

der Salzsäure und erhält das Chlorid als farbloses, etwas schärfer als das Bromid riechendes Öl, welches unter 12 mm konstant bei 50° siedet. Die Ausbeute beträgt 28% der Theorie.

0.1007 g Subst.: 0.2030 g AgCl. — $C_5H_{10}Cl_2$. Ber. Cl 50.29. Gef. Cl 49.88.

$d_4^{21} = 1.103$; $[\alpha]_D^{21} = (+10.73) : (1 \times 1.103) = +9.73^\circ$ (ohne Lösungsmittel).

Mit Natriumphenolat setzt sich das Dichlorid bedeutend langsamer als die Bromverbindung um, so daß selbst nach 20 Stdn. das Reaktionsprodukt noch ganz schwach halogen-haltig war und unterhalb 190° (12 mm) einen größeren Vorlauf lieferte. Der bei 190–195° übergehende Hauptteil ergab beim Polarisieren:

$[\alpha]_D^{22} = (-1.42^\circ \times 100) : (7.04 \times 1 \times 0.8167) = -24.67^\circ$ (in 96-proz. Alkohol).

demnach übereinstimmend mit dem für die Diphenoxyverbindung aus dem Dibromid gefundenen Wert.

184. A. Hantzsch: Optische und chemische Untersuchung der Lösungen von Alkalihaloiden und Halogenwasserstoffen.

(Eingegangen am 1. April 1926.)

Die vorliegende Arbeit knüpft an die Ergebnisse meiner kürzlich veröffentlichten Untersuchung über die Halogenwasserstoffe¹⁾ und ihre Veränderung durch Lösungsmittel an; insbesondere an den Befund, daß die Halogenwasserstoffe homöopolare Stoffe sind²⁾, und daß die Acidität von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zwar in nicht ionisierenden Lösungsmitteln und in konzentrierten wäßrigen Lösungen sehr verschieden ist und in der Reihenfolge $ClH < BrH < JH$ steigt, daß aber diese drei Säuren in verdünnten wäßrigen Lösungen wegen der durch Bildung von Hydroxoniumhaloiden chemisch nivellierenden Wirkung des Wassers gleich stark, oder vielmehr auf ein gleich tiefes Niveau der Acidität, herabgedrückt werden. Die noch weitergehende physikalische Nivellierung dieser drei Säuren durch Wasser, durch welche sie zu Säuren von gleicher Leitfähigkeit und, trotz der großen Verschiedenheit der Atomgewichte von Cl, Br und J, zu Säuren von fast gleicher Beweglichkeit ihrer Halogen-Ionen gemacht werden, kann jetzt gleichfalls

¹⁾ B. 58, 612 [1925].

²⁾ Gegenüber der Ansicht von Fr. Ephraim, B. 58, 2268 [1925], daß die Halogenwasserstoffe nicht unter allen Umständen homöopolar seien, weil sie nach seinen Befunden mit Schwermetallsulfaten Additionsprodukte wie $ZnSO_4$, HCl und Ag_2SO_4 , $2HCl$ bilden, darf bemerkt werden, daß die Schwermetallsulfate, wie später gezeigt werden wird, nicht wie die Alkalisulfate $[SO_4]Me_2$ heteropolare, koordinativ zu formulierende, echte Salze, sondern homöopolare Pseudosalze im Sinne der üblichen Strukturformeln sind und erst in wäßriger Lösung durch Hydratation zu echten Salzen werden. Und da sich an andere homöopolare Stoffe (z. B. an Essigester bei tiefer Temperatur 2 Mol. HCl) und auch an Pseudosalze, zu denen nach unseren Versuchen auch das Silberperchlorat $O_3Cl.OAg$ gehört, sogar Verbindungen wie C_6H_6 addieren, so können auch Pseudosulfate wie $O_2S(OAg)_2$ den homöopolaren Chlorwasserstoff addieren, nicht aber die echten Sulfate der Alkalimetalle von der Komplexformel $[SO_4][Na_2, K_2]$. Und da auch $NaCl$ schon in homogenem Zustand ionisiert ist, liegt auch meines Erachtens kein Grund vor, die Umsetzung $NaCl + SO_4H_2 \rightarrow HCl + HSO_4Na$ mit Ephraim nicht mehr als Ionenreaktion anzusehen.

erklärt werden, allerdings nur auf Grund der an den Haloidsalzen ermittelten Beobachtungen, die deshalb zuerst behandelt werden sollen.

