

590. A. Werner: Zur Theorie der Basen.

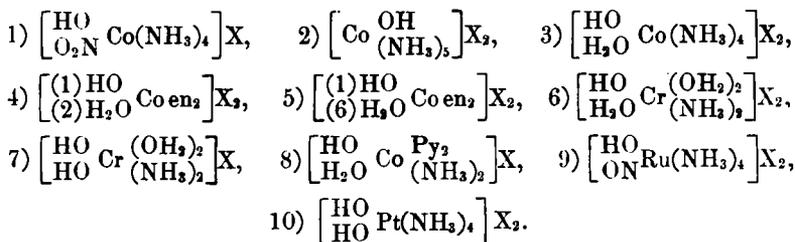
(Eingegangen am 2. Oktober 1907.)

In einer Anzahl von Experimentaluntersuchungen habe ich zehn verschiedene Metallammoniakreihen kennen gelehrt, die konstitutionell durch direkt an Metall gebundene Hydroxylgruppen charakterisiert sind. Bei der Untersuchung dieser Hydroxoverbindungen sind Tatsachen festgestellt worden, die geeignet erscheinen, eine präzisere Fassung einiger chemischer Grundbegriffe anzubahnen. Diese Grundbegriffe sind diejenigen der Basen und Säuren, der Hydrolyse und der elektrolytischen Dissoziation. Inwiefern die an den Hydroxometallammoniaksalzen gemachten Beobachtungen für die Umschreibung des Basenbegriffes von Wichtigkeit erscheinen, soll im folgenden dargelegt werden, wobei zunächst an den Hydroxometallammoniak die leitenden Gesichtspunkte entwickelt werden sollen.

I. Die Hydroxometallammoniaksalze.

a) Übersicht über die dargestellten Hydroxometallammoniakreihen.

Folgende Zusammenstellung der dargestellten Hydroxometallammoniakreihen und ihres Verhaltens diene zunächst zur Orientierung über die experimentellen Grundlagen. Nachstehende Verbindungsreihen sind dargestellt worden:



a) Verhalten gegen Silbernitrat. Nur die Salze der ersten Reihe haben die Fähigkeit, aus Silbernitratlösung Silberoxyd abzuscheiden.

b) Verhalten gegen Lackmus. Gegen Lackmus reagieren die Salze der acht ersten Verbindungsreihen alkalisch, die der ersten Reihe sehr stark, die der letzten sehr schwach. Die Salze der Verbindungsreihen 9—10 sind gegen Lackmus neutral.

c) Verhalten gegen Ammoniumsalze. Die Salze der Verbindungsreihen 1—3 setzen schon in der Kälte aus Ammoniumsalzen Ammoniak in Freiheit und gehen dabei in Aquosalze über; die Salze der anderen Reihen haben diese Eigenschaft nicht.

d) Verhalten gegen Kohlendioxyd. Die Salze der Verbindungsreihen 1—5 absorbieren Kohlendioxyd und gehen dabei in Carbonatosalze über; am ausgeprägtesten zeigt sich diese Fähigkeit bei den Verbindungen der ersten Reihe. Die Salze der Reihen 6—10 nehmen kein Kohlendioxyd auf.

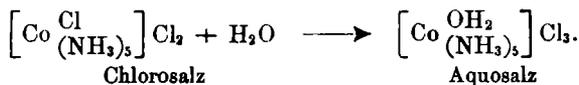
e) Verhalten gegen Essigsäure. Die Salze der Reihen 1—8 sind in Essigsäure leichter löslich als in Wasser und bilden dabei Aquosalze. Aus den Lösungen von 1, 2 und 3 scheiden Metallsalze Aquosalze aus, aus denjenigen von 4—8 dagegen Hydroxosalze. Die Salze von 9 und 10 bilden mit Essigsäure keine Aquosalze und sind deshalb in Essigsäure nicht löslicher als in Wasser.

f) Verhalten gegen Mineralsäuren. Sämtliche Reihen bilden mit Mineralsäuren, z. B. mit Salzsäure, Aquosalze. Am schwächsten ausgeprägt ist diese Fähigkeit beim letzten Glied, welches trotz der vorhandenen zwei Hydroxylgruppen nur ein Molekül Salzsäure aufnimmt. Aus den salzsauren Lösungen der Reihen 1—8 werden durch Metallsalze in der Regel Aquosalze ausgefällt, durch bestimmte Reagenzien kann man bei den Gliedern 4—8 aber auch Hydroxosalze ausfällen. Bei den Salzen der Reihen 9 und 10 werden auch aus mineralisauren Lösungen stets Hydroxosalze ausgefällt.

