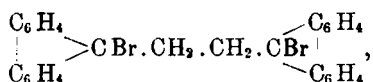


verbraucht (0.18 g Subst. verbr. 0.17 g Brom). Es wird dabei vermutlich das Bromid $C_{28}H_{20}Br_2$:



entstehen.

Die hier beschriebene Reaktion soll auf analoge Fälle ausgedehnt werden. Zunächst hat Hr. Dr. Funke das Verhalten homologer Alkohole untersucht. Bei der Anwendung von Methylalkohol wurden höchstens Spuren eines gelbroten Produktes gebildet. Mit Propylalkohol konnte dagegen nach mehrmonatlicher Behandlung eine sehr kleine Menge (etwa 1% des angewendeten Propylalkohols) an gelbrotem Kondensationsprodukt gewonnen werden. Es schien indes identisch mit dem Di-biphenylen-butadien (Schmp. 360° unkor.) zu sein und dürfte einer Verunreinigung des verwendeten Propylalkohols mit Äthylalkohol entstammen:

0.1014 g Subst.: 0.3543 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

$C_{28}H_{18}$. Ber. C 94.9, H 5.1.

Gef. » 95.2, » 5.0

73. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen. IX. ¹⁾ Über den Einfluß der Stellung des Neutralteils im Molekül auf seine Haftfestigkeit.

(Eingegangen am 18. März 1915.)

Für die Haftfestigkeit des Ammoniaks in Hexaminen zweiwertiger Metalle hatte ich gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgefunden. Diese hatten sich nicht ausnahmslos bestätigt; einige Ausnahmen wurden auf den Einfluß zurückgeführt, den das Anion auf die überwiegend dem Kation zugeordneten Ammoniak-Moleküle ausübt²⁾. Bei dieser Gelegenheit wurde schon erwähnt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten »sich ins gerade Gegenteil verkehren, wenn es sich um komplexe Anionen anstatt um komplexe Kationen handelt«. Auf diese Beobachtung möchte ich heute zurückkommen, da Hr. W. Biltz³⁾ kürzlich ähnliche Gedanken geäußert hat, ohne meine Ausführungen heranzuziehen.

¹⁾ VIII. Mitteilung: B. 48, 41 [1915]. ²⁾ B. 46, 3762 [1913].

³⁾ Z. a. Ch. 89, 97 ff. [1914]. Infolge einer durch den Krieg verursachten Störung gelangte ich erst mit einiger Verspätung in den Besitz der Abhandlung.

Bei kationischen Komplexen, bei denen also die Bindung des Neutralteils durch ein Zentralmetall erfolgt, hatte sich die Beständigkeit als um so größer erwiesen, je kleiner das Volumen des kationischen Zentralatoms war¹⁾. Nun kennen wir aber viele Verbindungsreihen, deren Beständigkeit mit der Größe des Metallatoms nicht fällt, sondern steigt: Die Zerfallstemperatur der Erdalkalihydroxyde steigt z. B. von Calcium zum Barium, d. h. mit steigendem Atomvolumen. Die der Erdalkalicarbonate, -sulfate, -nitrate und -peroxyde verhält sich ebenso; das gleiche gilt nicht nur für die Reihe der Erdalkalien, sondern auch für andere vergleichbare Reihen. Wir haben hier also das umgekehrte Verhalten, wie bei den kationisch komplexen Hexamminen, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^+$, meiner Vermutung nach deshalb, weil hier anionische Komplexe vorliegen:

Hydroxyd:	Carbonat:	Nitrat:	Sulfat:	Peroxyd:
$\text{Me}[\text{O}(\text{H}_2\text{O})]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{CO}_2)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{N}_2\text{O}_3)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{SO}_3)]$	$\text{Me}[\text{O}(\text{O})]$

Die Zunahme der Haftfestigkeit des Neutralteils im komplexen Anion bei Vermehrung des Volumens des Kations zeigt sich nicht nur bei Sauerstoff-haltigen Salzen, sondern auch bei mancherlei Komplexen ganz anderer Art. Sehr bekannt ist die Zunahme der Beständigkeit der Polyhalogenide der Alkalien mit deren wachsendem Atomvolumen: während Polyjodide des Lithiums und Natriums nicht in festem Zustande isoliert wurden, kennt man ein Kaliumtrijodid, ein sehr beständiges Rubidiumtrijodid und beim Caesium sogar ein Pentajodid. In ähnlicher Progression steigt die Beständigkeit der Polybromide. Dieser Regel schließen sich auch die Polysulfide, $\text{M}_2[\text{S}_x]$, an, deren Stabilität in der Alkalreihe mit zunehmendem Volumen des Metalls merklich wächst²⁾.

