn man die Ionengitter nicht in die Ionendämpfe verwandelt bzw. aus diesen aufbaut, sondern Abbau und Aufbau über die genügend verdünnte wässrige Lösung der genannten Salze vornimmt. Da der Reaktionsweg für die Gesamt-Energieänderung eines Prozesses ohne Bedeutung ist, muß die Energietönung des Prozesses der Auflösung von $\text{KCl} + \text{NaBr}$ und der Ausscheidung von $\text{KBr} + \text{NaCl}$ identisch sein mit derjenigen des oben besprochenen Vorganges. Setzt man die Änderung der Gesamtenergie derjenigen der freien Energie gleich, was man in diesem Falle tun darf, ohne nennenswerten Fehler zu begehen¹⁵⁰⁵, so muß die negativ genommene Summe der Lösungswärmen von KBr und NaCl, vermehrt um die Summe der Lösungswärmen von KCl und NaBr, identisch sein mit dem oben berechneten Werte von A.

Die Lösungswärmen der genannten Salze sind nun in der Reihenfolge, in der die Salze aufgeführt wurden:

$$- 5,1; - 1,5; - 4,4; - 0,2 \text{ kcal für das Mol},$$

so daß sich als Summe, wie oben angegeben,

¹⁵⁰³ M. BORN, Verhandl. d. Dtsch. Physik. Gesellsch. 21, 13; 679 (1919); K. FAJANS, ebenda 21, 539; 549; 709; 714 (1919).

¹⁵⁰⁴ K. FAJANS und K. F. HERZFED, Ztschr. f. Physik 2, 309 (1920).

¹⁵⁰⁵ Vgl. K. FAJANS, Verhandl. d. Dtsch. Physik. Gesellsch. 21, 542 (1919).

$$U = 6,6 - 4,6 = 2,0 \text{ kcal}$$

ergibt gegenüber $A = 1,7 \text{ kcal}$.

In anderen Fällen ist die Übereinstimmung ähnlich befriedigend.

Dieses Ergebnis ermutigt dazu, die theoretisch abgeleiteten Werte der Gitterenergien zu benutzen, um Energietönungen zu berechnen, die nicht unmittelbar der Messung zugänglich sind. Wir wollen dieses Verfahren am Beispiele des Chlorkaliums kennen lernen.

Wir gehen vom kristallisierten Chlorkalium aus und wollen den Ionen-
dampf ($K^+ + Cl^-$) herstellen. Zu diesem Zwecke wenden wir einmal die Gitterenergie Φ_{KCl} im Betrage von 159 kcal auf und gelangen so unmittelbar ans Ziel.

Zum andern schlagen wir aber einen Umweg ein. Wir denken uns das Salz zunächst in festes Kalium und gasförmiges Chlor zerlegt (Aufwand der Bildungswärme U_1), dann das Kalium in einatomigen Kaliumdampf verwandelt (Aufwand der Verdampfungswärme U_2), weiterhin die Atome des Kaliumdampfes ionisiert (Aufwand der Ionisierungsarbeit A_3), die Molekeln des Chlors in Atome gespalten (Aufwand der Dissoziationswärme U_4) und endlich die Chloratome noch ionisiert (Aufwand der Ionisierungsarbeit A_5); damit sind wir ebenfalls an unserem Ziele angelangt. Vernachlässigen wir wiederum die Unterschiede zwischen den Änderungen der freien und der Gesamtenergie bei den einzelnen Teilvorgängen, summieren wir also Energiebeträge der einen und der andern Art, wie sie gerade aus experimentellen Bestimmungen zur Verfügung stehen, so werden wir in das Endergebnis zwar kleine Fehler hineintragen, diese aber als unwesentlich vernachlässigen dürfen.

Es sind folgende Zahlenwerte bekannt:

$$U_1 = 106 \text{ kcal}$$

$$U_2 = 21 \text{ kcal}$$

$$A_3 = 99 \text{ kcal (aus der Seriengrenze der Hauptserie des Kaliumspektrums)}$$

$$U_4 = 53 \text{ kcal;}$$

$$A_5 \text{ ist unbekannt.}$$

Die Werte U_1 bis U_4 geben zusammen 279 kcal; da die Summe aller fünf Werte, also einschließlich des unbekannten A_5 , mit der Gitterenergie 159 kcal identisch sein muß, so folgt für A_5 der Wert $159 - 279 = -120 \text{ kcal}$, d. h. es ist zur Ionisierung von Chloratomen nicht nur kein Arbeitsaufwand erforderlich, sondern es wird dabei noch ein beträchtlicher Betrag von Energie gewonnen. In derselben Weise ergibt sich die Ionisierungsarbeit des Bromatoms zu -92 kcal , die des Jodatoms zu -86 kcal für jedes Grammatom.¹⁵⁰⁶

Durch Heranziehung des Lösungsvorganges gelangt man weiterhin zu einem Einblick in die Wärmetönungen, die der Bildung elektrolytischer, in einem Lösungsmittel gelöster Ionen aus Atomionen und Lösungsmittel entsprechen. Im Falle des Wassers sind das also die Hydratationswärmen der Atomionen. Zu ihrer Ermittlung denkt man sich wieder einmal das

¹⁵⁰⁶ Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu der hiernach ausgesprochenen Tendenz der Halogenatome zum Übergange in die Ionen bei den Alkalimetallen ein erheblicher Energieaufwand für den entsprechenden Vorgang nötig ist: in der Reihe $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb \rightarrow Cs$ sind die Ionisierungsarbeiten $123,0 \rightarrow 117,0 \rightarrow 99,0 \rightarrow 95,1 \rightarrow 88,6 \text{ kcal}$ für ein Grammatom. Dieser Gegensatz stimmt schlecht zu dem von der Kosselschen Theorie behaupteten Bestreben der beiderseitigen Nachbarn von Edelgasen im periodischen System, durch Übergang in den Ionenzustand die Elektronenanordnung der entsprechenden Edelgase anzunehmen (siehe S. 1411). Es ist eben augenscheinlich jede Abspaltung eines Elektrons aus der Elektronenhülle ein endoenergetischer, jede Aufnahme ein exoenergetischer Vorgang, wie das ja auch die Quantentheorie der Atommodelle verlangt.

festes Salz in Wasser zu einer ausreichend verdünnten Lösung aufgelöst, wobei die Lösungswärme auftritt, das andere Mal aus dem Krystall durch Aufwendung der Gitterenergie das Ionengas hergestellt, worauf dieses in Wasser gelöst wird. Das Endergebnis ist das gleiche, und somit muß die Lösungswärme (U_L) gleich der Summe von negativ gezählter Gitterenergie (Φ) und positiv gerechneter Hydratationswärme (U_H) sein. Letztere setzt sich aus der Hydratationswärme von Kation und Anion zusammen, die sich nachweislich additiv verhalten.

Die Einzelwerte der Hydratationswärmen von Atomionen findet man mit Hilfe der auf S. 1158 mitgeteilten Bildungswärme elektrolytischer Ionen aus den elementaren Ionenbildnern.

Im Falle des Wasserstoffs ergibt sich die Bildungswärme des (hydratisierten) Ions $H \cdot aq$ aus $\frac{1}{2} H_2$ und viel Wasser zu rund -1 kcal. Dieser Wert setzt sich zusammen aus der Dissoziationswärme von $\frac{1}{2} H_2$ in H (etwa -45 kcal), der Ionisationsarbeit des Wasserstoffatoms (aufzuwenden 312 kcal, aus der Grenze der LYMAN-Serie berechnet), der Übergangsarbeit beim Übertritt der Elektronen aus dem Elektrolyten in das Elektrodenmetall (rund $+100$ kcal)^{1506a} und der Hydratationswärme des gasförmigen Wasserstoffions. Letztere muß also den Wert $-1 + (45 + 312 - 100) = +256$ kcal besitzen.

Die Hydratationswärmen der gasförmigen Alkalimetall-Ionen liegen zwischen $+110$ kcal (bei Li^+) und $+74$ kcal (bei Cs^+) für ein Grammatom, die der gasförmigen Halogenanionen zwischen $+77$ kcal (bei Cl^-) und $+57$ kcal (bei J^-); letztere ergeben sich aus der gemeinsamen Hydratationswärme von Anion und Kation ($U_H = U_L + \Phi$) und dem für das Kation geltenden Werte.

Die Gitterenergien der festen und die ihnen entsprechenden Ionisierungsarbeiten der gasförmigen heteropolaren Verbindungen erweisen sich weiterhin als abhängig von den Ionenradien, dem Atombau (auch in Familien verwandter Elemente) und der Ionenwertigkeit.¹⁵⁰⁷

584. Die Methoden der Affinitätsmessung. Allgemeines. Rechnet man die Bildung von Ionen aus neutralen Atomen oder Molekeln ebenfalls zu den chemischen Vorgängen, so stehen für Affinitätsmessungen im ganzen vier verschiedene Gruppen von Methoden zur Verfügung.

Die erste Gruppe bilden die aktinochemischen Methoden. Von ihnen ist bereits an anderer Stelle die Rede gewesen. Sie dienen vornehmlich zur Bestimmung derjenigen Arbeit, die zur Abtrennung von Elektronen erforderlich ist. Auf diese Weise wird die Haftfestigkeit eines Elektrons am positiven Atom- oder Molekularrest, also dem Ion (Kation), ermittelt und damit ein Maß für die „Elektroaffinität“ (siehe S. 118, 958) gewonnen. Bei Anionen, die durch Aufnahme von Elektronen in die Hülle neutraler Gebilde entstehen, ist die Elektroaffinität dieser Gebilde direkt gleich der Abtrennungsarbeit des Elektrons vom Ion, bei Kationen dagegen gleich dem negativen Betrage der Abtrennungs-(Ionisations-)Arbeit. Allerdings gelten diese Beziehungen nur für den Gaszustand. Falls es sich um (elektrolytische) Ionen flüssiger Systeme handelt, ist noch die Hydratationsarbeit der Gasionen zu berücksichtigen, ferner bei festen oder flüssigen Ionenbildnern die Verdampfungsarbeit, und endlich die Energietönung etwaiger Vorprozesse der Ionisation (Dissoziation von Molekeln in Atome usw.).

^{1506a} K. FAJANS, Verhandl. d. Dtsch. Physik. Ges. 21, 711 (1919).

¹⁵⁰⁷ H. G. GRIMM, Ztschr. f. physik. Chem. 102, 113; 141 (1922).

Die Ionisationsarbeit ergibt sich entweder aus der Frequenz von Seriegrenzen (S. 1296) oder aus der Energie von Elektronenstößen (S. 1311). Letztere wird allgemein ausgedrückt durch das Spannungsgefälle (in Volt), das ein freies Elektron durchlaufen muß, um die zur Abtrennung eines Atomelektrons erforderliche Minimal-Stoßenergie (lebendige Kraft) zu gewinnen.

Die Minimalfrequenz der photochemischen Wirkung kann als Maß für die Festigkeit einer photolytisch trennbaren Bindung dienen (Seite 1328). Doch ist hierbei zu beachten, daß die Frage, ob der photolytische Primäreffekt überhaupt in einer chemischen Zerlegung des Photolyten besteht, noch keineswegs entschieden ist (siehe S. 1334).

Als zweite Gruppe sind die elektrochemischen Methoden zu nennen. Auch mit ihnen haben wir uns bereits beschäftigt (Kapitel 471). Die EK eines reversibel geleiteten galvanischen Prozesses, multipliziert mit der dabei umgesetzten Elektrizitätsmenge, liefert ja im strengen Sinne der Thermodynamik die Arbeitsfähigkeit (maximale Arbeit) der Grundreaktion und damit die Affinität der Reaktionsteilnehmer zueinander. Die Abhängigkeit der EK von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer zeigt, daß die Affinität in derartigen Fällen eine Konzentrationsfunktion ist. Bei der Frage nach der Größe der Affinität ist demnach eine Verfügung über die Konzentration sowohl der Ausgangsstoffe als auch der Reaktionsprodukte unerlässlich. Wir werden diese Beziehung auch bei den beiden letzten Gruppen von Meßmethoden wiederfinden. Besonders einfach zu übersehende Verhältnisse ergeben sich daher, wenn das Reaktionsprodukt oder die Reaktionsprodukte im Zustande unveränderlicher Konzentration vorliegen, wie etwa bei der Bildung von Jodsilber aus festem Jod und reinem Silber in einer für Jodsilber gesättigten Lösung (siehe S. 1183).