Aus dieser Zusammenstellung ist zunächst ersichtlich, daß der Charakter der Hydroxoverbindungen in wäßriger Lösung große Unterschiede zeigt, denn derselbe weist alle möglichen Übergangsstufen von den stark basischen Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalzen bis zu den vollkommen neutralen Dihydroxo-tetrammin-platinsalzen auf.

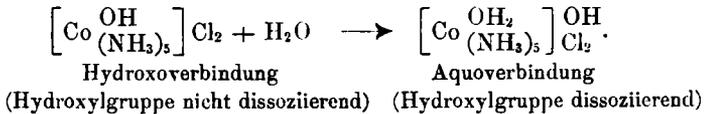
b) Über den Zustand der Hydroxo-metallammoniakverbindungen in wäßrigen Lösungen.

Aus der Untersuchung der Metallammoniaksalze hat sich ergeben, daß bei der elektrolytischen Dissoziation salzartiger Verbindungen einer der Hauptfaktoren der dissoziierenden Kraft des Lösungsmittels, z. B. des Wassers, auf dessen Fähigkeit beruht, sich mit den positiven Salzkomponenten unter Bildung von Molekülverbindungen (Einlagerungsverbindungen) zu vereinigen. Es hat sich nämlich in zahlreichen Fällen nachweisen lassen, daß die Säurereste in den anhydrischen Formen der Verbindungen nichtionogen, in den hydratisierten dagegen ionogen gebunden sind. Die Bildung von Hydraten ist somit als erster Vorgang bei der elektrolytischen Dissoziation von Salzen in wäßriger Lösung zu betrachten:



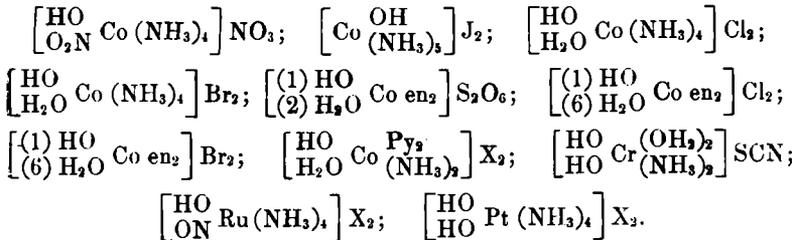
(ein Chloratom nicht dissoziierend) (sämtliche Chloratome dissoziierend)

Eines der wesentlichsten Resultate meiner Untersuchungen über die Hydroxo-metallammoniakverbindungen, deren eigenartiger Charakter zuerst von P. Pfeiffer ¹⁾ erkannt worden ist, besteht nun in dem Nachweis, daß sich diese Verbindungen genau so verhalten wie Salze, d. h. daß die direkt an Metall gebundenen Hydroxylgruppen nicht direkt ionisierbar sind, und daß der elektrolytisch dissoziierte Anteil der Hydroxoverbindungen in wäßriger Lösung als Hydroxyd der zugehörigen Aquoverbindungen vorhanden ist:

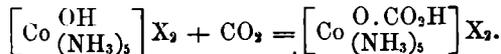


Diese Auffassung möge im folgenden experimentell begründet werden.

Daß die Hydroxoverbindungen in den wäßrigen Lösungen zum Teil als solche enthalten sind, ergibt sich ohne weiteres daraus, daß man dieselben aus den Lösungen durch Zusatz von Metallsalzen ausfällen kann. Um jeglichen Zweifel hierüber auszuschließen, seien im folgenden einige Fälle angeführt, in denen wasserfreie Hydroxosalze ausgefällt werden:



Auch das Verhalten der mit Kohlendioxyd reagierenden Hydroxoverbindungen spricht für das Vorhandensein von unveränderten Hydroxosalzen in den Lösungen, denn es entstehen dabei Carbonatosalze, die als direkte Additionsprodukte von Kohlendioxyd an die Hydroxylgruppe der Hydroxoverbindungen zu betrachten sind:

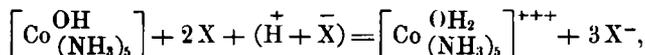


In den Lösungen sämtlicher Hydroxosalze, also auch in denjenigen der am stärksten basisch reagierenden Hydroxo-nitro-tetrammin-kobaltisalze, müssen somit unveränderte Hydroxoverbindungen enthalten sein.

