

430. P. Pfeiffer: Ueber die Zusammensetzung der Halogenosalze.

(Kritik der Ephraim'schen Anschauungen.)

(Eingegangen am 11. Juli 1903.)

Vor Kurzem ist von Ephraim¹⁾ der Versuch gemacht worden, die beobachteten maximalen Grenztypen der Halogendoppelsalze sterisch zu deuten. Er fasst das Ergebniss seiner Studien in folgende Sätze zusammen²⁾: Die Anzahl der positiven Metallhalogenmoleküle, welche an das negative Halogenmetall heranzutreten vermag, ist um so grösser:

1. je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist;
2. je grösser das Atomgewicht des negativen Metalls ist;
3. je kleiner das Atomgewicht des Halogens ist.

Die Menge des an Metall gebundenen Wassers ist um so grösser, je kleiner das Atomgewicht des positiven Metalls ist. Der Grund für all' diese Gesetzmässigkeiten soll in der Raumerfüllung der einzelnen Atome liegen, gemessen durch deren Atomgewicht.

Da Ephraim verschiedentlich auf meine Zusammenstellung der Halogenosalze³⁾ Bezug nimmt, um seine Ansicht zu stützen, so möchte ich kurz meinen Standpunkt in dieser Frage darlegen.

Die von Ephraim behauptete Art der Abhängigkeit der Zusammensetzung des maximalen Halogenosalztypus von dem positiven Metallatom steht, wenigstens bei den Chloro-, Bromo und Jodo-Salzen, entschieden nicht in Uebereinstimmung mit den bekannt gewordenen Thatsachen. In sehr vielen Fällen findet man, dass sowohl Ammonium-, wie Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salze demselben maximalen Typus⁴⁾ entsprechen. Beispiele hierfür sind die Doppelsalze von $MgBr_2$, $ZnBr_2$, $PdBr_2$, $JrBr_3$, $AuBr_3$, $UrBr_4$, $OsBr_4$, $JrBr_4$, $PtBr_4$, $SnBr_4$, $SeBr_4$; SnJ_2 , JrJ_3 , AsJ_3 , JrJ_4 , PtJ_4 , TeJ_4 . In anderen Fällen dagegen geben gerade die Rubidium- und Cäsium-Salze den höchsten Typus, also diejenigen Alkalimetalle, welche das höchste Atomgewicht besitzen. Diese Thatsache beobachteten wir bei folgenden Salzen: $PbBr_2 \cdot 4CsBr$, $TlBr_3 \cdot 3RbBr$; $ZnJ_2 \cdot 3CsJ$, $CdJ_2 \cdot 3CsJ$, $HgJ_2 \cdot 3CsJ$. Auch Fälle, in denen der höchste Typus durch die Ammoniumsalze repräsentirt wird, sind vorhanden: $CdBr_2 \cdot 4NH_4Br$; $SbJ_3 \cdot 4NH_4J \cdot 3H_2O$ und $BiJ_3 \cdot 4NH_4J \cdot 3H_2O$. Interessant ist ferner, dass bei PbJ_2 das Cäsium- und Ammonium-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1177, 1815, 1912 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1815 [1903].

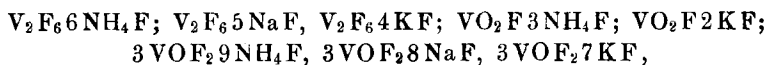
³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 191 [1902].

⁴⁾ Vielfach ist es der einzig bekannte Typus.

Salz, bei CuBr_2 und HgBr_2 das Kaliumsalz, bei ZnJ_2 das Natrium- und Kalium-Salz und bei FeBr_3 und HgJ_2 das Ammoniumsalz, im Gegensatz zu obigen Fällen den niedrigsten Gehalt an Halogenid des positiven Metalls aufweisen. Also von einer Gesetzmässigkeit, wie sie Ephraim aufstellt, kann durchaus keine Rede sein. Auf einige dieser Thatsachen hat vor Kurzem schon H. Grossmann¹⁾ in einer Kritik der Ephraim'schen Regeln aufmerksam gemacht. Ephraim behauptet nun²⁾, dass sämtliche Ausnahmen in den Fällen auftreten, in welchen die Anzahl der Halogenatome des positiven Metallhalogenids die des negativen überschreitet, und er will daher diese Salze, als einem anderen Typus angehörig (von anderer Constitution), aus der Discussion ausgeschieden wissen. Abgesehen von der Thatsache, dass auch Ausnahmen auftreten in den Fällen, in welchen die Zahl der Halogenatome des positiven Halogenids die des negativen nicht übersteigt (CuBr_2KBr und $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{CsBr}$; $\text{TlBr}_3 \cdot \text{KBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TlBr}_3 \cdot 3\text{RbBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$), ist es doch durchaus unzulässig, die Halogenosalze so willkürlich, ohne einen experimentellen Grund, in zwei wesensverschiedene Klassen zu theilen.