Betont muß noch werden, daß die EK galvanischer Ketten nur dann ein Maß für die Affinität der Grundreaktion abgibt, wenn sich diese von Anfang bis zu Ende unter denjenigen Konzentrationsbedingungen abspielt, unter denen die Messung der EK erfolgt ist. Läßt man die Konzentration der Reagentien sinken und diejenige der Reaktionsprodukte steigen, wie das bei Reaktionsabläufen gewöhnlicher Art in der Regel der Fall ist, so nimmt die Triebkraft der Reaktion (gemessen durch die EK) im Verlaufe des Prozesses ständig ab, um bei Erreichung des Gleichgewichtszustandes Null zu werden. Die maximale Arbeitsleistung eines solchen Prozesses ist dann also kleiner, als sich aus der EK im Anfangszustande berechnet; sie kann nur durch Integration über die Gesamtheit der EK-Werte, die während des Prozesses auftreten, ermittelt werden (siehe Kapitel 586). Wenn also Affinitätsmessungen auf elektrochemischer Grundlage ausgeführt werden, ist das Ergebnis nur in Verbindung mit bestimmten Angaben über die Konzentration und sonstige Zustandseigenschaften der Ausgangsstoffe wie der Reaktionsprodukte eindeutig.

Zu dieser Gruppe von Methoden kann man auch die Bestimmung von Ionisationsarbeiten (wie der Gitterenergie von Krystallen) rechnen, weil es sich auch hier um die Ermittlung elektrischer Energiegrößen handelt.

Die dritte Gruppe enthält die thermochemischen Methoden. Auf diese wird in den folgenden Kapiteln noch näher eingegangen werden. Hier sei in Anknüpfung an schon früher Erörtertes (S. 836) nur nochmals der Unterschied zwischen der durch die kalorimetrische Messung ermittelten Gesamtenergieetönung einer Reaktion und ihrer maximalen Arbeitsleistung (= Affinität) betont und dabei hervorgehoben, daß erstere von der Kon-

zentration unabhängig sein kann, während die Arbeitsfähigkeit, wie bei den elektrochemischen Methoden erörtert, unter allen Umständen eine Konzentrationsfunktion ist.

Als vierte und letzte Gruppe folgen endlich die chemostatischen Methoden. Sie beruhen auf der Untersuchung chemischer Gleichgewichte und liefern die Arbeitsfähigkeit eines chemischen Prozesses als Funktion der Gleichgewichtskonstante und der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer. Sie werden im folgenden zuerst eingehend behandelt werden.

585. Die Affinitätsmessung auf chemostatischer Grundlage. Gleichung der Reaktionsisotherme. Die Berechnung der Affinität chemischer Reaktionen lediglich auf Grund der Kenntnis chemischer Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer mit Hilfe thermodynamischer Beziehungen setzt die Kenntnis des Endzustandes voraus, dem die betreffende Reaktion von selbst zustrebt. Vielfache Erfahrung hat gelehrt, daß auch in solchen Fällen, in denen eine Reaktion quantitativ zu Ende zu gehen scheint, wie etwa bei der Verpuffung von Knallgas unter Bildung flüssigen Wassers oder bei der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bei Zimmertemperatur, doch bestimmte Mengen der Reagentien unverbunden übrig bleiben, der schließlich erreichte Endzustand sich also als ein chemisches Gleichgewicht zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten darstellt. Oft läßt sich das Vorhandensein von Resten der Ausgangsstoffe mit chemisch-analytischen Mitteln nicht feststellen, weil die Konzentration dieser Stoffe im Reaktionsgemisch unter die Nachweisbarkeitsgrenze sinkt. In einigen solchen Fällen sind aber indirekt, und zwar auf verschiedenen Wegen mit wesentlich gleichem Ergebnis (siehe z. B. S. 1066), jene Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt worden. Es liegt nach diesen Erfahrungen die Folgerung nahe, daß jede beliebige chemische Reaktion nur bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustande verläuft, der somit den natürlichen Endpunkt der freiwilligen Reaktion bestimmt. Schwierigkeiten ergeben sich für diese Auffassung nur in denjenigen (nicht besonders zahlreichen) Fällen, in denen der Nachweis der umgekehrten (inversen) Reaktion nicht gelingen will, die Gleichgewichtseinstellung also einseitig zu erfolgen scheint. Diese Frage ist noch im Flusse und soll daher hier nicht weiter behandelt werden. Wahrscheinlich ist uns vielfach die Natur der eigentlichen Gegenreaktionen im Gleichgewichte noch nicht genügend bekannt.

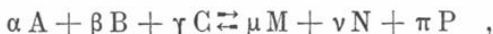
Zur chemostatischen Bestimmung der Affinität ist aber eine genaue Kenntnis des maßgebenden chemischen Gleichgewichts erforderlich, und daher beschränkt sich diese Methode auf solche Beispiele, in denen die Lage des Gleichgewichts nach irgendeinem analytischen Verfahren (mit Hilfe rein chemischer oder physikochemischer Methoden) festgestellt worden ist.

Thermodynamisch lassen sich chemische Arbeitsleistungen nur in der Weise berechnen, daß man sie auf die Arbeitsleistungen thermodynamisch wohldefinierter Prozesse zurückführt, und zwar auf solche von Dilatations- und Kompressionsvorgängen. Zu diesem Zwecke muß man die eigentliche chemische Reaktion unter solchen Bedingungen durchgeführt denken, daß sie arbeitsunfähig ist. Diese Voraussetzungen erfüllt das chemische Gleichgewicht. Wenn einem im Gleichgewichte befindlichen System, bestehend aus den Reaktionsteilnehmern der untersuchten Reaktion, die Reagentien zugeführt und sogleich umgewandelt, gleichzeitig aber auch die Reaktionsprodukte entzogen werden, so bleibt das Gleichgewicht ungestört,

und das gedachte Gleichgewichtssystem dient gewissermaßen nur als Puffersystem zur Fixierung der bei der Reaktion herrschenden Konzentrationsverhältnisse. Diese sind nun derartig¹⁵⁰⁸, daß die gedachte Reaktion, unter ihnen durchgeführt^{1508a}, zwar mit der ihr eigentümlichen Wärmetönung (Gesamtenergieänderung) in vollem Betrage, aber ohne die Fähigkeit zur Arbeitsleistung verläuft. Als Grundlage für einen galvanischen Prozeß benutzt, würde also eine solche Gleichgewichtsreaktion die EK Null ergeben.

Mit Hilfe dieser Grundvorstellung läßt sich die maximale Arbeitsleistung (Arbeitsfähigkeit, Affinität) einer beliebigen, zum Gleichgewichte führenden Reaktion folgendermaßen berechnen.

Es sei die Reaktionsgleichung gegeben:



in der die großen lateinischen Buchstaben Stoffe, die kleinen griechischen Buchstaben Molekelzahlen bedeuten.

Es sollen die Reagentien A, B und C in den Konzentrationen [A], [B] und [C] zur Reaktion gebracht werden und dabei die Reaktionsprodukte in den Konzentrationen [M], [N] und [P] liefern. Zu berechnen ist die Arbeit, die günstigstenfalls, d. h. bei isothermer und reversibler Durchführung des Prozesses (siehe Kapitel 398 und 399), von der genannten Reaktion geleistet werden kann, wenn die Konzentrationen aller Teilnehmer während des ganzen Prozesses konstant gehalten werden.

Wir denken uns jeden der Stoffe A, B und C einzeln aus je einem Raume entnommen, der den betreffenden Stoff in der Konzentration [A], [B] oder [C] enthält, und zwar entweder im Gaszustande oder im Zustande einer Lösung der angegebenen Konzentration. Jeder dieser Räume soll so groß gedacht werden, daß die Entnahme von α , β oder γ Molen keine merkliche Änderung der Konzentration bewirkt. Die Entnahme kann man sich in der Weise bewirkt denken, daß dabei eine Arbeitsleistung erfolgt, die bei isothermem und reversiblen Ablaufe den Betrag $p \cdot v_{\text{Mol}}$ für je ein Mol ausmacht, wenn p den Druck des gasförmigen oder den osmotischen Druck des gelösten Stoffes, v_{Mol} das Molvolum bedeutet. Nun ist aber bekanntlich $p \cdot v_{\text{Mol}} = RT$, so daß die Entnahme von α Molen A, β Molen B und γ Molen C die Arbeitsbeträge αRT , βRT und γRT liefert.

Praktisch könnte diese Form der Entnahme in folgender Weise stattfinden. Ein Zylinder vom Rauminhalte $\frac{nRT}{p} = n \cdot v_{\text{Mol}}$ ($n = \alpha, \beta$ oder γ), evakuiert und an einem Ende mit einem reibungslos verschiebbaren Kolben versehen, wird so mit dem Vorratssystem, aus dem der Stoff entnommen werden soll, in Verbindung gesetzt, daß der Gasdruck p auf die äußere Kolbenfläche wirkt. Indem dann das Gas in den Zylinder eindringt, schiebt es mit dem wirksamen konstanten Drucke p den Kolben vor sich her und kann bei Verbindung des Kolbens mit einer geeigneten mechanischen Vorrichtung zur Arbeitsleistung benutzt werden. Statt eines gasleeren Zylinders mit gasdichtem Kolben wäre bei gelösten Stoffen ein mit reinem Lösungsmittel

¹⁵⁰⁸ Es liegt das in der energetischen Definition des Gleichgewichts begründet (Gleichgewicht = Zustand des Minimums der freien Energie = Zustand der Arbeitsunfähigkeit).

^{1508a} In Wirklichkeit ist eine kleine Störung des Gleichgewichts notwendig, damit die Reaktion überhaupt erfolgt; wenn man sich aber auf unendlich kleine Reaktionsgeschwindigkeiten beschränkt, ist auch die notwendige Gleichgewichtsverschiebung nur unendlich klein und kann daher ohne Fehler vernachlässigt werden.

gefüllter Zylinder mit halbdurchlässigem Kolben zu verwenden, der sich dann unter der Wirkung des osmotischen Druckes verschiebt.

Sind α Mole A, β Mole B und γ Mole C auf diese Weise aus den Vorratsgefäßen entnommen, so sind sie in denjenigen Zustand überzuführen, in dem sie ohne Arbeitsleistung zur Reaktion gebracht werden können. Dies erfolgt in einem in chemischem Gleichgewichte befindlichen Gemische der Stoffe A, B, C, M, N und P. Die Konzentrationen der genannten Stoffe in diesem Gleichgewichtsgemisch sollen mit $[a]$, $[b]$, $[c]$, $[m]$, $[n]$ und $[p]$ bezeichnet werden. Man bringt nun durch isotherme und reversible Volumänderung (Kompression oder Dilatation) die Stoffe A, B und C auf die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen und gewinnt dabei (siehe S. 822) die Arbeitsbeträge

$$\alpha RT \ln \frac{[A]}{[a]}, \beta RT \ln \frac{[B]}{[b]} \text{ und } \gamma RT \ln \frac{[C]}{[c]} .$$

Unter den diesen Gleichgewichtskonzentrationen entsprechenden Drucken werden nunmehr die Reagentien dem oben gedachten Gleichgewichtssystem beigemischt. Dabei ist unter der Voraussetzung, daß es sich wiederum um ein sehr ausgedehntes System handelt, die Partialdrucke durch die Beimischung also nicht merklich geändert werden, für jedes Mol der beizumischenden Stoffe die Arbeit RT aufzuwenden, im ganzen also der Betrag $\alpha RT + \beta RT + \gamma RT$.

Nunmehr soll im Gleichgewichtssystem die chemische Reaktion zwischen A, B und C erfolgen, die nach den oben getroffenen Festsetzungen arbeitslos ist.^{1508b}

Die entstandenen Produkte M, N und P werden sodann 1. aus dem Gleichgewichtssystem einzeln entnommen, 2. von den Gleichgewichtskonzentrationen $[m]$, $[n]$ und $[p]$ auf die gewünschten Endkonzentrationen $[M]$, $[N]$ und $[P]$ gebracht und 3. je einem sehr großen Vorratssystem beigemischt, in dem bereits die Konzentration $[M]$ usw. vorhanden ist. Die hierbei gewonnenen Arbeitsbeträge sind

$$1. \mu RT + \nu RT + \pi RT$$

$$2. \mu RT \ln \frac{[m]}{[M]} + \nu RT \ln \frac{[n]}{[N]} + \pi RT \ln \frac{[p]}{[P]}$$

$$3. -\mu RT - \nu RT - \pi RT .$$

Damit ist der Gesamtprozeß beendet. Es bleibt nur noch übrig, die ganze Energiebilanz zu ziehen.

Es sind in den einzelnen Phasen der Reaktion an freier Energie gewonnen worden (die aufgewandten Beträge als gewonnen mit negativem Vorzeichen gebucht):

$$\begin{aligned} & \alpha RT + \beta RT + \gamma RT \\ & \alpha RT \ln \frac{[A]}{[a]} + \beta RT \ln \frac{[B]}{[b]} + \gamma RT \ln \frac{[C]}{[c]} \\ & - \alpha RT - \beta RT - \gamma RT \\ & \mu RT + \nu RT + \pi RT \\ & \mu RT \ln \frac{[m]}{[M]} + \nu RT \ln \frac{[n]}{[N]} + \pi RT \ln \frac{[p]}{[P]} \\ & - \mu RT - \nu RT - \pi RT . \end{aligned}$$

^{1508b} Das gilt allerdings bei Wahrung des Gleichgewichtszustandes nur dann, wenn diese Reaktion bei konstantem Volum verläuft; andernfalls würde Volumarbeit im Betrage $(\mu + \nu + \pi - \alpha - \beta - \gamma) RT$ geleistet werden. Die übliche Definition der Affinität als Arbeitsfähigkeit eines chemischen Prozesses im Sinne der hier abgeleiteten Reaktionsisotherme setzt also Volumkonstanz bei der Gleichgewichtsreaktion voraus.