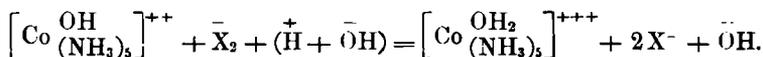
Daß aber in den Lösungen gleichzeitig auch Aquoverbindungen vorhanden sein müssen, ergibt sich aus folgendem. Sämtliche Hydroxo-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1864 [1906].

salze zeigen die Fähigkeit, durch Addition von Säuren in Aquosalze überzugehen; z. B.



und die Menge der gebildeten Aquosalze ist abhängig von der Stärke der Säuren, also der Konzentration der Wasserstoffionen. Da nun im Wasser ein gewisser Betrag von Wasserstoffionen enthalten ist, so ergibt sich ohne weiteres, daß diese zur Bildung von Aquobasen führen müssen:



Es bleibt endlich noch die Frage zu erledigen, ob in den Lösungen nicht auch ein gewisser Betrag der Hydroxoverbindungen in elektrolytisch dissoziiertem, aber nicht hydratisiertem Zustande vorhanden ist. Darauf ist zu antworten, daß bis jetzt keine Beobachtung vorliegt, die für eine solche Annahme sprechen würde. Gegen dieselbe spricht aber im besonderen, daß sich durch Einwirkung von Säuren auf die gelösten Hydroxoverbindungen primär niemals die anhydriischen Formen der Salze bilden, die aus solchen dissoziierten Hydroxoverbindungen entstehen müßten, sondern stets die Aquosalze.

Wir kommen somit zum Schluß, daß in den wäßrigen Lösungen der Hydroxosalze nur zwei Verbindungstypen enthalten sind, nämlich die Hydroxoverbindungen als solche und ihre Hydratationsprodukte, die Aquobasen, und daß sich von diesen beiden Verbindungstypen nur die Aquoverbindungen als wirkliche Basen verhalten, d. h. als Verbindungen, die Hydroxylionen dissoziieren. Die Hydroxoverbindungen stehen zu den Aquoverbindungen in derselben Beziehung, wie das Ammoniak zum Ammoniumhydroxyd, oder wie die Säureanhydride zu den Säuren. Sie sind also eigentlich Basenanhydride. Wir wollen für dieselben, um Verwechslungen zu vermeiden, die Bezeichnung Anhydrobasen einführen und ihre Hydratationsprodukte als Aquobasen bezeichnen.

II. Verallgemeinerung der für die Hydroxo-metallammoniakverbindungen abgeleiteten Gesichtspunkte.

a) Übertragung auf die Metallhydroxyde.

Die Hydroxo-metallammoniakverbindungen sind Einzelfälle aus der großen Gruppe der Metallhydroxyde und unterscheiden sich von den meisten anderen Metallhydroxyden nur dadurch, daß sie in Folge ihrer eigenartigen Konstitution (Besetzung einer größeren Anzahl von Koordinationsstellen der Metallatome durch Ammoniak- oder Aminmoleküle, die sich an den chemischen Umsetzungen nicht beteiligen)

für die experimentelle Untersuchung besser geeignet sind. Ein prinzipieller Unterschied im Verhalten von ammoniakhaltigen und ammoniakfreien Metallhydroxyden erscheint aber ausgeschlossen. Somit erscheint es möglich, durch Verwertung der aus der Untersuchung der ammoniakhaltigen Metallhydroxyde gewonnenen Gesichtspunkte zu einer allgemeinen Theorie des Verhaltens der Metallhydroxyde zu gelangen.

Die Metallhydroxyde werden gewöhnlich als Basen bezeichnet, und unter Basen versteht man Hydroxylverbindungen, die in wäßriger Lösung elektrolytisch in ein positives Ion und Hydroxylionen dissoziieren. Hierbei stellt man sich vor, daß die Hydroxylionen in den Lösungen der Hydroxylverbindungen durch Loslösung der Hydroxylgruppen von ihrer ursprünglichen Haftstelle entstehen. Diese Vorstellung, nach der sich die in den Verbindungen durch starke Affinitätskräfte verbundenen positiven Radikale und Hydroxyde von einander trennen, ist es, die sich auf Grund der Beobachtungen an den Hydroxo-metallammoniak-salzen als unrichtig herausgestellt hat. Die Metallhydroxyde als solche, also z. B. Eisenhydroxyd, Magnesiumhydroxyd, Calciumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, usw., sind keine direkt dissoziierenden Verbindungen, sondern sie sind Anhydrobasen, aus denen die wirklichen Basen (Aquobasen) erst durch Addition von Wasser entstehen. Wir haben deshalb nicht nur bei den Hydroxo-metallammoniak, sondern allgemein bei den Metallhydroxyden zwei Verbindungstypen zu unterscheiden: a) Metallhydroxyde als solche, welche Anhydrobasen sind, und b) Aquo-metallhydroxyde, welche elektrolytisch dissoziierende, wirkliche Basen sind.