In seiner vorletzten Veröffentlichung³⁾ beschreibt Ephraim neu dargestellte Halogendoppelsalze des 3-werthigen Antimons und giebt gleichzeitig, S. 1818, eine tabellarische Zusammenstellung der nunmehr bekannten Antimondoppelsalztypen. In der Discussion dieser Tabelle versucht Ephraim einige von ihm selbst aufgefundene offenbare Ausnahmen seiner Regeln zu entkräften. So will er die Thatsache, dass sich SbF_3 mit 1.5-LiF, aber mit 3 NaF, 2 NH_4F und 2 KF verbindet, auf die Schwerlöslichkeit von LiF zurückführen, wodurch er aber ersichtlich seiner Theorie ein durchaus fremdes Element hinzufügt, welches sie erheblich complicirt resp. illusorisch macht.

Ueber die Stellung des Ammoniums in der Reihe der Alkalimetalle scheint Ephraim selbst nicht vollständig klar zu sein. In seiner ersten Arbeit⁴⁾ giebt er folgende Zusammenstellungen, die er als wichtiges Beweismittel für seine Theorie benutzt:



aus denen er also den Schluss zieht, dass Ammonium, entsprechend seinem Mol.-Gew. von 18, vor Na zu setzen ist, demnach höhere Verbindungstypen erzeugen wird als Natrium. Eigenartig ist nun, dass Ephraim in seiner zweiten Abhandlung⁵⁾ durch die Existenz der höchsten Salztypen $\text{SbF}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ und $\text{SbF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ zu dem

¹⁾ Diese Berichte 36, 1601 [1903].

²⁾ Diese Berichte 36, 1914 [1903].

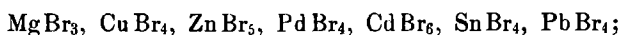
³⁾ Diese Berichte 36, 1815 [1903].

⁴⁾ Diese Berichte 36, 1178 [1903].

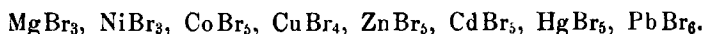
⁵⁾ Diese Berichte 36, 1819 [1903].

Schlusse kommt, dass deren Vorhandensein eher als eine Bestätigung, denn als eine Widerlegung seiner Theorie anzusehen sei, da das Ammoniumradical aus 5 Atomen bestehe, also mehr Raum einnehmen werde als Natrium. Diese verschiedenen Aussprüche widersprechen sich offenbar.

Für die unter 2 angeführten Gesetzmässigkeiten habe ich ebenfalls unter den Chloro-, Bromo- und Jodo-Salzen keine Bestätigung finden können. Ordnet man die betreffenden Halogenosalze von Metallen gleicher Werthigkeitsstufe nach der Grösse des Atomgewichts des mehrwerthigen Metalls, so sollte nach Ephraim mit wachsendem Atomgewicht die Anzahl addirter Alkalihalogenide steigen. Die folgenden, willkürlich gewählten Beispiele zeigen aber, dass das nicht der Fall ist. Z. B. haben die höchsten Doppelbromide 2-werthiger Metalle mit Bromammonium folgende Zusammensetzung (der Einfachheit halber sind die Ammoniumradicale weggelassen):



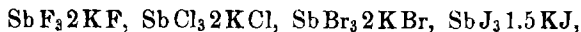
bei den Cäsiumsalsen lauten die negativen Radicale maximalen Bromgehalts folgendermaassen:



Ebenso wenig erhalten wir das gewünschte Resultat, falls wir nur die Doppelsalze von Elementen der gleichen Gruppe des periodischen Systems mit einander vergleichen. Bei den 4-werthigen Metallen erscheint die Zusammensetzung der Doppelsalze geradezu unabhängig von der Natur des Centralatoms und der des Alkalimetalls zu sein, indem in den allermeisten Fällen der Salztypus $[\overset{\text{IV}}{\text{M}} \overset{\text{I}}{\text{X}}_5] \overset{\text{I}}{\text{M}}_2$ auftritt ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$).

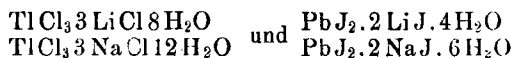
In betreff des Punktes 3 ergibt sich aus meinen tabellarischen Zusammenstellungen Folgendes: Die maximalen Formen der Bromosalze stimmen durchweg überein mit denen der Chlorosalze. Unter zahlreichen Salzen habe ich nur sehr wenige finden können, bei denen das maximale Bromosalz einen tieferen Typus repräsentirt als das Chlorosalz, z. B. $\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{FeBr}_3 \cdot 2 \text{CsBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dagegen finden wir, dass in nicht ganz der Hälfte aller Fälle die Jodosalze in ihren höchsten Formen nach einem niedrigeren Typus zusammengesetzt sind als die Chloro- und Bromo-Salze. Hierin wird man aber wohl schwerlich sterische Verhältnisse vermuthen wollen, da dann ja auch zwischen Chloro- und Bromo-Salzen ein Abfall in der Zusammensetzung zu erwarten wäre und der zwischen Bromo- und Jodo-Salzen viel regelmässiger stattfinden müsste, falls sterische Ursachen die wesentlich maassgebenden wären. Daher kann ich auch nicht

finden, dass die von Ephraim¹⁾ in seiner vorletzten Arbeit angegebene Doppelsalzreihe:



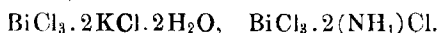
wie er glaubt, eine Bestätigung seiner Theorie darstellt, da ja Fluoro-, Chloro- und Bromo-Salz gleich zusammengesetzt sind.