Addiert man alle diese Arbeitsbeträge, so heben sich die Entnahme- und die Beimischungsarbeiten gegenseitig auf, und es bleiben nur noch Arbeitsleistungen, welche der Überführung der Ausgangskonzentrationen von A, B und C auf ihre Gleichgewichtskonzentrationen und der Gleichgewichtskonzentrationen von M, N und P auf deren Endkonzentrationen entsprechen, d. h. es wird die Gesamtarbeitsleistung (A):

$$\begin{aligned} A &= \alpha RT \ln \frac{[A]}{[a]} + \beta RT \ln \frac{[B]}{[b]} + \gamma RT \ln \frac{[C]}{[c]} \\ &+ \mu RT \ln \frac{[m]}{[M]} + \nu RT \ln \frac{[n]}{[N]} + \pi RT \ln \frac{[p]}{[P]} \\ &= RT \ln \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi} + RT \ln \frac{[m]^\mu \cdot [n]^\nu \cdot [p]^\pi}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \cdot [c]^\gamma} . \end{aligned}$$

Die Arbeitsleistung des chemischen Prozesses ist also des besonderen chemischen Charakters entkleidet und auf lauter Expansions- und Kompressionsarbeiten zurückgeführt worden.

Das zweite Glied des obigen Ausdrucks, das die Gleichgewichtskonzentrationen $[a]$, $[b]$ usw. enthält, hat nun eine besondere Bedeutung. Denken wir uns, daß wir anstatt des oben benutzten Gleichgewichtssystems ein anderes mit den Konzentrationen $[a']$, $[b']$, $[c']$, $[m']$, $[n']$ und $[p']$ benutzt hätten, so würde sich an dem Werte für A nichts ändern können. Denn die maximale Arbeitsleistung irgendeines Prozesses ist unabhängig vom Reaktionswege und durch Anfangs- und Endzustand des Systems eindeutig bestimmt (siehe S. 818). Daher haben wir bei unveränderten Werten von $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[M]$, $[N]$ und $[P]$ zu setzen:

$$\begin{aligned} A &= RT \ln \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi} + RT \ln \frac{[m]^\mu \cdot [n]^\nu \cdot [p]^\pi}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \cdot [c]^\gamma} \\ &= RT \ln \frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi} + RT \ln \frac{[m']^\mu \cdot [n']^\nu \cdot [p']^\pi}{[a']^\alpha \cdot [b']^\beta \cdot [c']^\gamma} , \end{aligned}$$

$$\text{d. h.} \quad RT \ln \frac{[m]^\mu \cdot [n]^\nu \cdot [p]^\pi}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \cdot [c]^\gamma} = RT \ln \frac{[m']^\mu \cdot [n']^\nu \cdot [p']^\pi}{[a']^\alpha \cdot [b']^\beta \cdot [c']^\gamma} = \text{const.}$$

Das bedeutet also, daß auch die Numeri der vorstehend angegebenen Logarithmen gleich und somit konstante Größen sind, oder daß für jedes beliebige Gleichgewichtssystem die hier verwendete Konzentrationsfunktion eine Konstante ist:

$$\frac{[m]^\mu \cdot [n]^\nu \cdot [p]^\pi}{[a]^\alpha \cdot [b]^\beta \cdot [c]^\gamma} = K .$$

Die Größe K heißt bekanntlich die Gleichgewichtskonstante (der Gleichgewichtskoeffizient) der Reaktion (siehe S. 526), und vorstehende Betrachtung bedeutet mithin die thermodynamische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes in seiner Anwendung auf chemische Gleichgewichte.

Führen wir für die Konzentrationsfunktion $\frac{[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \cdot [C]^\gamma}{[M]^\mu \cdot [N]^\nu \cdot [P]^\pi}$ das Zeichen Φ_e ein, so erhalten wir den kurzen Ausdruck

$$A = RT \ln(\Phi_e \cdot K) ,$$

der uns bereits auf Seite 931 als Gleichung der Reaktionsisotherme entgegengetreten ist. Er gibt an, in welcher Weise die maximale Arbeitsleistung eines chemischen Prozesses bei konstanter Temperatur und mithin bei gegebenem Werte der Gleichgewichtskonstante K von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer (die den Wert von Φ_e bestimmt) abhängig ist.

Kennt man also die Lage eines chemischen Gleichgewichts bei bestimmter Temperatur, so kann man die Affinität (= maximale Arbeit) des zu diesem Gleichgewichte führenden Prozesses für beliebige Werte von Φ_e , d. h. für beliebige, während der Reaktion konstante Konzentrationen der Reagentien und der Reaktionsprodukte, berechnen.

586. Die Arbeitsleistung chemischer Prozesse bei veränderlicher Konzentration der Reaktionsteilnehmer. Bei der Ableitung der Gleichung der Reaktionsisotherme wird vorausgesetzt, daß die Konzentration aller Reaktionsteilnehmer während des Reaktionsablaufes konstant bleibt. Verzichtet man auf die Erfüllung dieser Bedingung, denkt man sich also die Reaktion so durchgeführt, daß die Konzentration der Reagentien infolge ihres Verbrauches bei der Reaktion sinkt, die der Reaktionsprodukte infolge der Entstehung weiterer Reaktionsprodukte steigt, dann ist die Arbeitsfähigkeit während der einzelnen Phasen des Prozesses nicht konstant, sondern nimmt von dem durch die Gleichung der Reaktionsisotherme gegebenen Anfangswerte stetig ab bis zum Werte Null, der das Ende der freiwilligen Reaktion kennzeichnet. Die gesamte Arbeitsleistung einer solchen Reaktion wird, wie eine einfache Überlegung zeigt, stets kleiner sein müssen, als sich nach der gewöhnlichen Gleichung der Reaktionsisotherme berechnet, weil der Wert Φ_e des Ausdruckes

$$A = RT \ln(\Phi_e \cdot K)$$

im Verlaufe der Reaktion stetig bis auf $\frac{1}{K}$ sinkt. Ein praktisches Beispiel für eine solche Reaktion ist die gesamte Energielieferung eines galvanischen Elements, in dem sich während der Entladung die Konzentration der Reaktionsteilnehmer an den Elektroden ändert, d. h. eines Elements mit galvanischer Polarisation (siehe Seite 1072).

Für die Berechnung der Gesamtarbeitsleistung in einem solchen Falle muß zunächst Anfangs- und Endzustand des Systems genau definiert sein. Ersterer sei durch die Konzentrationen $[A_0]$, $[B_0]$, $[C_0]$ der Reagentien und die Konzentrationen $[M_0]$, $[N_0]$ und $[P_0]$ der Reaktionsprodukte gegeben. Der Umfang der Polarisationserscheinung wird bestimmt durch die Konzentrationsänderungen, die der Ablauf der gewünschten Reaktion hervorruft. Maximale Polarisation wird dann erzielt, wenn man von einem stöchiometrischen Gemisch der Reagentien ausgeht, so daß diese durch die Reaktion gerade vollständig aufgezehrt werden können. Sollen sich also im Sinne der Reaktionsgleichung



α Mole A usw. umsetzen, so daß die geleistete Gesamtarbeit für 1 Gramm-Formelgewicht gilt, so müssen gerade α Mole A, β Mole B usw. angewandt werden. Zur Vereinfachung trägt es bei, wenn man Lösungen wählt, die α -molar für A usw. sind, weil dann für die molaren Mengen und die molaren Konzentrationen die gleichen Zahlenwerte gelten. Es sind die Reaktionsteilnehmer also im Raume eines Liters enthalten zu denken, und die Reaktion vollzieht sich dann bei konstantem Volum (isoster).

Die Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer sind mithin $[A_0] = \alpha$ -molar, $[B_0] = \beta$ -molar, $[C_0] = \gamma$ -molar, $[M_0] = \mu$ -molar, $[N_0] = \nu$ -molar und $[P_0] = \pi$ -molar, und die Funktion Φ_{e_0} ist

$$\Phi_{e_0} = \frac{\alpha^\alpha \cdot \beta^\beta \cdot \gamma^\gamma}{\mu^\mu \cdot \nu^\nu \cdot \pi^\pi}.$$

Ihr natürliches Ende findet die Reaktion dann, wenn $\Phi_e = \frac{1}{K}$ geworden ist. Nennt man denjenigen Bruchteil des benutzten stöchiometrischen Gemisches von A, B und C, der bei Erreichung des Gleichgewichtes umgewandelt ist, x_∞ , so werden am Ende der Reaktion die Stoffe A, B und C noch in den Konzentrationen $\alpha \cdot (1 - x_\infty)$; $\beta \cdot (1 - x_\infty)$; $\gamma \cdot (1 - x_\infty)$ vorhanden sein, während diejenigen der Stoffe M, N und P auf $\mu \cdot (1 + x_\infty)$; $\nu \cdot (1 + x_\infty)$; $\pi \cdot (1 + x_\infty)$ gestiegen sein werden. Das Reaktionsende ist mithin durch die Beziehung

$$\frac{1}{\Phi_e} = \frac{\mu^\mu \cdot \nu^\nu \cdot \pi^\pi \cdot (1 + x_\infty)^{\mu+\nu+\pi}}{\alpha^\alpha \cdot \beta^\beta \cdot \gamma^\gamma \cdot (1 - x_\infty)^{\alpha+\beta+\gamma}} = \frac{1}{\Phi_{e_0}} \cdot \frac{(1 + x_\infty)^{\mu+\nu+\pi}}{(1 - x_\infty)^{\alpha+\beta+\gamma}} = K$$

oder $\frac{(1 + x_\infty)^{\mu+\nu+\pi}}{(1 - x_\infty)^{\alpha+\beta+\gamma}} = \Phi_{e_0} \cdot K$

gekennzeichnet.

Hieraus berechnet sich x_∞ , der bei Erreichung des Gleichgewichtes umgesetzte Bruchteil der Reagenten.

Zur Ermittlung der Gesamtarbeitsleistung des Prozesses muß A als Funktion von x ausgedrückt und die Summe aller Werte von $A_x = f(x)$ zwischen $x_0 = 0$ und x_∞ gebildet werden.

Diese Aufgabe läuft im wesentlichen auf die Berechnung des Integrals

$$\int_{x_0}^{x_\infty} \ln \frac{(1-x)^{\alpha+\beta+\gamma}}{(1+x)^{\mu+\nu+\pi}} \cdot dx$$

hinaus und läßt sich folgendermaßen lösen. Es gilt:

$$A_x = RT \ln(\Phi_{e(x)} \cdot K) = RT \ln \left(\Phi_{e_0} \cdot \frac{(1-x)^{\alpha+\beta+\gamma}}{(1+x)^{\mu+\nu+\pi}} \cdot K \right).$$

Die gesuchte Arbeitsleistung ist demnach

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_\infty} A_x \cdot dx &= \int_{x_0}^{x_\infty} \left[RT \ln \left(\Phi_{e_0} \cdot \frac{(1-x)^{\alpha+\beta+\gamma}}{(1+x)^{\mu+\nu+\pi}} \cdot K \right) \right] \cdot dx = RT \int_{x_0}^{x_\infty} \left(\ln \Phi_{e_0} + \ln \frac{(1-x)^{\alpha+\beta+\gamma}}{(1+x)^{\mu+\nu+\pi}} + \ln K \right) \cdot dx \\ &= (x_\infty - x_0) \cdot RT \ln \Phi_{e_0} + (x_\infty - x_0) \cdot RT \ln K + RT \int_{x_0}^{x_\infty} \left(\ln \frac{(1-x)^{\alpha+\beta+\gamma}}{(1+x)^{\mu+\nu+\pi}} \right) \cdot dx. \end{aligned}$$

Wir setzen zur Abkürzung $\alpha + \beta + \gamma = m$ und $\mu + \nu + \pi = n$ und bestimmen zunächst das Integral

$$\begin{aligned} \int \left(\ln \frac{(1-x)^m}{(1+x)^n} \right) \cdot dx &= \int [\ln(1-x)^m - \ln(1+x)^n] \cdot dx \\ &= \int [m \ln(1-x) - n \ln(1+x)] \cdot dx. \end{aligned}$$

Hierzu bedürfen wir des Ausdrucks

$$\int \ln x \cdot dx = x \cdot \ln x - x \quad 1509$$

und benutzen dann das Verfahren der Integration durch Substitution. Ein Ausdruck der Form $\int f(u) \cdot dx$, worin $u = \varphi(x)$ ist, wird in $\int F(u) \cdot du$ umgeformt und integriert, so daß nach Einsetzen von $u = \varphi(x)$ die Integration durchgeführt ist.