Eine Einteilung der Metallhydroxyde in zwei Klassen, wie sie P. Pfeiffer¹⁾ vorgeschlagen hat, und nach der die einen Metallhydroxyde durch Substitution von Hydroxylgruppen durch Säurereste, die andern durch Addition der Säuren an die Hydroxyle in Salze übergehen sollen, entspricht deshalb dem heutigen Stande unserer Kenntnisse nicht mehr.

b) Allgemeine Definition des Basenbegriffes.

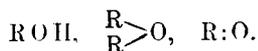
Nach den vorhergehenden Entwicklungen stehen die Metallhydroxyde zu den wirklichen Basen in derselben Beziehung wie Ammoniak zu Ammoniumhydroxyd, wie Phosphorwasserstoff zu Phosphoniumhydroxyd, usw. Metallhydroxyde, Ammoniak, Phosphorwasserstoff sind Anhydrobasen, dagegen sind Aquometallhydroxyde, Ammoniumhydroxyd, Phosphoniumhydroxyd usw. Aquobasen oder wirkliche Basen. Auf Grund dieser Beziehungen erhalten wir für die Begriffe, welche das

¹⁾ Diese Berichte 39, 1872 [1906].

Wesen der Basen umschreiben, folgende Definitionen. 1. Man hat zu unterscheiden zwischen Anhydrobasen und Aquobasen. 2. Jede Verbindung, die sich mit Wasser zu einem in wäßriger Lösung in ein komplexes positives Ion und Hydroxylionen dissoziierenden Hydrat verbindet, ist eine Anhydrobase. 3. Als Aquobasen, oder auch kurzweg als Basen, sind alle Wasseradditionsverbindungen zu bezeichnen, die in wäßriger Lösung Hydroxylionen abdissoziieren.

c) Einteilung der Anhydrobasen.

Je nach dem Element, welches das Wasserstoffatom des sich addierenden Wassermoleküls kettet, wird man verschiedene Untergruppen von Anhydrobasen unterscheiden können. Als solche sind zu nennen: Sauerstoff-, Stickstoff-, Phosphoranhydrobasen usw. Zu den Sauerstoff-anhydrobasen gehört die ganze Gruppe der Metallhydroxyde. Ferner sind zu denselben sämtliche organische sauerstoffhaltige Verbindungen, welche Oxoniumsalze bilden, zu rechnen. In diese sauerstoffhaltige Verbindungen kann der Sauerstoff hydroxyl-, äther- oder ketonartig gebunden sein.



Ersetzen wir in diesen Formeln R durch Me, so erhalten wir die gewöhnlichen Typen der Metallsauerstoffverbindungen:



Dem ersten Typus entsprechen die Metallhydroxyde, welche sich, wie wir gesehen haben, allgemein als Sauerstoff-anhydrobasen verhalten. Aber auch die beiden anderen Verbindungstypen werden in bestimmten Fällen als Sauerstoff-anhydrobasen wirken können. Die zugehörigen Aquobasen werden folgendermaßen zu formulieren sein:



Als Sauerstoff-anhydrobasen sind ebenfalls aufzufassen: die quaternären Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumbasen, ferner die Sulfonium-, Jodonium- und tertiären Oxoniumbasen, die sich alle den Metallhydroxyden an die Seite stellen:

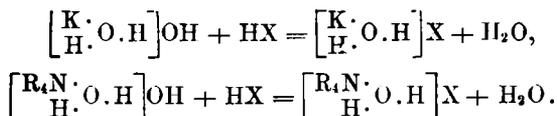


Zu den Stickstoff-anhydrobasen gehören Ammoniak, Amine, gewisse Metallamide usw.; zu den Phosphor-anhydrobasen der Phosphorwasserstoff, die Phosphine usw. Noch sei hinzugefügt, daß die verschiedensten anderen Elemente in ihren Verbindungen anhydrobasische Funktionen werden aufweisen können.

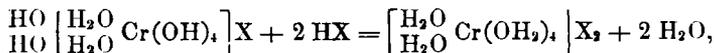
III. Über das Verhalten der Aquo-metallhydroxyde bei der Salzbildung.

a) Über die Bildung von Anhydrosalzen aus Aquobasen.

Nach der im obigen entwickelten Theorie der Basen wäre zu erwarten, daß die Metallhydroxydbasen und analoge Verbindungen bei der Absättigung durch Säuren stets Aquosalze bilden würden:



Während nun die meisten Hydroxo-metallammoniakete in der Tat Aquosalze bilden, und ein gleiches Verhalten auch bei gewissen ammoniakfreien Hydroxoverbindungen nachgewiesen werden kann, z. B.



so muß doch bemerkt werden, daß bei der Absättigung von Metallhydroxyden mit Säuren häufig auch wasserfreie Salze erhalten werden. Es besteht somit ein Widerspruch zwischen dem nach der Theorie zu erwartenden und dem wirklichen Verhalten dieser Verbindungen. Daß dieser Widerspruch jedoch nur scheinbar ist, läßt sich in sehr einfacher Weise zeigen, und zwar auch wieder auf Grund von Beobachtungen an gewissen Metallammoniaksalzen.