Die Alkalihaloide, obgleich die einfachsten Salze, werden durch Übergang in wäßrige Lösung optisch wesentlich verändert, und nehmen in Lösung auch chemisch eine Sonderstellung ein gegenüber den Alkalisalzen aller starken Sauerstoffsäuren.

I. Optische Eigentümlichkeiten der Alkalihaloid-Lösungen.

1. Der rein wäßrigen Lösungen.

Da es längst bekannt ist und ganz normal zu sein scheint, daß verdünnte wäßrige Lösungen der Alkalichloride nicht, die der Bromide schwach und die der Jodide ziemlich stark im Ultraviolett absorbieren, so bin ich zur genaueren Untersuchung des Lösungsvorganges dieser Salze erst durch zwei hiermit nicht ohne weiteres vereinbare Phänomene veranlaßt worden. Erstens durch die von mir schon vor mehreren Jahren gemachte auffallende Beobachtung³⁾, daß Alkohol-Lösungen von Jodkalium merklich schwächer als wäßrige absorbieren, und sodann durch die noch auffallenderen Resultate einer Arbeit von Brannigan und Macbeth⁴⁾. Danach sollen die Alkalihaloidsalze in 2—5.6-normalen Lösungen und auch Chlorwasserstoff in 12-normaler Lösung im ultravioletten Spektralbereich selektiv absorbieren. Außerdem sollen deren Bänder mit steigendem Atomgewicht der Halogene nach dem sichtbaren Spektralgebiet zu verschoben werden, dagegen die molekularen Extinktionskoeffizienten mit steigenden Atomgewichten der Alkalimetalle zunehmen, allerdings mit Ausnahme der Bromide und Lithiumsalze.

Nach diesen auffallenden Angaben, aber auch nach der neueren ausführlichen Arbeit von G. Hüttig und M. Keller⁵⁾, wonach konz. Lösungen von LiCl, LiBr und LiJ eine in dieser Reihenfolge zunehmende selektive Absorption besitzen sollen, während mäßig verdünnte Lösungen von Jodkalium und Bromnatrium nach meinen Messungen nur eine Endabsorption aufweisen, war es zunächst nötig, diese Messungen mit einer möglichst genauen Methode an reinsten Präparaten nachzuprüfen. Zu diesem Zwecke ist K. Schaefer's quantitative photographische Extinktionsmethode von den HHrn. Dr. Willy Schmidt und Dr. A. Weißberger folgendermaßen verbessert worden:

Zur besseren Ausnutzung der Funken wurden in der von K. Schaefer⁶⁾ beschriebenen Anordnung zwischen Funkenstrecken und Cuvetten Kondensoren (Zeiß $f = 5$ cm) eingebaut. Als Gefäße wurden die von Scheibe⁷⁾ angegebenen Cuvetten Zeißscher Anfertigung verwendet. Zur Lichtschwächung diente ein rotierender Sektor. Der Fehler, der bei anderen Anordnungen dadurch entsteht, daß bei der Lichtschwächung mittels rotierenden Sektors intermittierendes Licht mit kontinuierlich auf die Platte einwirkendem verglichen wird, wird hier deshalb unerheblich, weil beide Spektren mit intermittierendem Lichte erzeugt werden, der Sektor aber so langsam läuft, daß irgendwelche Interferenzwirkungen völlig ausgeschlossen sind. Die angewandten Schwächungsverhältnisse waren 0.05—0.5, wobei die größeren nur zur Kontrolle der Durchlässigkeit bei 10 cm Schichtdicke dienten.

³⁾ B. **52**, 1544 [1919].

⁴⁾ Soc. **109**, 1277 [1916].

⁵⁾ Z. *El. Ch.* **31**, 390 [1925].

⁶⁾ Z. *Ang.* **33**, 25 [1920].

⁷⁾ B. **57**, 1331 [1924].