Wir schreiben demnach:

$$\begin{aligned} \int [m \ln(1-x) - n \ln(1+x)] \cdot dx &= m \int \ln(1-x) \cdot dx - n \int \ln(1+x) \cdot dx \\ &= m \int \ln u \cdot dx - n \int \ln v \cdot dx = m \int \ln u \cdot (-du) - n \int \ln v \cdot dv \\ &= -m(u \ln u - u) - n(v \ln v - v) = -m \cdot u(\ln u - 1) - n \cdot v(\ln v - 1) \\ &= -m(1-x) \cdot [\ln(1-x) - 1] - n(1+x) \cdot [\ln(1+x) - 1]. \end{aligned}$$

Mithin erhalten wir endlich:

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_\infty} A_x \cdot dx &= (x_\infty - x_0) \cdot RT \ln \Phi_{c_0} + (x_\infty - x_0) \cdot RT \ln K \\ &+ RT \left\{ -m(1-x_\infty) \cdot [\ln(1-x_\infty) - 1] - n(1+x_\infty) \cdot [\ln(1+x_\infty) - 1] \right\} \\ &- RT \left\{ -m(1-x_0) \cdot [\ln(1-x_0) - 1] - n(1+x_0) \cdot [\ln(1+x_0) - 1] \right\}. \end{aligned}$$

Wenn nun $x_0 = 0$ ist, so resultiert

$$\begin{aligned} \int_0^{x_\infty} A_x \cdot dx &= x_\infty \cdot RT \cdot \ln \Phi_{c_0} + x_\infty \cdot RT \cdot \ln K - RT(m+n) \\ &+ RT \left\{ -m(1-x_\infty) \cdot [\ln(1-x_\infty) - 1] - n(1+x_\infty) \cdot [\ln(1+x_\infty) - 1] \right\} \\ &= RT \left\{ x_\infty \ln \Phi_{c_0} + x_\infty \ln K - (m+n) - m(1-x_\infty) \cdot [\ln(1-x_\infty) - 1] \right. \\ &\quad \left. - n(1+x_\infty) \cdot [\ln(1+x_\infty) - 1] \right\}. \end{aligned}$$

Hierin ist x_∞ durch die Beziehung

$$A_{x_\infty} = RT \ln \left(\Phi_{c_0} \cdot \frac{(1-x_\infty)^m}{(1+x_\infty)^n} \cdot K \right) = 0$$

$$\text{oder } \frac{(1-x_\infty)^m}{(1+x_\infty)^n} = \frac{1}{\Phi_{c_0} \cdot K}$$

bestimmt.

Führt man die vorstehende Rechnung für den einfachsten Fall, nämlich die Reaktion



durch, und zwar mit den willkürlich angenommenen Zahlenwerten $K = 1000$, $T = 298$ und $x_0 = 0$, so wird zunächst $\alpha = \mu = 1$, daher $\Phi_{c_0} = 1$ und $\ln \Phi_{c_0} = 0$, ferner

$$\frac{1-x_\infty}{1+x_\infty} = \frac{1}{K} = \frac{1}{1000} \quad \text{und} \quad x_\infty = 0,998.$$

¹⁵⁰⁹ Diese bisher von uns noch nicht benutzte Beziehung ist leicht zu prüfen; denn es ist $\frac{d(x \ln x - x)}{dx} = x \cdot \frac{d \ln x}{dx} + \ln x \cdot \frac{dx}{dx} - \frac{dx}{dx} = x \cdot \frac{1}{x} + \ln x - 1 = \ln x$.

Somit erhalten wir:

$$\int_0^{x_\infty} A_x \cdot dx = 1,987 \cdot 298 \left\{ 0,998 \cdot \frac{3}{\log e} - 2 - 0,002 \left(\frac{\log 0,002}{\log e} - 1 \right) - 1,998 \left(\frac{\log 1,998}{\log e} - 1 \right) \right\} \\ = 1,987 \cdot 298 \cdot 5,523 = 3270 \text{ cal}$$

für einen Umsatz von $x_\infty = 0,998$ Molen oder $\frac{3270}{0,998} = 3277 \text{ cal/Mol}$, während sich bei konstanter Konzentration der Reaktionsteilnehmer, also $\Phi_e = \text{const.} = 1$,

$$A = RT \ln(\Phi_e \cdot K) = 1,987 \cdot 298 \cdot \frac{3}{\log e} = 4090 \text{ cal/Mol}$$

ergibt. Es werden also von unserer Reaktion im Falle variabler Konzentration nur etwa 80% von derjenigen Arbeit geleistet, die bei konstanter Konzentration der Reaktionsteilnehmer aus ihr gewonnen werden kann.

Dieses „Ausbeuteverhältnis“ sinkt weiter bei komplizierteren Reaktionen, z. B. für das Reaktionsschema



wenn wiederum $K = 1000$, $T = 298$ und $x_0 = 0$ ist ($m = 2$, $n = 2$, $x_\infty = 0,9387$), auf $\frac{2558}{4090} = 0,625$ des bei $\Phi_e = \text{const.} = 1$ erhaltenen Arbeitsbetrages.

Die Differentiation von A_x nach x liefert die Beziehung

$$\frac{dA_x}{dx} = RT \frac{d[\ln(1-x)^m - \ln(1+x)^n + \ln \Phi_{e_0} + \ln K]}{dx} = -RT \left(\frac{m}{1-x} + \frac{n}{1+x} \right);$$

d. h. stellt man A_x als Funktion von x graphisch dar, so erhält man eine Kurve, die nach der x -Achse zu abfällt (Winkel der Richtungstangente mit der x -Achse negativ — siehe Seite 763), und zwar um so steiler, je größer x wird, weil die Differenz $1 - x$ relativ stärker abnimmt, als die Summe $1 + x$ zunimmt, und schließlich ganz vorherrschenden Einfluß gewinnt. Das bedeutet, daß gegen Ende der freiwillig verlaufenden Reaktion die Arbeitsfähigkeit relativ am stärksten sinkt.

Dieser Erscheinung entspricht auf elektrochemischem Gebiete die Zunahme der galvanischen und der elektrolytischen Polarisation, wenn unter sonst gleichen Bedingungen die Konzentration der elektromotorisch wirksamen Stoffe verringert wird (siehe S. 1200).

587. Die Berechnung der chemischen Affinität aus thermochemischen Daten. Über die thermochemische Bestimmungsmethode chemischer Affinitäten ist das Wesentliche bereits in den Kapiteln 405, 417, 418 und 436 bis 441 gesagt worden. In neuerer Zeit hat aber die Kenntnis dieses Gegenstandes weitere Fortschritte gemacht, die ein nochmaliges Eingehen darauf rechtfertigen.¹⁵¹⁰

Von grundlegender Bedeutung für das in Rede stehende Problem ist die Kenntnis der spezifischen Wärmen kondensierter und gasförmiger Systeme bis hinab in die Umgebung des absoluten Nullpunktes.

Bei den festen Körpern hat sich die theoretische Erforschung des Verhaltens der spezifischen Wärme im Zusammenhange mit den beobachteten Abweichungen vom Dulong-Pettitschen Gesetze (siehe Seite 89) entwickelt,

¹⁵¹⁰ Von neuerer Literatur ist vor allen Dingen zu nennen die zusammenfassende Darstellung von W. NERNST: „Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ (Knapp, Halle). Für die Behandlung von Reaktionen in kondensierten Systemen sind ein willkommenes Hilfsmittel die „Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper“ von H. MIETHING (Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Nr. 9, Knapp, Halle).

und zwar auf dem Boden der Quantentheorie. Von verschiedenen Grundanschauungen über das Wesen der Wärmeschwingungen in festen Körpern ausgehend, ist man zu Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme der festen Elemente gelangt. In allen derartigen Entwicklungen spielt die Frequenz der Eigenschwingungen der Atome in den Krystallen eine grundlegende Rolle. Diese Frequenz (ν) kommt überall in Verbindung mit den Konstanten h und k der PLANCKSchen Strahlungsgleichung (siehe Kapitel 532) vor und zwar als Ausdruck $\frac{h \cdot \nu}{k}$, für den gewöhnlich zur Abkürzung $\beta \nu$ gesetzt wird, ferner stets noch mit der absoluten Temperatur T kombiniert zu der Funktion $\frac{\beta \nu}{T}$. Die Formel von A. EINSTEIN für die Atomwärme

$$C_{v \text{ fest}} = 3 R \frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2}$$

läßt erkennen, daß die Abweichung der Atomwärme bei konstantem Volum von $3 R = 5,96 \text{ cal/C}^\circ$, dem theoretischen¹⁵¹¹ Werte der klassischen Wärmelehre, um so bedeutender werden muß, je größer der Wert der Funktion $\frac{\beta \nu}{T}$ ist.

Das ist der Fall bei großem ν und kleinem T . Daher rührt der deutliche Abfall sämtlicher Atomwärmen bei genügend weit getriebener Abkühlung und die Erscheinung, daß Elemente mit besonders hoher Frequenz ν schon bei gewöhnlicher Temperatur zu kleine Atomwärmen zeigen (Kohlenstoff, Silicium usw.).

Die EINSTEINSche Formel liefert jedoch einen zu steilen Abfall der spezifischen Wärmen; die experimentell bestimmten Werte sind namentlich bei großen $\frac{\beta \nu}{T}$ -Werten beträchtlich höher. Einen besseren Anschluß an die Wirklichkeit ergibt die empirische Formel von W. NERNST und F. A. LINDEMANN

$$C_{v \text{ fest}} = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta \nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta \nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right]$$

Der vollkommenste Ausdruck für die Atomwärmen dürfte aber gegenwärtig in einer von P. DEBYE abgeleiteten, kompliziert gebauten Gleichung zu erblicken sein, die für sehr tiefe Temperaturen bzw. genügend große Werte von $\frac{\beta \nu}{T}$ den einfachen Ausdruck gibt

¹⁵¹¹ Die Theorie der elastischen Schwingungen in festen Körpern führt zu der Vorstellung von sechs Freiheitsgraden für die Energieaufnahme eines Massenpunktes, während die translatorische Bewegung eines isolierten Gasatoms deren nur drei bedingt. Für jeden solchen Freiheitsgrad fordert die kinetische Gastheorie einen Energiezuwachs um $\frac{R}{2}$ cal für jeden Grad Temperaturerhöhung und auf jedes Grammatom; daher rührt der theoretische Wert $\frac{6}{2} R = 3 R$ für die Atomwärme fester Körper. Erfolgt die Messung, wie gewöhnlich, nicht bei konstantem Volum, sondern bei konstantem Druck, so tritt zu C_v noch das thermische Äquivalent der Expansionsarbeit; daher ist das gewöhnlich gemessene $C_p > C_v > 5,96 \text{ cal/C}^\circ$.

$$C_{v \text{ fest}} = 233,8 R \cdot \left(\frac{T}{\beta v} \right)^3 = 464,3 \cdot \left(\frac{T}{\beta v} \right)^3,$$

nach dem also die Atomwärme eines festen Stoffes proportional der dritten Potenz der absoluten Temperatur ist (T^3 -Gesetz).

Zur Bestimmung der wichtigen v -Werte stehen neben der thermischen Methode noch verschiedene andere Methoden zur Verfügung, die sich teils auf das mechanische, teils auf das optische Verhalten (optische Eigenschwingungen) der Stoffe stützen, teils auch auf eine von F. A. LINDEMANN eingeführte Beziehung zwischen der Frequenz der Atomschwingungen, dem Atomvolum und Atomgewicht einerseits und dem Schmelzpunkte andererseits, dargestellt durch die Formel

$$v = 2,80 \cdot 10^{12} \cdot \sqrt{T_s \cdot A^{-1} \cdot V^{2/3}}.$$

Hier bedeuten T_s den Schmelzpunkt in absoluter Zählung, A das Atomgewicht und V das Atomvolum.

Die folgende Tabelle¹⁵¹² enthält eine Zusammenstellung der Eigenfrequenzen, wie sie nach den verschiedenen Verfahren gefunden worden sind.

Stoff	Frequenz ($v \cdot 10^{-12}$ in sec^{-1})			
	thermisch	optisch	elastisch	aus dem Schmelzpunkte
Blei	1,83	—	1,57	1,85
Cadmium	3,50	—	3,65	2,80
Kaliumbromid	3,70	3,70	—	4,50
Silber	4,50	—	4,60	4,40
Kaliumchlorid	4,80	4,80	4,73	5,65
Natriumchlorid	5,87	5,87	6,38	7,40
Kupfer	6,60	—	7,10	6,80
Aluminium	8,30	—	8,65	7,70
Eisen	9,45	—	10,1	8,30
Kaliumfluorid	9,90	9,2 und 13,5	10,6	11,80
Diamant	39,00	—	—	~ 33

Besonders beachtenswert ist die z. T. vorzügliche Übereinstimmung zwischen den aus den spezifischen Wärmen und den aus optischen Beobachtungen (Reststrahlenmethode) abgeleiteten v -Werten.