In Bezug auf Beständigkeit und Existenz von Aquosalzen hat sich folgendes herausgestellt. Sämtliche, in unserer Zusammenstellung aufgenommenen Hydroxoreihen liefern, sofern sie die Fähigkeit zur Bildung von Aquobasen besitzen, Aquosalze, die in festem Zustande dargestellt worden sind. Es läßt sich aber eine gesetzmäßige Abstufung in der Beständigkeit dieser Aquosalze feststellen, was an den Aquochloriden dargelegt werden soll.

Am wenigsten Neigung, in das Anhydrosalz, also die zugehörige Chloroverbindung, überzugehen, zeigt das Aquo-nitroso-tetrammin-ruthenechlorid, bei dem diese Umwandlung nur durch längeres Kochen mit Salzsäure zu erreichen ist. Eine fast ebenso große Beständigkeit zeigt das Diaquo-dipyridin-diammin-kobaltchlorid. Die Aquochloride der in unserer Zusammenstellung unter 4—7 aufgeführten Hydroxoreihe gehen dagegen schon bei längerer Einwirkung von kalter Salzsäure in die Chloroverbindungen über, und das Aquo-pentammin-kobaltchlorid und das Diaquo-tetrammin-kobaltchlorid sogar schon beim Stehen in konzentrierter wäßriger Lösung.

Immerhin sind alle diese Aquochloride noch so beständig, daß sie durch Salzsäure aus den wäßrigen Lösungen unverändert ausgefällt werden können.

Ganz anders liegen jedoch die Verhältnisse in der Aquoreihe, die sich von den stark basischen Hydroxo-nitro-tetramminsalzen ableitet. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Salzsäure, ja sogar durch Chlorkalium, sofort Anhydrosalz abgeschieden, sodaß das Aquochlorid, $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right] \text{Cl}_2$, auf diesem Wege überhaupt nicht dargestellt werden kann. Ferner geht das auf anderem Wege gewonnene Aquochlorid beim Aufbewahren in kurzer Zeit in das Anhydrosalz über. Das Wasser im Nitro-aquo-tetrammin-kobaltiradikal, $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_4 \right]$, ist somit so labil gebunden, daß die Existenz des Aquochlorids nur noch unter ganz besonderen Bedingungen nachgewiesen werden kann. Und im folgenden, nun zu besprechenden Fall war es überhaupt nicht möglich, das Aquochlorid zu fassen. Das Chloro-dinitro-triammin-kobalt, $\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ (\text{O}_2\text{N})_2 \end{array} \text{Co}(\text{NH}_3)_3 \right]$, ist eine intensiv rote Verbindung, welche sich in Wasser langsam, aber sehr reichlich mit gelber Farbe und unter Bildung der Aquoverbindung auflöst. Aus dieser Lösung erhält man auf Zusatz von Chlorkalium stets nur die wasserfreie Verbindung.

Ich habe nun durch Behandeln des Chlorids mit Silberoxyd eine Lösung der zugehörigen Base dargestellt und dabei konstatiert, daß diese ebenfalls so stark ist, daß sie aus Silbernitratlösung sofort Silberoxyd ausscheidet. Diese Tatsachen zeigen zur Evidenz, daß die Unbeständigkeit von Aquosalzen in freiem Zustande in keiner Weise mit der Annahme von Aquobasen und Aquosalzen in Lösungen im Widerspruch steht, und sie lassen erkennen, daß eine Beziehung zwischen der Stärke der Base und der Beständigkeit der Aquosalzformen in dem Sinne besteht, daß diese Beständigkeit mit der Stärke der Basen abnimmt. Infolgedessen ist die Erscheinung, daß die stärksten Metallhydroxydbasen, nämlich diejenigen der Alkalimetalle, vorzugsweise wasserfreie Salze liefern, in der Weise zu erklären, daß die primär gebildeten Aquosalze unbeständig sind.

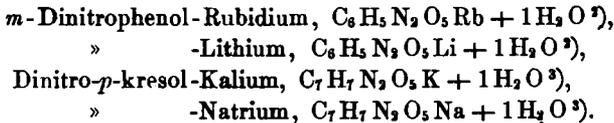
b) Über den Einfluß der Natur der Säuren und Basen auf die Beständigkeit und die Existenz der Aquosalze.