Schon ein aus gesättigter Lösung durch Salzsäuregas ausgefälltes Präparat von analysenreinem Kochsalz absorbierte in konz. Lösungen nur ganz schwach selektiv, und auch nicht in dem von Brannigan und Macbeth angegebenen Spektralgebiet, sondern in dem des freien Chlors in wäßriger Lösung. Daß in der Tat Spuren von Chlor vorhanden waren, wurde dadurch bestätigt, daß durch einen über das erhitzte Salz geleiteten Luftstrom feuchtes Jodkaliumpapier ganz schwach gebläut wurde, und das Salz alsdann optisch durchlässig geworden war. Aus der schwachen Persistenz des Chlorbands der ursprünglichen Lösung ließ sich der Chlorgehalt zu etwa 0.001% des Natriumchlorids schätzen. Schließlich erwies sich auch das Kahlbaumsche Salz „pro analysi“ mit Garantieschein schon von vornherein in fast gesättigter Lösung in 10 cm Schichtdicke als ganz durchlässig. Die Angaben, daß Natriumchlorid selektiv absorbiere, sind also sicher durch Verunreinigungen vorgetäuscht worden.

Wäßrige Salzsäure ließ sich viel schwerer zur optischen Konstanz bringen. Nicht nur eine aus reinem Kochsalz und gewöhnlicher reiner Schwefelsäure, sondern auch eine aus Natriumchlorid (Kahlbaum zur Analyse mit Garantieschein) und Schwefelsäure (Kahlbaum oder Merck pro analysi) dargestellte Salzsäure absorbierte deutlich selektiv, allerdings nicht im Gebiete des freien Chlors, sondern dort, wo auch die englischen Autoren eine Absorption fanden. Vermutlich handelt es sich um Trichlorwasserstoffsäure⁸⁾, die diese Absorption bewirkte. Es gelang nämlich Hrn. Dr. Weißberger, aus dieser Salzsäure durch Schütteln mit molekularem Silber und Destillation bzw. Übertreiben des Chlorwasserstoffs eine etwa 13-n. Salzsäure herzustellen, die in 10 cm Schichtdicke keine Spur einer selektiven Absorption mehr zeigt.

Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung ist also in den untersuchten Konzentrationen und Schichtdicken gleichfalls durchlässig.

Diese Versuche zeigen, wie schwer es ist, selbst sehr leicht zu reinigende Stoffe, die nicht oder kaum absorbieren, von Spuren absorbierender Verunreinigungen zu befreien, zumal wenn die optischen Untersuchungen bei sehr großen Schichtdicken und Konzentrationen vorgenommen werden müssen. Diese Stoffe dürfen also nicht nur möglichst gut, sondern müssen bis zur optischen Konstanz gereinigt werden.

Lithiumchlorid, aus einem wiederholt über das Bicarbonat gereinigten Carbonat mit aus Schwefelsäure und Natriumchlorid bereiteter Salzsäure erhalten, absorbierte in konz. Lösungen bereits schwächer als die von G. Hüttig und M. Keller gemessenen Lösungen. Bei einer mit der durchlässigen Salzsäure bereiteten Lösung LiCl , 5.1 H_2O fand sich keine selektive Absorption. Alle weiteren Untersuchungen an Lithiumsalzen sind Hrn. Hüttig, mit dem ich mich schon bei Beginn dieser Nachprüfungen ins Vernehmen gesetzt habe, auf seinen Wunsch überlassen worden.

Es wäre aber sehr merkwürdig, wenn die Lithiumhaloide wegen der Kleinheit des Atomgewichts des Lithiums anders als die übrigen Alkalihaloide, d. i. selektiv, absorbieren würden. Denn dann sollten auch für die „Wasserstoffhaloide“ in wäßriger Lösung, da der Wasserstoff das kleinste Atomgewicht besitzt und dem Na und K viel unähnlicher ist als Li, dasselbe gelten,

⁸⁾ Ob die Oxydation des Chlorwasserstoffs durch die Schwefelsäure selbst oder eine sie begleitende Verunreinigung bewirkt wird, soll noch geprüft werden.

während doch wäßrige Lösungen von HCl gar nicht, und die von HBr und HJ nicht selektiv, sondern wie die von NaBr und KJ nur allgemein absorbieren.

Ferner hat mich die oben erwähnte, anomal geringe Absorption von KJ in Alkohol schon vor Jahren zur optischen Untersuchung sehr konzentrierter wäßriger Lösungen von KJ und KBr und dieser beiden Salze im festen Zustand veranlaßt.