Mit Hilfe dieses Materials ist es möglich gewesen, bei einer größeren Zahl fester Stoffe die Zunahme des Gesamtenergieinhaltes mit der Erwärmung vom absoluten Nullpunkte aus zu berechnen und ebenso denjenigen Anteil dieses Energieinhaltes, der sich in Arbeit umsetzen läßt, wenn diese Stoffe in kondensierten Systemen in Reaktion treten. Die erstgenannte Größe ist gegeben durch die Gleichung

$$U_T - U_0 = f(T) = \int_0^T C_p \cdot dT \quad (\text{s. Seite 840})$$

und die letztgenannte durch die Beziehung

$$A_T - A_0 = A_T - U_0 = -T \cdot \varphi(T) = -T \int_0^T \frac{f(T)}{T^2} \cdot dT = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_p \cdot dT.$$

¹⁵¹² Aus A. EUCKEN, Grundriß der physikalischen Chemie (Akad. Verlags-Ges., Leipzig, 1922), Seite 102.

Kennt man also die vorstehenden Integralwerte und einen einzigen U_T -Wert irgendeiner Reaktion zwischen solchen Stoffen im kondensierten System, so ist daraus sogleich auch U_0 und weiterhin A_T in einfacher Weise berechenbar. Ein Beispiel möge das erläutern.

Wenn Silber und Jod bei 25°C in festem Zustande unter Bildung festen Jodsilbers miteinander reagieren, werden 14900 cal für ein Mol Jodsilber im Kalorimeter entwickelt. Also ist¹⁵¹³

$$U_0 = U_T - \sum \nu \int_0^{288} C_p \cdot dT = 14900 - \left[\int_0^{288} C_{p\text{Ag}} \cdot dT + \int_0^{288} C_{p\frac{1}{2}\text{J}_2} \cdot dT - \int_0^{288} C_{p\text{AgJ}} \cdot dT \right] \\ = 14900 - 1304 - 1535 + 2944 = 15005 \text{ cal.}$$

Hier bedeuten U_T , U_0 usw. die Differenzen der Energieinhalte des ganzen Systems vor und nach der Reaktion, d. h. die Energietönungen des chemischen Prozesses, die sich aus den Energieinhalten der einzelnen Reaktionsteilnehmer zusammensetzen, während oben von Energieinhalten einzelner fester Stoffe die Rede war.

Weiterhin ist

$$A_T = A_{288} = U_0 - \sum \nu T \int_0^{288} \frac{dT}{T^2} \int_0^{288} C_p \cdot dT,$$

wobei das Zeichen $\sum \nu$ wieder andeutet, daß der Reihe nach die Doppelintegrale für die Stoffe Ag, $\frac{1}{2}\text{J}_2$ und AgJ einzusetzen sind. Die Einführung dieser Werte ergibt:

$$A_{288} = 15005 - 1527 - 2502 + 4604 = 15580 \text{ cal.}$$

Die Messung der elektromotorischen Kraft lieferte in guter Übereinstimmung damit den Wert

$$A_{288} = 15715 \text{ cal.}$$

Für alle chemischen Reaktionen, an denen auch Gase beteiligt sind, kommt, wie bereits im Kapitel 438 ausgeführt worden ist, den Verdampfungsgleichgewichten einschneidende Bedeutung zu. Daher ist die Aufstellung zuverlässiger Dampfdruckformeln eine weitere wichtige Aufgabe der neueren thermochemischen Forschung.

Die auf Seite 950 mitgeteilten Gleichungen

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T (C_p - C) \cdot dT = \lambda_0 + (C_{p0} - C_0) \cdot T + (b_p - b) \cdot T^2 + \dots$$

$$\text{und} \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_{p0} - C_0}{R} \cdot \ln T + \frac{b_p - b}{R} \cdot T + \dots + i$$

lassen erkennen, daß zur Lösung der in Rede stehenden Aufgabe die genaue Kenntnis des Verhaltens der Molarwärmen von Dampf (C_p) und Kondensat (C) und des Wertes der „chemischen Konstante“ (i) in jedem einzelnen Falle erforderlich ist.

Von diesen drei Größen ist die Molarwärme des Kondensats (C , für konstanten Druck gültig), sofern es sich um feste Stoffe handelt, oben be-

¹⁵¹³ Die Zahlenwerte für $\int_0^{288} C_{p\text{Ag}} \cdot dT$ usw. nach den „Wärmetabellen“ von H. MIETHING (siehe Fußnote 1510). Die Energiewerte der Jodsilberbildung entstammen der Arbeit von U. FISCHER, Ztschr. f. anorg. Chem. 78, 41 (1912).

sprochen worden. Für die Molarwärme der Flüssigkeiten sind allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten noch nicht gefunden worden. Vielfach kann man, ohne einen wesentlichen Fehler zu begehen, die für feste Körper gültigen Formeln auch auf Flüssigkeiten anwenden, weil die experimentell gefundenen Werte in den beiden Zuständen nur geringe Differenzen aufweisen. Eine theoretische Deutung dieser an sich unerwarteten Erscheinung steht noch aus. In manchen Fällen übertrifft die Molarwärme der Flüssigkeit die des festen Körpers beträchtlich. Bei Flüssigkeiten, die Assoziation zeigen, ist dieses Verhalten sehr wohl zu verstehen; denn die Bildung komplizierterer Molekeln vermehrt die Zahl der Freiheitsgrade der Wärmebewegung gegenüber den relativ einfachen Verhältnissen, welche die Gitterstruktur der Krystalle bedingt.

C_p , die Molarwärme der Gase bei konstantem Druck, besteht aus einem von der Natur des Gases unabhängigen Anteil, dem Äquivalent der Ausdehnungsarbeit im Betrage von $R = 1,986 \text{ cal/C}^\circ$, und dem Äquivalent des Energiegewinns der Gasmolekeln selbst, das mit C_v , der Molarwärme bei konstantem Volum, identisch ist. Es ist also $C_p = C_v + R$. Der Wert von C_v ist nun bei allen einatomigen Gasen gleich groß und beträgt von den höchsten Temperaturen, bei denen Messungen ausgeführt worden sind, herab bis ziemlich nahe (auf 20 bis 30°) an den absoluten Nullpunkt heran mit großer Annäherung $\frac{3}{2} R = \sim 3,0 \text{ cal/C}^\circ$. Er entspricht der Veränderung der Energie der fortschreitenden (äußeren) Wärmebewegung der Gasmolekeln. Bei genügend tiefer Temperatur zeigen auch die mehratomigen Gase das gleiche Verhalten; ihre Molekeln werden dann frei von innerer Wärmebewegung. Diese besteht teils in Rotationsbewegungen um eine oder mehrere Achsen des Molekulargebildes, teils in Schwingungen der Atome in die Molekel um gewisse Mittellagen. Die Rotationsenergie nimmt für einen jeden ihrer Freiheitsgrade um $\frac{R}{2} \text{ cal/C}^\circ$ zu oder ab. Bei zweiatomigen Gasen, deren Molekeln um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen rotieren können (was für eine hantelförmig gebaute Molekel leicht einzusehen ist), kommt mithin bei nicht zu tiefen Temperaturen zur Änderung der Energie der fortschreitenden Bewegung im Betrage von $\frac{3}{2} R \text{ cal/C}^\circ$ noch diejenige der Rotationsenergie im Werte von $R \text{ cal/C}^\circ$, so daß für die Molarwärme im ganzen $\frac{5}{2} R \text{ cal/C}^\circ$ resultiert. Bei dreiatomigen Gasen ist $C_v = \frac{3}{2} R + \frac{3}{2} R = 3 R \text{ cal/C}^\circ$, bei mehratomigen weiterhin entsprechend höher anzusetzen, sofern nur die Energie der fortschreitenden und der Rotations-Bewegung in Frage kommt.

An sich wäre zu erwarten, daß auch diese C_v -Werte bei tiefen und mittleren Temperaturen konstant sind, wie bei den einatomigen Gasen. Denn unter diesen Bedingungen kann man die Atome in den Molekeln als starr gebunden ansehen, die Energie der intramolekularen Schwingungen also gleich Null setzen, während sich bei hoher Temperatur die zunehmende Lebhaftigkeit der Atomschwingungen als Vorstufe der Gasdissoziation durch zunehmende Überschreitung der für starre Molekeln gültigen C_v -Werte bemerkbar machen muß.

Diese Erwartung trifft jedoch nur sehr unvollkommen zu. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Rotationsenergie bis auf Null ab, wie bereits erwähnt, und auch bei höheren Temperaturen ist sie deutlich von der Temperatur abhängig. Man kommt daher zu folgendem Ausdrucke für die Molarwärme eines zweiatomigen Gases:

$$C_v = \frac{3}{2} R + [R + f(T)] + f'(T),$$

worin das erste Glied auf die Änderung der fortschreitenden Molekular-

bewegung Rücksicht nimmt, das zweite die Molekularrotation betrifft (und zwar so, daß $f(T)$ bei genügend tiefer Temperatur $= -R$ wird), das dritte endlich die Änderung der intramolekularen Schwingungsenergie darstellt. Diese liefert gewöhnlich erst bei hohen Temperaturen merkliche Beträge zum Gesamtwerte von C_v und ist im übrigen theoretisch noch nicht quantitativ zu fassen. Die Temperaturveränderlichkeit der Rotationsenergie ist mit Erfolg als Quanteneffekt gedeutet worden.

Eine sehr merkwürdige, noch nicht ausreichend aufgeklärte Erscheinung besteht in der bei den tiefsten zugänglichen Temperaturen beobachteten Abnahme auch des ersten Gliedes, das gegen Null zu konvergieren scheint. Hierdurch verliert dann der Gasdruck seinen Zusammenhang mit der Energie der fortschreitenden Molekularbewegung im Sinne der kinetischen Theorie der Gase. Diese Erscheinung ist daher als „Entartung der Gase“ bezeichnet worden.

Für die Molarwärmen mehratomiger Gase, namentlich bei höheren Temperaturen, läßt sich nach alledem noch keine auf genügend sichere theoretische Grundlagen gestützte allgemein gültige Formel aufstellen. Dagegen kann man auch mehratomige Gase bei genügend tiefer Temperatur thermisch wie einatomige Gase behandeln.

Die dritte und letzte zunächst unbekannte Größe der Dampfdruckformeln, die chemische Konstante i der Gase, kann durch Dampfdruckmessungen bestimmt werden, indem man die Gleichung (siehe Seite 950)

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_{p0} - C_0}{R} \cdot \ln T + \frac{b_p - b}{R} \cdot T + \dots + i$$

$$\text{oder } \log p = -\frac{\lambda_0}{2,3026 RT} + \frac{C_{p0} - C_0}{R} \cdot \log T + \frac{b_p - b}{2,3026 R} \cdot T + \dots + \frac{i}{2,3026}$$

benutzt und das zunächst unbekannte λ_0 (= Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkte) mit Hilfe der Gleichung

$$\lambda_T = \lambda_0 + (C_{p0} - C_0) \cdot T + (b_p - b) \cdot T^2 + \dots$$

aus dem bei T gemessenen λ -Werte ableitet.

Weiterhin haben sich aber auch theoretische Wege zur Berechnung von i ergeben (O. SACKUR; H. TETRODE; O. STERN).

Danach ist

$$i = \ln \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3},$$

wenn k und h die bekannten Konstanten der PLANCKSchen Strahlungsgleichung und $m = \frac{M}{N}$ die Masse einer einzelnen Molekel (M = Molekulargewicht, N = AVOGADROSche Zahl) ist. Um die Abhängigkeit des i -Wertes vom Molekulargewichte deutlicher auszudrücken, kann man auch schreiben

$$i = \ln \frac{(2 \pi)^{3/2} \cdot k^{5/2}}{N^{3/2} \cdot h^3} + \ln M^{3/2} = -3,654 + 1,5 \ln M.$$

Die in dieser Weise für einatomige Gase berechneten chemischen Konstanten stimmen mit den aus Dampfdruckmessungen abgeleiteten Werten sehr befriedigend überein.

Nun ist bereits auf S. 953 und 955 erwähnt worden, daß im Hinblick auf eine gewisse Unsicherheit hinsichtlich der richtigen Zahlenwerte von $(C_{p0} - C_0)$ und $(b_p - b)$ eine Näherungsformel aufgestellt worden ist, in der die erstgenannte Differenz willkürlich, aber zweckmäßig, gleich 3,5 ge-

setzt wird und in besonderen Fällen auch die Differenz ($b_p - b$) vernachlässigt wird.

Wir schreiben jetzt also die oben mitgeteilte Dampfdruckformel nach Einführung von $(C_{p_0} - C) = 3,5$ in der Form

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4,571 T} + 1,76 \log T + \frac{b_p - b}{4,571} \cdot T + \dots + \frac{i}{2,3026} \quad .$$

Zur weiteren Vereinfachung ersetzt man λ_0 durch das für Zimmertemperatur geltende λ , streicht ferner das Glied mit dem meist ungenau bekannten Faktor ($b_p - b$) und gelangt so zu der Gleichung

$$\log p = -\frac{\lambda}{4,571 T} + 1,76 \log T + C \quad ,$$

in welcher der Wert von C so gewählt werden muß, daß dadurch die eingeführten Vernachlässigungen ausgeglichen werden. In dieser Form wird die Dampfdruckgleichung zur thermochemischen Berechnung von Gleichgewichten mit Gasphase benutzt. Die hier eingeführte Größe C heißt die „konventionelle chemische Konstante“ des Gases. Sie hängt mit einigen andern physikochemischen Stoffkonstanten zusammen.