Die größere oder geringere Beständigkeit der Aquosalzformen muß einerseits von der Bindefestigkeit des Wassers, andererseits von dem Bestreben des Säurerestes, in die anhydrische Bindung überzugehen, abhängen. Da dieses Bestreben zur Natur der Basen- und Säureradikale in Beziehung stehen muß, so ist zu erwarten, daß die Beständigkeit der Aquosalze mit der Natur der Säuren und Basen wechseln wird. Daß dies in der Tat der Fall ist, soll im folgenden dargelegt werden.

1. Einfluß der Natur der Säure.

Daß die Natur der Säurereste von Einfluß auf die Beständigkeit der Aquosalze ist, kann in der Metallammoniakchemie durch sehr viele Beispiele belegt werden. Es mögen deshalb nur zwei Fälle hervorgehoben werden. 1. Vergleichen wir folgende Salze der Aquo-pentammin-kobaltreihe: $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_3$, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{Br}_3$, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{NO})_3$, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] (\text{SO}_4)_3$, $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OH}_2 \\ (\text{NH}_3)_5 \end{smallmatrix} \right] \text{J}_3$, so zeigt sich, daß die beiden ersten Salze leicht, die beiden folgenden nur schwierig und das letzte überhaupt nicht in die Anhydroformen (Acidosalze) überzuführen sind. 2. Nitrat und Sulfat der Aquo-nitro-tetrammin-kobaltreihe sind im Gegensatz zum Chlorid und Bromid, welche schon durch Aussalzen aus wäßrigen Lösungen in die Anhydroformen übergehen, vollkommen beständig.

Daß sich derselbe Einfluß des Säurerestes auch bei ammoniakfreien Verbindungen wiederfindet, ist ebenfalls leicht nachzuweisen. Während die Silbersalze gewöhnlich wasserfrei sind, enthält Nitroformsilber stets ein Molekül Wasser¹⁾. Ferner können die Alkalisalze der Nitrophenole häufig in den wasserhaltigen Formen erhalten werden, wie folgende Beispiele zeigen:



Beim 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitrophenol krystallisieren das Lithium und das Thallosalz mit einem Molekül Wasser, während die entsprechenden Salze vom zweiwertigen Baryum und Calcium zwei Moleküle Wasser enthalten⁴⁾.

Soweit bis jetzt Anhaltspunkte vorliegen, scheint überhaupt eine Abhängigkeit zwischen der Beständigkeit der Aquosalzformen und der Stärke der Säuren in dem Sinne zu bestehen, daß die Aquosalze um so unbeständiger sind, je stärker die Säure ist.

2. Einfluß der Natur der Base.

Der Einfluß der Natur des basenbildenden Radikals auf die Beständigkeit der Aquosalze läßt sich daran erkennen, daß in gewissen Fällen auch bei starken Basen die zugehörigen Aquohalogenide beständig sind, wofür die Triäthylendiamin-kobaltisalze ein recht instruktives Bei-

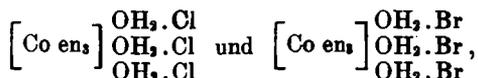
¹⁾ Diese Berichte 39, 2478 [1906].

²⁾ Diese Berichte 40, 347 [1907].

³⁾ Diese Berichte 40, 350 [1907].

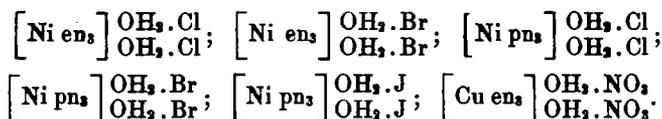
⁴⁾ Diese Berichte 40, 346 [1907].

spiel liefern. Die Triäthylendiaminsalze reagieren neutral, und aus einer mit Silbernitrat versetzten Lösung derselben scheidet sich auf Zusatz eines Tropfens Kaliumhydroxyd sofort Silberoxyd aus. Die Triäthylendiamin-kobaltbase muß somit eine sehr starke Base sein. Trotzdem kann man sowohl vom Chlorid als auch vom Bromid die Trihydrate:



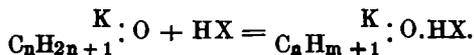
isolieren.

In voller Harmonie mit der konstitutionellen Auffassung dieser Trihydrate steht die Tatsache, daß bei den Salzen der entsprechenden Triäthylendiaminnickel-, Tripropylendiaminnickel- und Triäthylendiaminkupferbasen sehr häufig Hydrate mit 2 Molekülen Wasser auftreten¹⁾:



c) Über Alkoholatsalze.