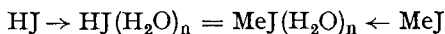
Das unerwartete Ergebnis dieser letzten Versuche sei zuerst behandelt. Wegen der großen Schwierigkeit, genügend große und zugleich völlig durchsichtige Krystalle dieser Salze selbst herzustellen, sind die betr. Versuche nur ermöglicht worden durch das Entgegenkommen des Hrn. Dr. Ratic, Neu-Staßfurt, der mir einige ganz klare Krystalle von KBr zur Verfügung stellte, und vor allem des Hrn. Direktor Dr. Max Buchner, Hannover, der für mich schöne Krystalle von KBr und KJ züchten ließ. Beiden Herren sei auch an dieser Stelle hierfür bestens gedankt. Alle diese Krystalle von KBr und KJ, deren Dicke von 2.5—10 mm variierte, sind nach den Messungen von Hrn. Dr. Fritz Lange vollkommen durchlässig bis zu $1/\lambda = 4300$. Da nun auch KCl und NaCl im homogenen Zustande nicht absorbieren, so sind innerhalb des meinen Messungen zugänglichen Ultravioletts alle Alkalihaloidsalze im festen, homogenen Zustand durchlässig. Dies ist in mehr als einer Hinsicht bemerkenswert. Erstens deshalb, weil hiernach bei diesen einfachsten Salzen beim Lösen in Wasser eine „Solvatochromie“ auftritt, und zwar so, daß dieselbe bei den wäßrigen Lösungen der Alkalihaloide verschieden stark ist und in der Reihenfolge $\text{MeCl}, n\text{H}_2\text{O} < \text{MeBr}, n\text{H}_2\text{O} < \text{MeJ}, n\text{H}_2\text{O}$ steigt, da nur die Chloridlösungen durchlässig bleiben⁹⁾. Daß aber auch bei diesen ein bathochromer Effekt durch den Lösungsvorgang eingetreten ist, geht daraus hervor, daß nach Le Blanc¹⁰⁾ die Molekularrefraktionen von Natriumchlorid-Lösungen größer sind, als die des festen Salzes — was damals begrifflicherweise als Effekt der Dissoziation angesehen wurde, jetzt aber, wie gezeigt werden wird, als Effekt der Hydratation gedeutet werden muß. Zweitens steht aber auch die Durchlässigkeit der homogenen Alkalihaloide im größten Gegensatz zum optischen Verhalten der zugehörigen homogenen (gasförmigen) Halogenwasserstoffe, von denen nur HCl nicht merklich, aber HBr deutlich und HJ stark absorbiert. Hierbei ist wieder bemerkenswert, daß die beiden letzteren in verdünnter wäßriger Lösung unter Schwächung ihrer Absorption mit den verdünnten wäßrigen Lösungen der zugehörigen Alkalihaloide optisch identisch werden, weil sie in Wasser als Hydroxoniumsalze enthalten sind. Rein empirisch ausgedrückt, nivelliert also das Wasser, das die sehr großen Aciditäts-Unterschiede der starken Säuren (durch Salzbildung) nahezu gleich macht, in noch höherem Grade die großen optischen Unterschiede zwischen den stark absorbierenden gasförmigen Halogenwasserstoffen und den praktisch nicht absorbierenden festen Alkalisalzen: Wasser wirkt auf die Wasserstoffverbindungen hypsochrom und auf die Alkaliverbindungen bathochrom und erzeugt dadurch optisch identische Lösungen beider. Dies wird für

⁹⁾ Für die festen Salze würde wahrscheinlich dieselbe optische Reihenfolge gelten, wenn nicht deren Ultraviolett-Absorption im Gebiete so kurzer Wellen läge, daß sie auf der Platte nicht mehr genau zu fixieren, geschweige denn zu vergleichen ist.

¹⁰⁾ Ph. Ch. 19, 280 [1896].