Diese Tatsachen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei gleichbleibendem Komplex des Anions und Wechsel des Kations wird die Stabilität durch diejenigen Veränderungen erhöht, welche die Stabilität komplexer Kationen verringern³⁾.

Noch nicht mit Sicherheit läßt sich die Frage beantworten, wie sich die Stabilität komplexer Anionen bei gleichbleibendem Kation

¹⁾ Ob diese Regel ganz allgemeine Gültigkeit besitzt, ist noch nicht festgestellt. Jedenfalls aber trifft sie zu, wenn es sich um Komplexe mit vergleichbarem Zentralmetall handelt.

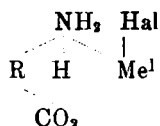
²⁾ Vergl. Biltz und Wilke-Dörfurt, Z. a. Ch. 48, 297 [1906].

³⁾ Der Neutralteil besitzt vielleicht Stellen entgegengesetzten Affinitäts-potentials, die seine Beziehung zum Anion und Kation vermitteln, derart, daß die die Beziehung zum einen Ion begünstigenden Stellen die Beziehung zum andern schädigen.

und Veränderung des anionischen Zentralatoms verschiebt. Vielfach scheint hier dieselbe Gesetzmäßigkeit zu herrschen, wie bei den komplexen Kationen: je kleiner das Zentralatom, um so größer die Stabilität. Eine allerdings nicht in jeder Beziehung vergleichbare Gruppe von Beispielen hierfür finden wir in den sauren Halogenosalzen bzw. den polymerisierten Halogenwasserstoffsäuren. Die Fluorwasserstoffsäure, $H[F(HF)]$, bildet hier das Extrem der Stabilität und besitzt auch das kleinste Zentralatom, das Fluor. Die Fähigkeit zur Polymerisation nimmt merklich über die Mittelsäuren zur Jodwasserstoffsäure ab¹⁾. Das gleiche gilt für die Salze dieser polymerisierten Säuren; den sehr beständigen »sauren« Fluoriden stehen die Chlorosäuren an Beständigkeit wesentlich nach, die Bromo- und Jodosäuren sind scheinbar noch zersetzlicher. Zur zahlenmäßigen Prüfung dieser Verhältnisse wurden die Untersuchungen VII.²⁾ und X.³⁾ ausgeführt. Richtiger wäre es allerdings gewesen, Verbindungsreihen wie $R[J(HF)]$, $R[J(HCl)]$, $R[J(HBr)]$, $R[J(HJ)]$ zu untersuchen, aber diese lassen sich aus naheliegenden Gründen nicht darstellen. Die Regel, daß bei negativem Komplex die Beständigkeit mit zunehmendem Atomvolumen des negativen Zentralsatzes abnimmt, läßt sich jedenfalls nicht durchgängig beweisen; nach ihr sollte man z. B. annehmen, daß sich Jod in Kaliumchlorid besser löst als in Kaliumjodid, da $K[Cl(J_2)]$ beständiger sein müßte als $K[J(J_2)]$, was den Tatsachen widerspricht.

Aber die entgegengesetzte Wirkung des Atomvolumens des kationischen Bestandteils auf die Beständigkeit des Komplexes im Anion bzw. Kation ist ausgeprägt und läßt sich, wie auf der Hand liegt, zu Konstitutionsbestimmungen anwenden. Ich möchte heute nur ein komplizierteres Beispiel für die Verwendbarkeit dieser Beobachtung geben, nämlich eine Erklärung dafür, warum sich die Fähigkeit von Neutralsalz-Reihen, Aminosäuren auszusalzen, auf Zusatz von Säure- oder Alkalispuren umkehrt.

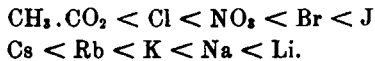
Daß Neutralsalze mit Aminosäuren komplexe Verbindungen zu geben vermögen, ist in neuerer Zeit besonders von Pfeiffer gezeigt worden. Für diese Komplexe, etwa mit Halogeniden, möchte ich folgende Formel vorschlagen:



¹⁾ Beim komplexen Kation hatte sich umgekehrt eine Beständigkeitsabnahme gezeigt, wenn das Anion von Jod über Brom zu Chlor variiert wurde.