An die Zusammensetzung der Hydrate von Doppelsalzen sterische Betrachtungen zu knüpfen, scheint mir noch durchaus verfrüht, da wir nur in den seltensten Fällen bisher mit Sicherheit die Bindungsart des Wassers bestimmen können. Die von Ephraim angegebene Regel (s. oben) stellt eine Erweiterung der von Werner²⁾ zuerst aufgestellten und vom Verfasser³⁾ an zahlreichen Beispielen erläuterten Gesetzmässigkeit dar, dass H-, Li- und Na-Salze nie einen kleineren, meist aber einen höheren Wassergehalt aufweisen als die analogen K-, Rb- und Cs Salze. Die Alkalisalze lassen sich hiernach in betreff ihres Wassergehaltes in zwei Gruppen eintheilen, während Ephraim die directe Reihenfolge H, Li, Na, K, Rb, Cs annimmt. Doch stehen mit dieser Ansicht die Salze



nicht in Einklang.

Ammoniumsalze sollen nach Ephraim in betreff ihres Wassergehalts zwischen Na- und K-Salzen stehen, indem eben NH_4 trotz des niedrigeren Molekulargewichts als Atomcomplex einen grösseren Raum einnehmen soll als Natrium⁴⁾. Aber auch hier sind Beispiele vorhanden, in denen Ammoniumsalze weniger Wasser besitzen als die analogen Kaliumsalze, z. B.



Schliesslich möchte ich noch auf Folgendes aufmerksam machen. Seite 1815 seiner Abhandlung behauptet Ephraim: Mit der Menge der Halogenatome, welche direct an das negative Metall gebunden ist, wächst in vielen Fällen auch die Anzahl der Moleküle des positiven Halogenmetalls, welche in das Doppelsalz eintreten können, und je grösser diese Zahl ist, je leichter werden sterische Hinderungen eintreten. Daher sollen sich die Halogenosalze höherwerthiger Metalle besser zu sterischen Studien eignen als die von Metallen geringerer Werthigkeit. Diese Behauptung wird aber durch die Erfahrung durchaus nicht bestätigt. Wie aus meiner Abhandlung⁵⁾ hervorgeht,

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1818 [1903].

²⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **19**, 175 [1899].

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **31**, 206 [1902].

⁴⁾ S. auch was oben über die Stellung des Ammoniums gesagt ist.

⁵⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. **31**, 192 [1902].

addiren die Halogenide, MX_4 ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$), fast nie mehr als zwei Moleküle XM , während wir bei denen mit 3-werthigem Metall sehr häufig dem Typus $\text{MX}_3 \cdot 3\text{XM}$ begegnen, und auch bei 2-werthigen Metallen die Salzform $\text{MX}_2 + 4\text{XM}$ öfters beobachtet worden ist.

Grossmann¹⁾ hatte Ephraim gegenüber mit Recht betont, dass die Cyandoppelsalze vielfach nicht in dessen System passen. Letztere sind aber nach Ephraim, sterisch wenigstens, nicht direct mit den Halogeniden zu vergleichen, da CN aus zwei Atomen besteht und dadurch der Factor, welcher die Zusammensetzung der Doppelsalze regelt, um einen recht complicirten erhöht wird. Trotzdem sind aber die Doppelcyanide im Allgemeinen viel regelmässiger und gleichförmiger zusammengesetzt als die Halogenosalze. Auch liesse sich derselbe Grund gegen die Analogie von Alkali- und Ammonium-Salzen geltend machen.

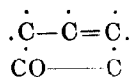
Aus alledem geht meines Erachtens zur Genüge hervor, dass sterischen Verhältnissen im Sinne Ephraim's für die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze keine maassgebende Rolle zukommt, und dass die spezifische Natur der einzelnen Elemente die Zusammensetzung der Doppelsalze in weitgehendem Maasse beeinflusst.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, im Juli 1903.

431. E. Erlenmeyer jun.: Ueber labile und stabile Crotonlactone.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

Durch die umfangreichen Untersuchungen von Thiele²⁾ ist gezeigt, dass die γ -Ketonsäuren durch Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure in β, γ -ungesättigte Lactone mit der Gruppe:



verwandelt werden, welche, wenn stabil, auch beim Erhitzen mit Acetanhydrid bestehen bleiben. Bei einer Reihe von Fällen sind aber die zuerst entstehenden Lactone labil und werden beim Erhitzen mit Acetanhydrid in isomere, stabile Crotonlactone verwandelt, welche nach den genannten Untersuchungen α, β -ungesättigt sind. In Ueber-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1603 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899]; ebenda 319, 144 [1901].