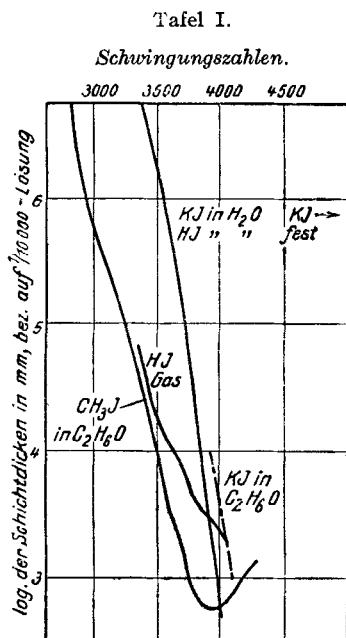
die am stärksten absorbierende Reihe der Jodide auf Tafel I veranschaulicht. Sie zeigt, daß HJ-Gas am stärksten und als anorganisches Anfangsglied der Alkyljodide nur wenig schwächer als CH_3J absorbiert. Daß das in diesem Spektralgebiete durchlässige feste KJ im äußersten Ultraviolett doch wohl schwach absorbieren würde, soll durch den nach diesem Gebiet hin gerichteten Pfeil ausgedrückt werden, und daß HJ und KJ schon in mäßig verdünnten wäßrigen Lösungen optisch identisch werden und eine zwischen homogenem HJ und homogenem KJ liegende Absorption zeigen, wird durch die Lage dieser Kurve veranschaulicht.

Die beiden sehr starken, optisch entgegengesetzten, nivellierenden Wirkungen des Wassers:



sind natürlich chemischen Ursprungs; sie werden nicht durch Dissoziation hervorgebracht, da ziemlich konzentrierte Jodkalium-Lösungen mit viel nicht dissoziiertem Salz sich bis zur praktisch vollständigen Ionisation nicht

mehr nachweisbar optisch verändern, sondern durch Hydratation. Ob diese „bathochrome“ Hydratation der durchlässigen Alkalijodide und -bromide durch Hydratation der Anionen oder der Kationen erzeugt wird, ist leicht zu entscheiden. Da alle Alkalisalze mit durchlässigen Anionen in allen durchlässigen Medien bei allen Konzentrationen durchlässig bleiben, so ist die durch verschiedene Methoden nachgewiesene Hydratation der Alkalimetall-Ionen ein optisch indifferenter Vorgang. Der optische Effekt bei der Hydratation der Alkalihaloide rührt also von der Hydratation der Halogen-Ionen her und erfolgt, entgegen der vielverbreiteten Ansicht von der geringen Hydratisierungstendenz der Anionen, sehr leicht und schon durch eine geringe Zahl von Wasser-Molekülen. Ebenso kann auch die hypsochrome Hydratation von HJ und HBr, da durch sie diese zwei Säuren optisch identisch mit den Lösungen ihrer Alkalisalze werden, nicht von der Hydratation ihres Wasserstoffs zu Hydroxonium $\text{XH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{X}[\text{HOH}_2]$ herrühren, sondern, wie bei



der Pseudo-salpetersäure, nur von einer durch diese Salzbildung hervorgerufenen Veränderung der Säuren, also durch Übergang der homöopolaren Pseudo-Säuren in die Oxoniumsalze der echten Säuren. Daß aber bei den Halogenwasserstoffen außerdem noch eine weitergehende Änderung der Absorption erfolgt, die bei den Alkalibromiden und -jodiden deutlich nachweisbar ist, kommt daher, daß die Halogen-Ionen der homogenen Salze MeBr und MeJ erst durch die Bindung der Wassermoleküle in erster Sphäre zu komplexen Anionen, $[\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ und $[\text{J}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$, werden, während die Sauerstoffsalze, z. B. $[\text{NO}_3]^-$, schon komplex gebaute Anionen besitzen. Die optisch mit den Alkalisalz-Lösungen identisch gewordenen