Bedeutet p und π_0 den Versuchsdruck und den kritischen Druck, T und ϑ_0 Versuchstemperatur und kritische Temperatur in absoluter Zählung, T_s den Siedepunkt und λ_s die Verdampfungswärme beim Siedepunkte, so gilt

1. $C = 1,7 \log \pi_0$
2. $C = 1,1 T \cdot \frac{\log \pi_0 - \log p}{\vartheta_0 - T}$
3. $C \approx 0,14 \cdot \frac{\lambda_s}{T_s} \quad .$

$\frac{\lambda_s}{T_s}$ ist die Konstante der TROUTONschen Regel (siehe S. 164), die mit den kritischen Daten durch die Beziehung

$$\frac{\lambda_s}{T_s} = \frac{4,57 \cdot \log \pi_0}{(\vartheta_0 - T_s)} \cdot \frac{\vartheta_0 (\pi_0 - 1)}{\pi_0}$$

verknüpft ist.

Eine Zusammenstellung empirisch bestimmter C -Werte gibt die folgende Tabelle:

„Konventionelle“ chemische Konstanten.

He	0,6	J ₂	3,9	CO ₂	3,2
H ₂	1,6	HCl	3,0	CS ₂	3,1
CH ₄	2,5	HJ	3,4	NH ₃	3,3
N ₂	2,6	NO	3,5	H ₂ O	3,6
O ₂	2,8	N ₂ O	3,3	CCl ₄	3,1
CO	3,5	H ₂ S	3,0	CHCl ₃	3,2
Cl ₂	3,1	SO ₂	3,3	C ₆ H ₆	3,0

Wie man sieht, liegen die meisten C -Werte um 3 herum. Rechnet man zur weiteren Vereinfachung allgemein mit dem runden Werte $C=3$, so erhält man außerordentlich einfache Beziehungen zwischen der Reaktionswärme und der Gleichgewichtslage homogener Gasreaktionen. Wir schreiben abgekürzt:

$$\log K_p = \frac{U}{4,571 T} + \sum v 1,76 \log T + \sum v C \quad ,$$

wobei die Summierung (Σv) so erfolgt, daß die Molekelzahlen der entstehenden Gase positiv, die der verschwindenden negativ gerechnet werden.

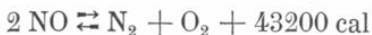
Wir betrachten jetzt die Dissoziation gasförmiger Stoffe, deren Zerfall eine Reaktionswärme von U cal liefert. In der Gleichgewichtskonstante K_p stehen die Partialdrucke der Dissoziationsprodukte im Zähler, derjenige des ungespaltenen Restes im Nenner. Die Exponenten hängen vom Reaktionsschema ab.

Bleibt die Molekelzahl unverändert (wie z. B. bei der Reaktion $2 \text{HJ} \rightarrow \text{H}_2 + \text{J}_2$), so wird $\Sigma v = 0$, und die Gleichgewichtsbedingung lautet:

$$\log K_p = \frac{U}{4,571 T} \quad ,$$

d. h. in diesem Falle wird die Lage des Gleichgewichts bei gegebener Temperatur oder die Gleichgewichtstemperatur für einen bestimmten Spaltungsgrad lediglich durch die Reaktionswärme bestimmt. Das Gleichgewicht liegt bei einer bestimmten Temperatur augenscheinlich um so mehr nach der Seite der Spaltungsprodukte zu (d. h. K_p ist um so größer), je größere positive Werte die rechte Seite der Gleichung annimmt, d. h. je mehr Wärme beim Zerfall des Gases frei wird. Andererseits wird man, um kleinere Werte von K_p zu bekommen oder größere Mengen des zerfallenden Stoffes beim Gleichgewichte übrig zu behalten, um so höhere Temperaturen wählen müssen, je größer U ist.

Als Beispiel kann der Zerfall des Stickoxyds nach der Gleichung



dienen. Diese Reaktion würde, damit der Zerfall nur bis zu 90% vor sich geht, also

$$K_p = \frac{\frac{x}{2} \cdot \frac{x}{2}}{(1-x)^2} = \frac{x^2}{4(1-x)^2} = \frac{9/10 \cdot 9/10}{4 \cdot (1/10)^2} = 20,25$$

wird, eine Versuchstemperatur von

$$T = \frac{43260}{4,571 \cdot \log 20,25} = 7234^\circ \text{ abs.}$$

verlangen.

Bei der Reaktion



ist andererseits bei allen Temperaturen $T > 0$ der Wert von $\log K_p$ augenscheinlich negativ, er entspricht gemäß der Beziehung

$$K_p = \frac{x^2}{4(1-x)^2} < 1$$

stets Werten von x , die kleiner sind als $2/3$. Für Zimmertemperatur z. B. gilt

$$\log K_p = \frac{-2760}{4,571 \cdot 291} = -2,071;$$

daraus ergibt sich, wenn x der Spaltungsgrad des Jodwasserstoffs ist,

$$K_p = \frac{x^2}{4(1-x)^2} = 10^{-2,071} = \frac{1}{117,8}$$

und x zu rund 15,5%.

Aus Messungen elektromotorischer Kräfte ergibt sich nach dem auf Seite 1066 erörterten Prinzip in befriedigender Übereinstimmung

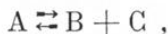
$$K_p = 10^{-2,199}$$

$$x = 13,7\%.$$

und

Das bedeutet, daß reiner Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur merklich instabil ist. Wir haben hier also einen Fall von „falschem Gleichgewicht“ vor uns.

Erfährt die Molekelzahl durch die Dissoziation eine Erhöhung, so ist $\Sigma v > 0$, und es treten neben dem ersten Gliede der Entwicklung von $\log K_p$ auch die weiteren Glieder in die Erscheinung. Ihr Einfluß hängt vom Spaltungsschema ab. Verläuft die Spaltung nach der allgemeinen Gleichung



wobei B auch mit C identisch sein kann, so ist $\Sigma v = 2 - 1 = 1$

und

$$K_p = \frac{x^2}{1-x} \cdot \frac{p}{1+x} = \frac{x^2}{1-x^2} \cdot p,$$

d. h. x ist bei demselben Stoffe außer von der Temperatur auch noch vom Drucke abhängig.

Berechnet man die Temperaturen in absoluter Zählung (T), bei denen die Verbindung zur Hälfte gespalten, also $x = 0,5$ ist, mit Hilfe der Gleichung

$$\log K_p = \log \frac{(1/2)^2}{(1-1/2)^2} \cdot p = \log \frac{p}{3} = \frac{U}{4,571 T} + 1,76 \log T + 3,$$

und zwar für den Druck $p = 1$ Atmosphäre, also auf Grund der Beziehung¹⁵¹⁴

$$\frac{U}{4,571 T} = -0,52288 - 1,76 \cdot \log T - 3$$

und

$$T = \frac{U}{4,571 (-3,52288 - 1,76 \log T)},$$

so findet man für runde Werte von U folgenden Zusammenhang zwischen T und U¹⁵¹⁵:

U =	- 10000	- 20000	- 50000	- 100000	- 200000 cal
T =	290°	525°	1220°	2350°	4500°.

Man sieht also, daß die Temperatur der Spaltung bis zur Hälfte um so höher liegt, die Verbindung sich somit gegenüber thermischen Einflüssen um so fester erweist, je mehr Wärme zur Spaltung aufgewandt werden muß oder je höher die Bildungswärme der exothermischen Verbindung ist.

Daß in zwei verschiedenen Fällen bei praktisch gleicher Reaktionswärme eine Verschiedenheit des Reaktionsschemas ganz verschiedenes Verhalten hinsichtlich der thermischen Spaltung bewirken muß, lehrt die Überlegung, daß für jedes Mol Gas, das neu gebildet wird, die Zahl 3 als Summand im Nenner des Ausdruckes für T auftritt. Es ist leicht zu übersehen, welcher Einfluß auf T daraus resultiert.

588. Die Ergebnisse der Affinitätsmessung. Im folgenden wird eine Zusammenstellung von Energiewerten gegeben, die einen Überblick über die Affinität in einer Reihe wichtiger und interessanter Fälle vermitteln soll. Das Material ist z. T. auf sehr verschiedene Weise gewonnen worden.

¹⁵¹⁴ Da der Summand $1,76 \log T$ im Nenner nur wenig ins Gewicht fällt, läßt sich die angegebene transzendente Gleichung durch Probieren lösen.

¹⁵¹⁵ Nach W. NERNST, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Seite 121.

Unter U ist überall die Abnahme der Gesamtenergie bei der angegebenen Reaktion, unter A die Abnahme der freien Energie verzeichnet. A bedeutet also die zu gewinnende maximale Arbeitsleistung (Arbeitsfähigkeit) des Prozesses. Ein negatives Vorzeichen von U und A kennzeichnet endoenergetische Reaktionen. Bei jedem A-Werte ist angegeben, ob er nach einem aktinochemischen Verfahren (akt.; λ_{∞} [Seriengrenze von Spektren] oder El.-St. [Elektronenstoß] oder photol. [Minimalfrequenz der photolytischen Wirkung]), nach einem elektrochemischen Verfahren (elekt.; EK [elektromotorische Kraft galvanischer Elemente] oder G.-E. [Gitterenergie von Krystallen]), auf thermochemischem Wege (therm., ev. mit Hilfe des NERNSTschen Wärmesatzes) oder durch Gleichgewichtsmessung (chemostat.) gewonnen ist.¹⁵¹⁶ Eine Zahl als Index neben U oder A gibt die Temperatur (in absoluter Zählung) an, für die der Energiewert gilt. Wo derartige Angaben fehlen, ist Genaueres darüber nicht bekannt; ein Anhalt ergibt sich dann aber z. T. aus der Art des Verfahrens (z. B. bei dem aktinochemischen Verfahren bei leuchtenden Gasen). Der Index Z bedeutet Zimmertemperatur (ungefähr).

Affinitätswerte (A) und Gesamtenergieänderungen (U) chemischer Reaktionen.

Nr.	Vorgang	A (kcal)	Bemerkungen
I. Einfache Ionisationsvorgänge.			
1	$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \ominus$	- 312 (akt.; λ_{∞})	
2	$\text{Li}^{\circ} \rightarrow \text{Li}^+ + \ominus$	- 124 (akt.; λ_{∞})	
3	$\text{Na}^{\circ} \rightarrow \text{Na}^+ + \ominus$	- 118 „ - 118,5 (akt.; El.-St.)	
4	$\text{K}^{\circ} \rightarrow \text{K}^+ + \ominus$	- 100 „ - 95 „	
5	$\text{Rb}^{\circ} \rightarrow \text{Rb}^+ + \ominus$	- 96 „ - 95 „	
6	$\text{Cs}^{\circ} \rightarrow \text{Cs}^+ + \ominus$	- 89 „ - 90 „	
7	$\text{Zn}^{\circ} \rightarrow \text{Zn}^+ + \ominus$	- 216 „ - 217 „	
8	$\text{Cd}^{\circ} \rightarrow \text{Cd}^+ + \ominus$	- 207 „ - 206 „	
9	$\text{Hg}^{\circ} \rightarrow \text{Hg}^+ + \ominus$	- 240 „ - 240 „	a) elekt. G.-E. + Therm. + akt. λ_{∞} (BORN)
10	$\text{Cl}^{\circ} + \ominus \rightarrow \text{Cl}^{\cdot}$	+ 119a); + 116b); + 98c); + 81d)	b) wie a) (FAJANS)
11	$\text{Br}^{\circ} + \ominus \rightarrow \text{Br}^{\cdot}$	+ 84a); + 87b); + 68c); + 73d); + 68e)	c) akt. (El.-St. + λ_{∞})
12	$\text{J}^{\circ} + \ominus \rightarrow \text{J}^{\cdot}$	+ 77a); + 81b); + 61c); + 66d); + 59e)	d) therm. + chemost. + akt. El.-St. (KNIPPING) ¹⁵¹⁷ e) akt. λ_{∞} (FRANCK).

¹⁵¹⁶ Das Material ist im wesentlichen zu finden bei: F. POLLITZER, Berechnung chemischer Affinitäten usw. (Enke, Stuttgart, 1912); W. NERNST, Grundlagen des neuen Wärmesatzes (Knapp, Halle, 1918); J. FRANCK und G. HERTZ, Physik. Ztschr. 20, 132 (1919); J. FRANCK, ebenda 22, 388; 409; 441 (1921); Ztchr. f. Phys. 5, 435 (1921); P. KNIPPING, Ztschr. f. Phys. 7, 328 (1921); M. BORN, Verhdl. Dtsch. Phys. Ges. 21, 13; 679 (1919); K. FAJANS, ebenda 21, 539; 549; 709; 714 (1919); K. FAJANS und K. F. HERZFELD, Ztschr. f. Phys. 2, 309 (1920). Dasselbst weitere Literatur.