²⁾ B. 47, 1828 [1914]. ³⁾ Vergl. die folgende Arbeit.

Metall und Carboxyl-Wasserstoff teilen sich danach in die Ab-sättigung der NH_2 - und CO_2 -Gruppe. Nach Versuchen von Höber¹⁾ erweist sich nun die Fällbarkeit²⁾ sauren Eiweißes durch Neutral-salze in folgender Weise abhängig von der Natur der Ionen zugesetzter Neutralsalze:



Verwendet man aber alkalisches Eiweiß, so kehrt sich die Reihenfolge der Fällungswirksamkeit genau in ihr Gegenteil um. Derartige Umkehrungen wurden auch von andern Forschern beobachtet. Sie erklären sich, wenn man für etwaige Komplexbildung mit sauren bzw. alkalischen Aminosäuren folgende Formulierung zu-grunde legt:



In alkalischer Lösung sind diese Komplexe vergleichbar den Metallammoniaken, in denen das Amin in MeHal kationisch ge-bunden ist. Dementsprechend können die Folgerungen, die bei den Hexamminen gefunden wurden, auf diese Produkte übertragen werden: ihre Beständigkeit sinkt mit steigenden Atomvolumen des Zentral-metalls. In der Tat hat das Caesium die größte ausfällende Wir-kung, von den Anionen das Jod die geringste, wie sich auch die Hexamminkomplexe mit Jodiden als die beständigsten erwiesen.

Ist die Lösung aber sauer, so wird keine Metallammoniak-ähn-liche Verbindung entstehen können. Die Aminogruppe wird ihren Einfluß dann, wenn überhaupt noch solcher besteht, hauptsächlich auf den negativen Teil des Salzmoleküls ausüben, wir werden also einen anionischen Komplex haben und die Folge wird sein, daß sich alle Beständigkeitsverhältnisse ins Gegenteil verkehren.

Solche Reihen lassen sich nicht nur für die Fällung von Eiweiß-arten aufstellen, sondern auch für Dinge ganz anderer Art, z. B. kehrt sich die Reihenfolge der Beeinflussung der Ester-Katalyse durch Zusatz von Fremdionen um, wenn man von saurer Lösung zu alkalischer übergeht; das gleiche gilt für die Rohrzucker-Inversion. Daß auch ge-wisse physiologische Vorgänge, wie die Hämolyse und die Muskel-erregung durch Ionenvariation in ganz analoger Weise beeinflussbar sind, dürfte vielleicht auf die Natur dieser Vorgänge einmal etwas mehr Licht werfen.

¹⁾ Höber, Hofmeisters Beitr. 11, 35 [1907].

²⁾ Fällung tritt ein, wenn die Komplexbildung ausbleibt, so daß nur die Ionenwirkung auftritt.

War bisher von komplexen Kationen und Anionen die Rede, also von Einlagerungsverbindungen, so ist zum Schluß noch die Frage zu erörtern, wie sich die Beständigkeit nicht ionisierter Anlagerungsverbindungen abstuft. Hier scheint dieselbe Regel zu herrschen, wie bei den komplexen Kationen, d. h. die Beständigkeit nimmt zu bei Verkleinerung des Kerns. Ein lehrreiches Beispiel hierfür findet sich in einer neueren Untersuchung von Pfeiffer und Halperin¹⁾: die Additionsfähigkeit von Estern, Äther und Acetonitril an Stannihalogenide sinkt in der Reihenfolge vom Chlorid zum Jodid, das räumlich kleinere Chlorid ist zur Addition mehr befähigt, als das größere Jodid. Ein Spezialfall dieser überaus häufig zutreffenden Gesetzmäßigkeit ist auch die Beobachtung von Biltz und Fetkenheuer²⁾, daß die Haftintensität des Ammoniaks vom $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right]$ zum $\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix} \right]$ sinkt. Wächst aber die Zahl der angelagerten Neutralteile so, daß ein Teil des Moleküls aus dem Kern herausgedrängt wird, z. B. zu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_2$, so tritt die früher erörterte Umkehrung der Verhältnisse ein. Nach dem Besprochenen wird es nun einleuchtend sein, daß die Verbindung $\text{HgCl}_2, 2\text{NH}_3$ eine kleinere Tension hat als die Verbindung $\text{HgJ}_2, 2\text{NH}_3$. Der Kern HgCl_2 ist eben räumlich kleiner als HgJ_2 . Daß in solchen Fällen durch Polymerisation noch anderweitige Beeinflussungen werden auftreten können, ist selbstverständlich.