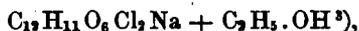
Noch auf eine Folgerung, die sich aus unserer Theorie der Basen ergibt, sei kurz hingewiesen. Wenn wir an Stelle von Metallhydroxyden zur Salzbildung Metallverbindungen verwenden, in denen der Hydroxylwasserstoff durch andere Radikale ersetzt ist, wie z. B. durch Alkyle in den Alkoholaten, so sind alkoholhaltige Salze zu erwarten:



In der Tat beobachtet man, daß bei der Salzbildung in alkoholischen Lösungen sehr häufig solche alkoholhaltigen Salze entstehen. Nur einige Beispiele, die den Arbeiten von A. Hantzsch aus den letzten Jahren entnommen sind, mögen im folgenden zusammengestellt werden:

p-Oxybenzophenon-kalium, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}^2)$,

Dichlor-hydrochinon-dicarbonsäureester-mononatriumsalz,



2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol-kalium, $\text{C}_6\text{Br}_3\text{O}_5\text{N}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}^4)$
(in zwei Isomeren),

¹⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. 21, 204 [1899].

²⁾ Diese Berichte 39, 3094 [1906]. ³⁾ Diese Berichte 39, 3102 [1906].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 342 [1907].

2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol-caesium, $C_6Br_3O_5C_2Cs + C_2H_5.OH^1)$
(in zwei Isomeren),

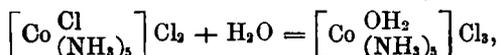
2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-phenol-natrium,
 $C_6Br_3O_5N_2Na + C_2H_5.OH^2)$,

3.5-Dinitro-phenol-kalium, $C_6H_3N_2O_5K + C_2H_5.OH^3)$,

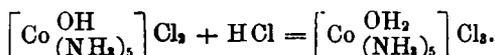
3.5-Dinitro-phenol-natrium, $C_6H_3N_2O_5Na + C_2H_5.OH^4)$.

IV. Über die genetischen Beziehungen zwischen Anhydrobasen und Aquobasen.

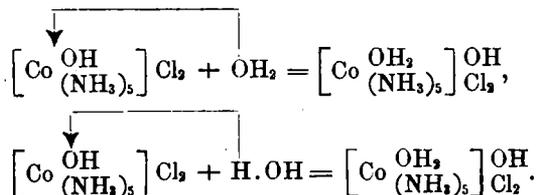
Wie wir gesehen haben, enthalten die Lösungen der Metallhydroxyde neben einander die nichtdissoziierenden Anhydrobasen und die dissoziierenden wasserhaltigen Basen. Über die Frage, in welchen genetischen Beziehungen diese beiden Verbindungstypen zu einander stehen, erhalten wir auf Grund folgender Überlegungen Aufschluß. Für die Aquosalze gibt es, wie experimentell festgestellt ist, zwei prinzipiell verschiedene Bildungsarten, nämlich die Einlagerung von Wasser in die Moleküle der Anhydroformen, wie z. B.



und die Anlagerung von Säuren an die Anhydrobasen, z. B.



Dementsprechend gibt es auch zwei Möglichkeiten für die Bildung von Aquobasen; sie können entweder durch Einlagerung oder durch Anlagerung von Wasser entstehen, wie folgende Formulierungen zeigen:



Für den Eintritt der Reaktion im Sinne der ersten Gleichung, nach der eine Sauerstoffmetallbindung zum Zweck der Erzeugung einer ganz ähnlichen Bindung aufgelöst werden muß, ist kein stichhaltiger Grund einzusehen, und zwar um so weniger, als derselbe Effekt, d. h. die Bildung der Aquobase, nach der zweiten Gleichung,

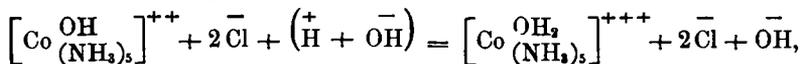
¹⁾ Diese Berichte 40, 345 [1907].

²⁾ Diese Berichte 40, 345 [1907].

³⁾ Diese Berichte 40, 347 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 40, 347 [1907].

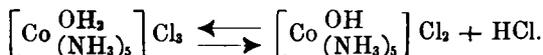
durch Anlagerung von Wasser an die Hydroxylgruppe, viel einfacher erreicht wird. Ferner ist der zweite Vorgang auch vom elektrochemischen Standpunkt aus, wobei er folgende Gestalt annimmt:



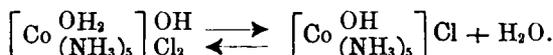
der wahrscheinlichere. In der Tat ist nicht einzusehen, warum die aktiven Wasserstoffionen an der Reaktion unbeteiligt bleiben und die inaktiveren, undissoziierten Wassermoleküle die Hauptrolle spielen sollten. Die Bildung der Aquobasen erfolgt also jedenfalls nach dem zuletzt aufgestellten Schema durch Addition von Wasserstoffionen an die Hydroxylverbindungen. Die Anhydrobasen kann man deshalb auch definieren als Verbindungen, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffionen des Wassers binden und dadurch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers bis zu einem für sie charakteristischen Grenzwert der Hydroxylionen-Konzentration verschieben.