¹⁵¹⁷ H. v. WARTENBERG und F. A. HENGLEIN, Berichte 55, 1006 (1923).

Nr.	Vorgang	A (kcal)			Bemerkungen
II. Ionenspaltungen.					
13	$\text{H}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{H}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 320b); — 322e); — 331d)			Überall A_z a) elekt. G.-E. (BORN, FAJANS u. HERZFELD) b) elekt. G.-E. + therm. + akt. λ_∞ (BORN) c) wie b) (FAJANS) d) akt. El.-St. (KNIPPING).
14	$\text{H}\ddot{\text{B}}\text{r} \rightarrow \text{H}\cdot + \ddot{\text{B}}\text{r}\cdot$	— 311b); — 310e); — 317d)			
15	$\text{H}\ddot{\text{J}} \rightarrow \text{H}\cdot + \ddot{\text{J}}\cdot$	— 302b); — 300e); — 308d)			
16	$\text{Li}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{Li}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 179	— 167	— 153	
17	$\text{Na}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{Na}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 170 (182)	— 160 (171)	— 147 (158)	
18	$\text{K}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{K}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 159 (163)	— 150 (155)	— 139 (144)	
19	$\text{Rb}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{Rb}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 155	— 147	— 136	
20	$\text{Cs}\ddot{\text{C}}\text{l} \rightarrow \text{Cs}\cdot + \ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 156	—	—	
21	$\text{Ca}\ddot{\text{C}}\text{l}_2 \rightarrow \text{Ca}\cdot + 2\ddot{\text{C}}\text{l}\cdot$	— 411	— 386	— 361	

Nr.	Vorgang	A (kcal)	U (kcal)
III. Spaltungsreaktionen homöopolarer Verbindungen.			
22	$\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}$	$A_{300} = -87$; $A_{1000} = -69$; $A_{2000} = -46$ (chemost. + therm.)	$U_0 = -90$
23	$\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{O}$	$A_z = -110$ (akt., photol.)	$U_z = -110$ (geschätzt)
24	$\text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}$	—	$U_z = -120$ (geschätzt)
25	$\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$	$A_{300} = -58$; $A_{1000} = -28$ (chemost. + therm.)	$U_0 = -70$; $U_{1000} = -72$
26	$\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}$	$A_{300} = -41$; $A_{1000} = -22$ (chem. + th.)	$U_0 = -46$; $U_{300} = -47$; $U_{1000} = -50$
27	$\text{J}_2 \rightarrow 2 \text{J}$	$A_{300} = -29$; $A_{1000} = -11$ „	$U_0 = -35$; $U_{300} = -36$; $U_{1000} = -35$
28	$\text{S}_2 \rightarrow 2 \text{S}$	$A_{300} = -80$; $A_{1000} = -53$ „	$U_0 = -90$

Nr.	Vorgang	A (kcal)	U (kcal)
IV. Spaltungsreaktionen heteropolarer Verbindungen.			
a) relative, b) absolute Affinitätswerte.			
29 a	$\text{HCl} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$	$A_{293} = -22,6 \text{ (EK); } -22,5 \text{ (therm.);}$ $A_{1850} = -24,5 \text{ (therm.); } -24,4 \text{ (chemost.)}$	$U_0 = -21,9;$ $U_{290} = -22,0$ $U_z = -102$
b	$\text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{Cl}$	—	
30 a	$\text{HBr} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \overset{\circ}{\text{Br}}_2$	$A_{303} = -12,8 \text{ (EK); } -12,7 \text{ (therm.);}$ $A_{1500} = -15,7 \text{ (therm.); } -15,5 \text{ (chemost.)}$	$U_0 = -11,9;$ $U_{290} = -12,0$
b	$\text{HBr} \rightarrow \text{H} + \overset{\circ}{\text{Br}}$	—	$U_z = -80$
31 a	$\text{HJ} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \overset{\circ}{\text{J}}_2$	$A_{305} = -2,0 \text{ (EK); } -2,0 \text{ (therm.);}$ $A_{800} = -2,86 \text{ (therm.); } -2,87 \text{ (chemost.)}$	$U_0 = -1,3;$ $U_{300} = -1,4$
b	$\text{HJ} \rightarrow \text{H} + \overset{\circ}{\text{J}}$	—	$U_z = -64$

Nr.	Vorgang	A (kcal)	U (kcal)
32 a	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_{290} = -54$ (EK); -55 (therm.); $A_{2155} = -32$ (therm.); -33 (chemost.)	$U_0 = -57$; $U_{1000} = -58$ $U_z = -202$
b	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H} + \text{O}$	—	—
33 a	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{S}_2^{\circ}$	$A_{1218} = -12$ (therm.); -15 (chemost.)	$U_z = -20$
b	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2 \text{H} + \text{S}^{\circ}$	—	$U_z = -155$
34 a	$\text{NH}_3 \rightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$	$A_{1203} = -21$ (therm.); -21 (chemost.)	$U_z = -12$
b	$\text{NH}_3 \rightarrow 3 \text{H} + \text{N}$	—	$U_z = -207$ (geschätzt)
35 a	$\text{NO} \rightarrow \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_z = +21$ (therm.); $A_{1811} = +15$ (therm.); $+17$ (chemost.)	$U_z = +22$
b	$\text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}$	—	$U_z = -94$ (geschätzt)
36 a	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_z = +23$; $A_{1000} = +32$; $A_{3000} = +52$ (therm.)	$U_z = +19$
b	$\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{N} + \text{O}$	—	$U_z = -156$ (geschätzt)
37 a	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_{300} = -9$; $A_{663} = -0,8$; $A_{763} = -0,2$ (therm.); $A_{663} = -2,1$; $A_{763} = -0,9$ (chemost.)	$U_z = -14$
b	$\text{NO}_2 \rightarrow \text{N} + 2 \text{O}$	—	$U_z = -163$ (geschätzt)
38 a	$\text{SO}_2 \rightarrow \frac{1}{2} \text{S}_2^{\circ} + \text{O}_2$	—	$U_z = - > 82$
b	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{S}^{\circ} + 2 \text{O}$	—	$U_z = - > 237$
39 a	$\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_{300} = -16$; $A_{1000} = -1,5$ (therm.); $A_{1000} = -1,2$ (chemost.)	$U_z = -22$
b	$\text{SO}_3 \rightarrow \text{S}^{\circ} + 3 \text{O}$	—	$U_z = - > 314$
40 a	$\text{CO} \rightarrow \overset{\blacksquare}{\text{C}} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_{300} = -36$; $A_{1000} = -50$; $A_{2000} = -68$ (therm.)	$U_0 = -30$; $U_{1000} = -31$; $U_{2000} = -34$
b	$\text{CO} \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	—	$U_z = -180$
c	$\text{CO} \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + \text{O}$	—	$U_z = -235$
42 a	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$A_{300} = -63$; $A_{1300} = -43$ (therm.); $A_{1300} = -38$ (chemost.)	$U_0 = -68$; $U_{1300} = -67$ $U_z = -123$
b	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	—	—
43 a	$\text{CO}_2 \rightarrow \overset{\blacksquare}{\text{C}} + \text{O}_2$	$A_z = -49$; $A_{1273} = -50$ (therm.); $A_{1273} = -47$ (chemost.)	$U_z = -49$
b	$\text{CO}_2 \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + \text{O}_2$	—	$U_z = -199$
c	$\text{CO}_2 \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + 2 \text{O}$	—	$U_z = -309$
44 a	$\text{CH}_4 \rightarrow \overset{\blacksquare}{\text{C}} + 2 \text{H}_2$	$A_z = -14$; $A_{780} = +0,5$ (therm.); $A_{780} = -2,0$ (chemost.)	$U_z = -22$; $U_{780} = -23$ $U_z = -172$
b	$\text{CH}_4 \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + 2 \text{H}_2$	—	—
c	$\text{CH}_4 \rightarrow \overset{\circ}{\text{C}} + 4 \text{H}$	—	$U_z = -352$

Nr.	Vorgang	A (kcal)	U (kcal)
45 a	$C_2H_6 \rightarrow 2 \overset{\blacksquare}{C} + 3 H_2$	—	$U_z = -20$
b	$C_2H_6 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + 3 H_2$	—	$U_z = -320$
c	$C_2H_6 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + 6 H$	—	$U_z = -590$
			(geschätzt)
46 a	$C_2H_4 \rightarrow 2 \overset{\blacksquare}{C} + 2 H_2$	—	$U_z = +16$
b	$C_2H_4 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + 2 H_2$	—	$U_z = -284$
c	$C_2H_4 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + 4 H$	—	$U_z = -464$
			(geschätzt)
47 a	$C_2H_2 \rightarrow 2 \overset{\blacksquare}{C} + H_2$	—	$U_z = +56$
b	$C_2H_2 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + H_2$	—	$U_z = -244$
c	$C_2H_2 \rightarrow 2 \overset{\circ}{C} + 2 H$	—	$U_z = -334$
			(geschätzt)

Außer der Affinität chemischer Reaktionen zwischen Molekeln (z. B. $H_2 + Cl_2 = 2 HCl$) sind auch Affinitätswerte für die Bildung von Molekeln aus Einzelatomen angegeben. Wir nennen die Affinität im ersten Falle relative, im letzteren absolute Affinität. In den meisten Fällen waren zur Berechnung der absoluten Affinität gewisse willkürliche Annahmen erforderlich, auf die weiter unten eingegangen werden wird.

Die vorstehend zusammengestellten Energiewerte gelten für je ein Gramm-Formelgewicht der angegebenen Reaktionen. Für ihre Beurteilung sind folgende Überlegungen wichtig.

Die nach dem thermochemischen, chemostatischen und EK-Verfahren gemessenen Affinitätswerte gelten für den Fall, daß Φ_c (oder Φ_p) = 1 ist, sind mithin auf Grund der Beziehung

$$A = RT (\ln K_c \cdot \Phi_c) = RT (\ln K_p \cdot \Phi_p) \quad (\text{siehe Seite 1066})$$

abgeleitet, d. h. (für $\Phi_p = 1$) unter der Voraussetzung, daß der Partialdruck jedes der Teilnehmer an einer Gasreaktion konstant = 1 Atmosphäre ist. Je nachdem, ob $K_p > 1$ oder < 1 ist, wird mithin $A > 0$ oder < 0 gefunden. K_p ist dabei durch die Gleichung der Reaktionsisochore (siehe Seite 931)

$$\ln K_p - \ln K'_p = - \frac{U_p}{R} \cdot \frac{T - T'}{T \cdot T'}$$

mit der absoluten Temperatur und der Wärmetönung U_p ¹⁵¹⁸ verknüpft, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit von K_c durch die Gleichung

$$\ln K_c - \ln K'_c = - \frac{U}{R} \cdot \frac{T - T'}{T \cdot T'}$$

gegeben ist.

Die Veränderlichkeit der Affinität A mit der Temperatur beruht also einerseits auf dem Faktor T, andererseits auf der Temperaturabhängigkeit von K, die mit dem Zahlenwerte von U steigt und fällt.

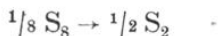
¹⁵¹⁸ U_p ist gleich der thermochemisch in der üblichen Weise (bei konstantem Volum) bestimmten Energieänderung (Wärmetönung), vermindert um die bei konstantem Druck geleistete Volumarbeit; letztere beträgt, wenn aus $m = \alpha + \beta + \gamma$ Molen Reagentien $n = \mu + \nu + \pi$ Mole Reaktionsprodukte entstehen, $(n - m)RT$. Es gilt also $U_p = U - (n - m)RT$. Für U_p wird vielfach auch die Bezeichnung Q oder Q_p gebraucht. Vgl. auch POLLITZER, l. c. (siehe Fußnote 1516), S. 12.

Im allgemeinen stimmen die nach dem thermochemischen Verfahren (NERNST'schen Theorem) berechneten A-Werte mit den direkt ermittelten recht gut überein.

Die Symbole $\blacksquare$ und $\circ$ kennzeichnen, soweit eine solche Angabe notwendig ist, auch hier wieder den festen Zustand und den Gaszustand (siehe Seite 878).

Beim Sauerstoff (Nr. 23) ist mangels genauer Bestimmungen schätzungsweise $U_z = A_z$ gesetzt worden. Für Stickstoff (Nr. 24), der dem Sauerstoff an thermischer Stabilität mindestens gleichkommen dürfte, ist provisorisch $U_z = -120$ kcal angenommen worden. Mit Hilfe dieser Zahlen ergeben sich dann auch die Bildungswärmen der aufgeführten Stickstoffoxyde. Hierbei fällt auf, daß die Vereinigung von $2N + O$ etwa dieselbe Wärmetönung liefert, wie diejenige von $N + 2O$, ein Ergebnis, das nicht unwahrscheinlich ist und somit für die Brauchbarkeit der eingeführten Annahmen spricht.