Die Bedeutung der erörterten Tatsachen reicht vielleicht noch über das Gebiet der nach bisher üblichem Gebrauch als Komplexverbindungen bezeichneten Substanzen heraus. Es steht dem nichts im Wege, etwa die Schwefelhalogenide als Komplexverbindungen zu betrachten³⁾. Es wäre dann plausibel, daß die Beständigkeit in den Anlagerungsverbindungen $\left[\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{F}_2 \end{smallmatrix} \right] \rightarrow \left[\text{S} \begin{smallmatrix} \text{O}_2 \\ \text{J}_2 \end{smallmatrix} \right]$ vom Fluorid zum Jodid abnimmt, vielleicht auch, daß die Anlagerungsfähigkeit der Halogene an elementaren Schwefel beim Fluor das Maximum, beim Jod das Minimum erreicht, daß gleiches für die Halogenide des Phosphors gilt, daß Eisen zwar ein Trichlorid bildet, aber kein Trijodid usw.; die Reihe dieser Beispiele könnte ganz beträchtlich erweitert werden, doch ist für diesmal davon abzusehen, da der Zusammenhang der Dinge noch nicht klar genug ist. Am meisten Nutzen wird man hier, wie so oft, von der Prüfung eventuell auftretender Ausnahmen ziehen. Auch sei nochmals betont, daß das

¹⁾ Z. a. Ch. 87, 335 [1914].

²⁾ Z. a. Ch. 89, 97 [1914].

³⁾ Ephraim, Fortschr. d. Chem. 4, 341 [1911].

Molekularvolumen vielleicht nur ein Faktor ist, der mit der wahrhaft affinitätsbestimmend wirkenden Eigenschaft parallel geht.

Verschleiert wird das Resultat experimenteller Forschungen dadurch, daß der Neutralteil, wie bereits erörtert¹⁾, unter dem Einfluß des ganzen Moleküls steht und nicht etwa nur unter dem des Anions oder Kations. Bei den Hexamminen des Nickels erwies sich dieser Einfluß des Anions als wesentlich stärker als bei denen des Zinks, deren Existenzfähigkeit durch Wechsel des Anions relativ wenig variiert wird. Auffallend gering ist der Einfluß des Kations auf die Stabilität der komplexen Anionen $[\text{Cl}(\text{HCl})]'$. Dies darzulegen ist die Aufgabe der folgenden beiden Untersuchungen. Ob es durch rein chemische Experimentalarbeiten möglich sein wird, auch die inneren Gründe dieser Beobachtungen zu erklären, muß allerdings bezweifelt werden.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

74. Frits Ephraim und Ernst Hochuli: Über die Natur der Nebenvalenzen. X.

Beständigkeitsgrenzen komplexer Anionen. II.

(Eingegangen am 18. März 1915.)

Im Anschluß an Mitteilung VII.²⁾ und aus den in Mitteilung IX.³⁾ erörterten Gründen wurden saure Haloidsalze organischer Basen auf ihre Temperaturbeständigkeit geprüft. Es zeigte sich dabei, daß die sauren Bromide, wenn überhaupt, nur wenig labiler sind als die sauren Chloride. Von sauren Jodiden konnte bisher nur eines in so reiner Form erhalten werden, daß die Tensionsmessung ein zuverlässiges Resultat ergab; diese Messung zeigte, wie erwartet, für das Jodid einen merklich höheren Dissoziationsdruck wie für Bromid und Chlorid. Die Tension der erfahrungsgemäß beständigeren sauren Fluoride konnte wegen apparativer Schwierigkeiten nicht gemessen werden.

Chloride.

p-Jod-dimethyl-anilin. — Die Base addierte ein Molekül Chlorwasserstoffgas sehr schnell, das zweite etwas langsamer. Dabei entstand eine weiße, pulverige Masse, die ein wenig zusammengeklumpt war.

¹⁾ F. Ephraim, B. 46, 3104 [1913].

²⁾ B. 47, 1828 [1914].

³⁾ B. 48, 624 [1915].