

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1917. Heft II

Mai- bis Julisitzung

München 1917

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Über Valenztätigkeit und Lichtbrechung.

Von W. Kossel.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 5. Mai 1917.

Es ist anzunehmen¹⁾, daß in den Wasserstoffverbindungen der Elemente eines Periodenendes jedes Molekül ebensoviel Elektronen enthält wie das Edelgas, das am Periodenende steht. So haben wir in den ersten beiden Perioden:

CH ₄ mit $6 + 4 \times 1 = 10$	SiH ₄ mit $14 + 4 \times 1 = 18$
NH ₃ „ $7 + 3 \times 1 = 10$	PH ₃ „ $15 + 3 \times 1 = 18$
OH ₂ „ $8 + 2 \times 1 = 10$	und SH ₂ „ $16 + 2 \times 1 = 18$
FlH „ $9 + 1 \times 1 = 10$	ClH „ $17 + 1 \times 1 = 18$
Ne 10 = 10	Ar „ 18 + = 18

Elektronen. Da wir vermuten, daß das Valenzverhalten dieser Elemente hier überhaupt von dem Bestreben bestimmt wird, die stabilen Systeme der Edelgasatome im Molekül nachzuahmen²⁾, und da andererseits das optische Brechungsvermögen als Funktion von Zahl und Bindung der Elektronen gilt, untersuchen wir, ob die Brechungsindices dieser Verbindungen in einem gesetzmäßigen Zusammenhang stehen. Es liegen folgende Zahlen³⁾ vor:

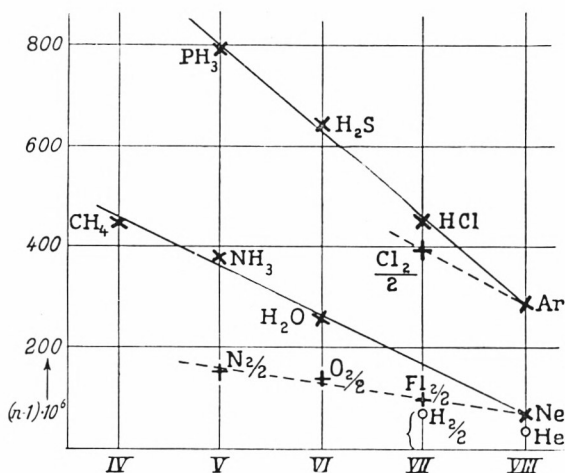
¹⁾ W. Kossel, Ann. d. Phys. 49, S. 229, 1916.

²⁾ L. c. S. 230, 238.

³⁾ Außer PH₃ sämtlich aus Loria, Die Lichtbrechung in Gasen und Dämpfen (Braunschweig, Vieweg) entnommen ($\lambda = 546 \mu\mu$) PH₃ nach Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie III, 3 (weißes Licht). Der Einfluß der Dispersion ist für diesen Vergleich völlig zu vernachlässigen.

	$(n-1) \cdot 10^6$		$(n-1) \cdot 10^6$
CH ₄	442	SiH ₄	—
NH ₃	379	PH ₃	789
OH ₂	253	SH ₂	644
FlH	—	ClH	448
Ne	67.15	Ar	282.3

die wir als Funktion der Stellung des schwereren Atoms im System (als Funktion seiner Kernladung) graphisch darstellen:



Man erkennt, daß die betrachtete Funktion einfach linear ist, daß also ein systematischer Zusammenhang besteht, der das Edelgasatom am Periodenende in die Reihe der Wasserstoffverbindungen der vorhergehenden Elemente mit aufnimmt. Die Erwartung, auf die uns die oben erwähnte Valenzauffassung führte, ist bestätigt.

Wir beschränken uns hier ganz auf das tatsächliche Material. Der allgemeine Grundgedanke, daß in diesen Molekülen Elektronenanordnungen gebildet worden sind, die denen der nahestehenden Edelgasatome ähnlich sind, wird durch das angeführte Verhalten wiederum bestärkt, — jede erschöpfende theoretische Behandlung hätte bestimmte genauere Annahmen

hinzuzufügen, wie die Elektronenanordnung beschaffen ist. (Für einen Fall rein binärer Moleküle der zum Teil mit der hier behandelten Reihe zusammenfällt, ist die naheliegendste Annahme l. c. S. 358 diskutiert und schematisch veranschaulicht.)

Wir geben lediglich noch einen Vergleich, der auf das Verhalten derselben Atome in anderer Situation schließen läßt. In der Figur sind noch die Werte (als aufrechte Kreuze) zur Anschauung gebracht, die man erhält, wenn man die Größen $(n-1)$ für die elementaren Gase¹⁾ durch die Zahl (2) der Atome im Gasmolekül teilt:

	$(n-1) \cdot 10^6$	$\left(\frac{n-1}{2}\right) \cdot 10^6$		$(n-1) \cdot 10^6$	$\left(\frac{n-1}{2}\right) \cdot 10^6$
N ₂	299.8	150			
O ₂	271	135.5			
Fl ₂	195	97.5	Cl ₂	784	392
Ne	67.15		Ar	282.3	

Sind die beiden Hälften der homöopolaren binären Moleküle gleich gebaut, so gibt diese Zahl, da $(n-1)$ nach der Theorie jedenfalls der Elektronenzahl proportional sein soll, ein Maß für die Wirkung einer solchen Hälfte, d. h. des elementaren Atoms in der Situation, die es bei der Bildung des elementaren Moleküls einnimmt.

Man erkennt am Fall der ersten Periode (H, He, Kreispunkte), daß auch hier eine einfache Abhängigkeit besteht, die ebenfalls das einzelne Edelgasatom mit einschließt.

Wir haben also auch bei den elementaren Gasen, wenn wir von dem Edelgas aus rückwärts gehen, eine systematische Modifikation von der Edelgasform aus. Diese Modifikation ist indes eine andere, als im Fall der Wasserstoffverbindungen.

¹⁾ Nach Loria, l. c.