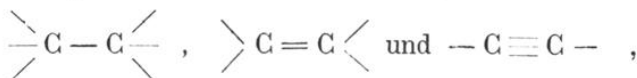
Die Bildungswärmen der Oxyde des Schwefels (Nr. 38a, b und 39b) sind als untere Grenzwerte anzusehen, weil hierbei noch die Spaltungswärme für



berücksichtigt werden müßte, eine Größe, deren Wert nicht bekannt ist.

Bei der Energetik der Kohlenstoffverbindungen (Nr. 40 bis 47) ist die Verdampfungswärme des Kohlenstoffs (als Diamant) zu 150 kcal angenommen worden, ferner wurde vorausgesetzt, daß der dabei entstehende Kohlenstoffdampf einatomig ist. Beide Annahmen sind noch unsicher; die hier angegebenen Werte haben daher nur als vorläufige Werte zu gelten.¹⁵¹⁹

Für die „Festigkeit“ einfacher und mehrfacher Kohlenstoffbindungen, also der Verkettungen



ergeben sich unter der Annahme, daß die Bindung irgendeines Wasserstoffatoms an ein Kohlenstoffatom in den Verbindungen



energetisch gleichwertig ist, und zwar überall $\frac{1}{4} U_z$ von Methan = $352/4 = 88$ kcal entspricht, nachstehende angenäherte Energiewerte:

$$\text{für die Äthanbindung } \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} \quad 592 - 6 \times 88 = 62 \text{ kcal,}$$

$$\text{für die Äthylenbindung } = C = C = \quad 464 - 4 \times 88 = 112 \text{ kcal}$$

$$\text{und für die Acetylenbindung } -C \equiv C- \quad 334 - 2 \times 88 = 158 \text{ kcal.}$$

In diesem Sinne bedürfen also die Angaben auf Seite 898 über die energetischen Beziehungen zwischen einfachen und mehrfachen Kohlenstoffbindungen einer Berichtigung. Es ist dabei vorausgesetzt, daß die Affinität (A) von der Gesamtenergieänderung (U) hier nicht wesentlich verschieden ist, oder daß doch wenigstens die Reihenfolge der A-Werte dieselbe ist wie die der U-Werte.

Diese Beziehungen bilden ein lehrreiches Beispiel dafür, daß die Ermittlung absoluter Affinitätswerte ein wesentlich klareres Bild der Energiever-

¹⁵¹⁹ Vgl. K. FAJANS, Berichte 55, 2826 (1922); A. THIEL, ebenda, S. 2844.



Abbildung 1.
Teil der Hauptserie des Natriums.
(Text Seite 1288.)

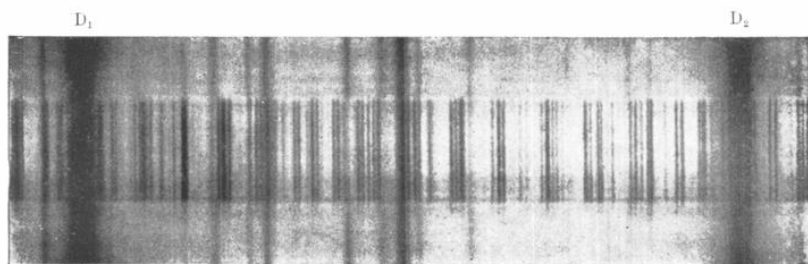


Abbildung 2.
Teil eines Bandensystems im Absorptionsspektrum des Joddampfes zwischen den
beiden D-Linien des Sonnenspektrums.
(Text Seite 1290.)

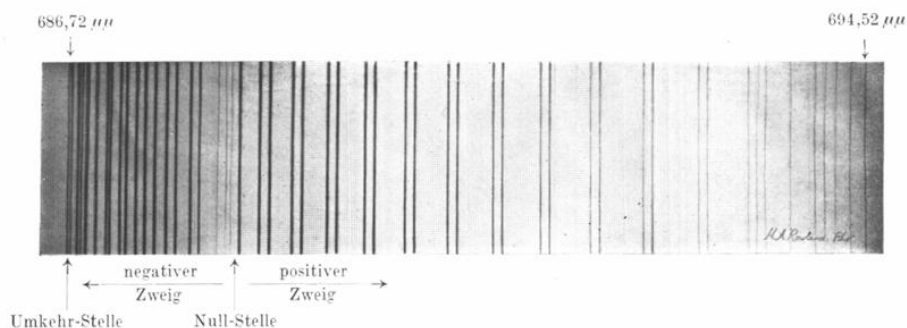
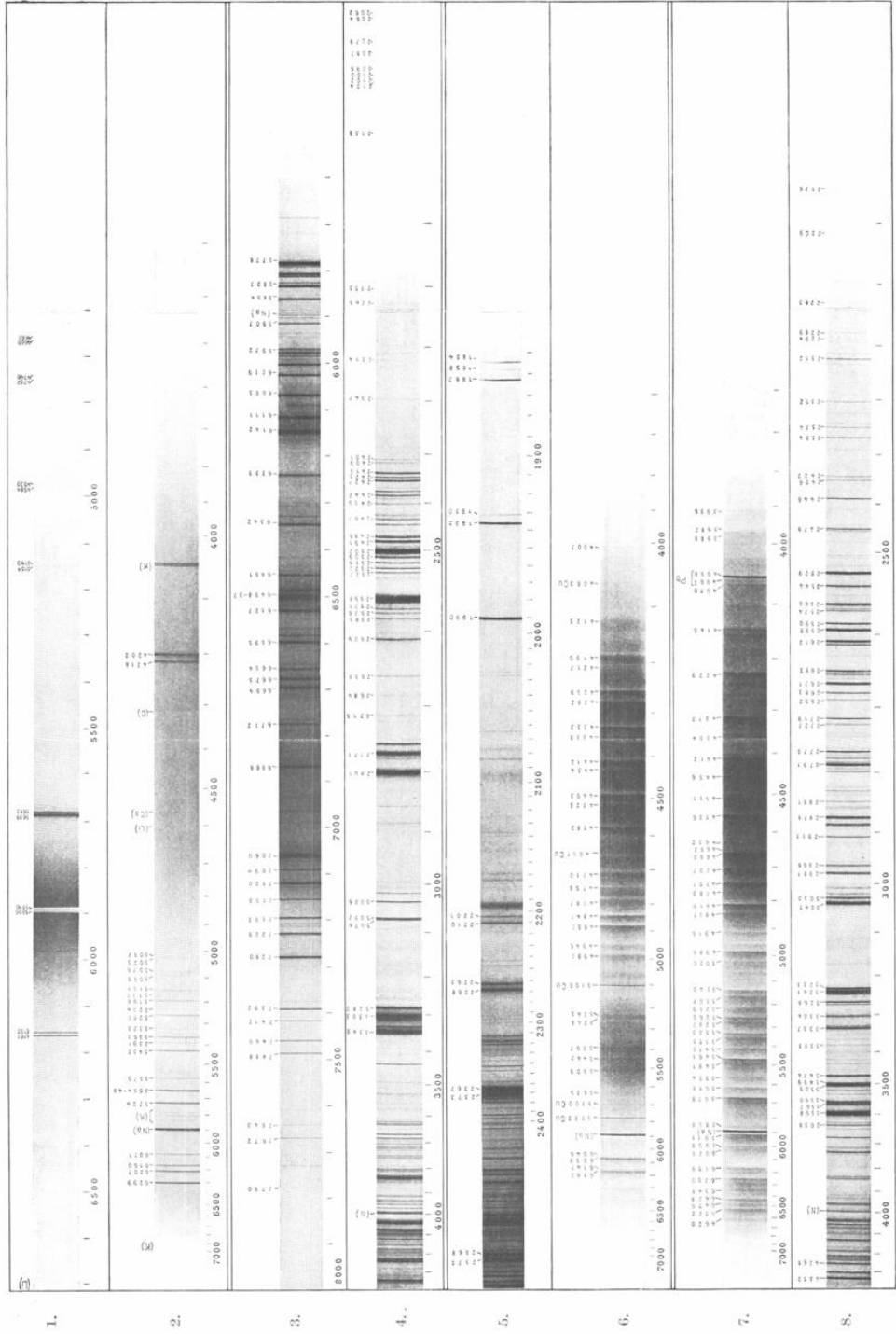
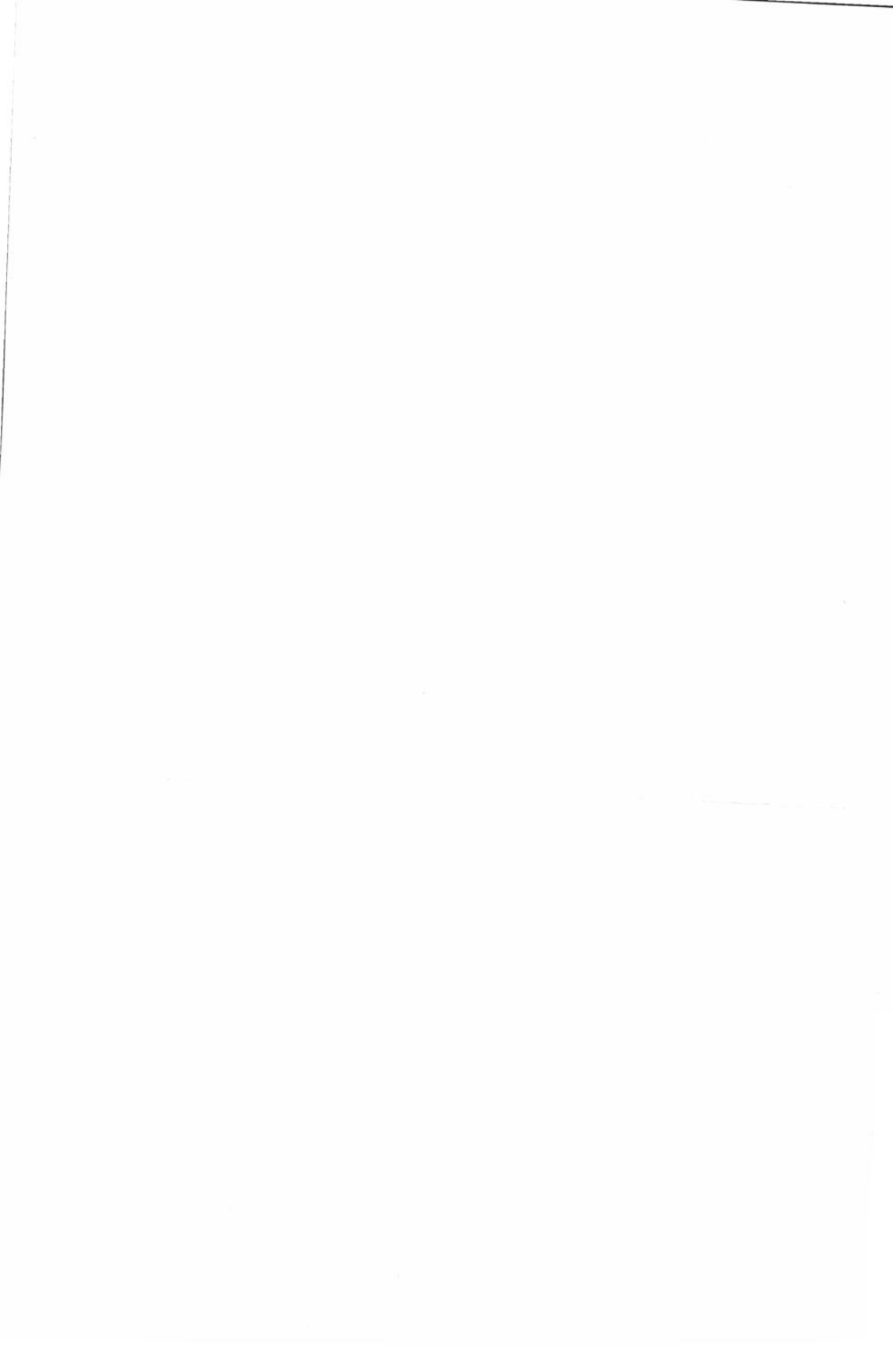


Abbildung 3.
Eine Absorptionsbande des atmosphärischen Sauerstoffs im Sonnenspektrum.
(Text Seite 1291.)







hältnisse liefert, die für den Zusammenhalt der Molekeln maßgebend sind, als die wenig übersichtlichen relativen Affinitätswerte, die bei flüchtiger Betrachtung sogar ganz verkehrte Vorstellungen von der Stabilität gewisser Atomverkettungen erwecken können. So erscheint das Stickoxyd (Nr. 35) instabil, zum freiwilligen Zerfall in Sauerstoff und Stickstoff geneigt, aber nur deswegen, weil die Bindung der Stickstoffatome im molekularen Stickstoff und der Sauerstoffatome im molekularen Sauerstoff fester ist, als die Bindung des Sauerstoffatoms an das Stickstoffatom im Stickoxyd. Dieses ist daher eine endothermische Verbindung in bezug auf die molekularen Elementargase, während seine Entstehung aus den atomaren Elementen von sehr beträchtlicher Energieabgabe begleitet, also stark exothermisch ist.