V. Über die Stärke der Basen.

Der Prozeß der Aquosalzbildung aus Hydroxoverbindungen und Säuren ist reversibel, was am Beispiel des Pentammin-kobaltchlorids folgendermaßen formuliert werden kann:



Die Gleichung im Sinne des nach rechts gerichteten Pfeiles bringt, wie ich an der Hand eines reichlichen experimentellen Materials einwandfrei gezeigt habe, den Vorgang der Hydrolyse zum Ausdruck. Auch der Bildungsprozeß der Aquobasen muß deshalb reversibel sein:

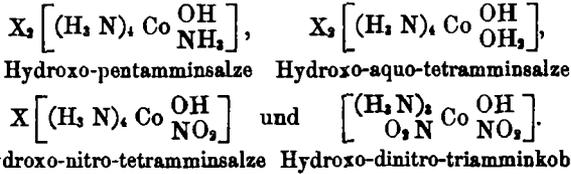


Hieraus ergibt sich, daß die Entstehung von Anhydrobasen aus Aquobasen nichts anderes als ein hydrolytischer Vorgang ist. Von dem Grade dieser Hydrolyse wird die Stärke der Basen abhängen; je geringer die Hydrolyse ist, um so stärker werden die Basen sein.

Die Mengen der gebildeten Aquobasen werden von verschiedenen Faktoren abhängen, von denen hauptsächlich die Wasserstoffionen-Konzentration und die Affinität der basenbildenden Elemente für die Wasserstoffionen in Betracht kommen; und da die elektrolytische Dissoziation des Wassers klein ist, so werden sich erhebliche Mengen elektrolytisch dissoziierter Basen nur dann bilden können, wenn die basenbildenden Elemente der Anhydrobasen, also z. B. die Hydroxylgruppen der Metallhydroxyde, große Affinität für die Wasserstoffionen zeigen. Daß in der Tat diese Eigenschaft und nicht der spezielle

Charakter für das Metallatom von ausschlaggebender Bedeutung für die Stärke der Basen ist, kann durch Beispiele der nachstehenden Art überzeugend dargetan werden.

Folgende Verbindungsreihen wurden auf ihren basischen Charakter untersucht:



Man hätte nun erwarten können, daß infolge der Gegenwart der stark negativen Nitroreste in den komplexen Radikalen der Hydroxo-nitro-tetramminsalze und des Hydroxo-dinitro-triamminkobalts der basenbildende Charakter ihrer Hydroxyle schwächer sein würde als derjenige der Hydroxo-pentammin- und der Hydroxo-aquo-tetramminsalze. In Wirklichkeit sind jedoch Hydroxo-dinitro-triamminkobalt und die Hydroxo-nitro-tetramminsalze viel stärkere Basen als die Hydroxo-pentammin- und die Hydroxo-aquo-tetramminsalze, denn die ersteren scheiden aus Silbernitratlösung Silberoxyd aus, während die letzteren hierzu nicht befähigt sind.

Hieraus ist ersichtlich, daß der basische Charakter dieser Verbindungen hauptsächlich von der Stärke der Affinität der Hydroxylgruppen für die Wasserstoffionen abhängt. Das Gleiche gilt für die zahlreichen komplexen, organischen Basen, so z. B. die quaternären Ammonium- und Phosphoniumbasen, die Sulfonium- und Jodoniumbasen usw., deren positive Radikale hauptsächlich aus metalloiden Elementen aufgebaut sind. Und auch die Entstehung starker Basen durch Addition von Chinolin oder Pyridin an Quecksilberoxyd, die Bildung alkaliähnlicher Basen durch Vereinigung von Ammoniak oder Aminen mit an sich schwach basischen Metallhydroxyden, ferner die Tatsache, daß das Triphenylmethylcarbinol, trotz der drei negativen Phenylreste, eine viel stärkere Anhydrobase ist als Alkohole, usw. sind Erscheinungen, die von demselben Gesichtspunkt aus zu beurteilen sind. Darauf und auf manches andere wird später, an der Hand von einschlägigem Tatsachenmaterial, zurückzukommen sein.

Durch das hier Mitgeteilte sollte vorläufig nur gezeigt werden, in welcher Weise die auf dem Gebiete der Metallammoniakchemie festgestellten Tatsachen zum Ausbau einer einheitlichen Theorie der Basen verwendet werden können.

Zürich, Universitätslaboratorium, September 1907.