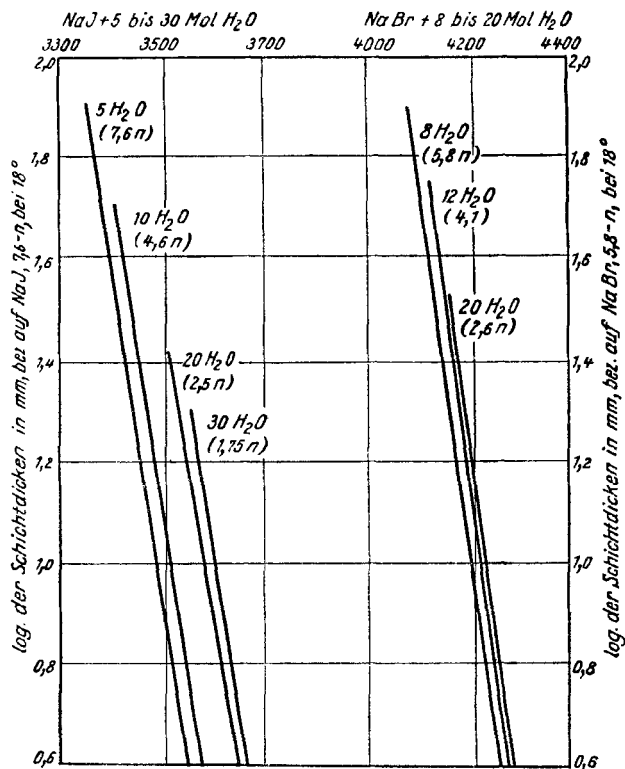
wäßrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe enthalten also Hydroxonium Aquohaloidsalze $[X(H_2O)_n][H_3O]$ von gleichem Hydratationsgrad.

Über den Hydratationsgrad selbst erhält man einen Hinweis durch einen zweiten, gleichfalls unerwarteten, optischen Effekt.

Die bathochrome Wirkung des Wassers beim Lösungsvorgang der festen, durchlässigen Alkalijodide und -bromide steigt nicht, wie man annehmen sollte, mit steigender Verdünnung, sondern nimmt mit ihr ab; die salzreichsten, konzentriertesten Lösungen absorbieren also am stärksten, nach Zusatz von wenig Wasser schwächer und werden schon bei einem Gehalt von

Tafel II.

Schwingungszahlen.

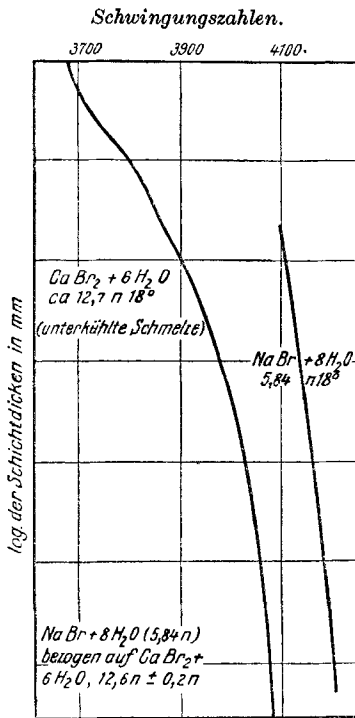


relativ wenig Wasser-Molekülen optisch konstant. Dies ist von mir schon vor Jahren an Lösungen von KJ festgestellt worden¹¹⁾, konnte aber noch genauer von Hrn. Joh. Sperling an einem ganz reinen Kahlbaumschen Präparat des noch leichter löslichen Jodnatriums verfolgt werden, wie Tafel II zeigt. Danach wird die Absorption der konzentriertesten, bei gewöhnlicher Temperatur herstellbaren Lösung, die annähernd der Formel $NaJ + 5H_2O$ entspricht, mit zunehmender Verdünnung schwächer, aber schon bei einer Zu-

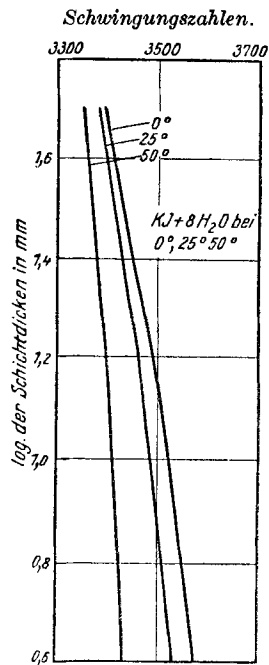
¹¹⁾ B. 52, 1560 [1919].

sammensetzung $\text{NaJ} + 30\text{H}_2\text{O}$ fast konstant. Ähnliche, aber geringere, optische Veränderungen hat Hr. Sperling auch an den schwächer absorbierenden konzentriertesten Lösungen von NaBr mit zunehmender Verdünnung nachgewiesen, wie gleichfalls Tafel II wiedergibt. Diese optischen Veränderungen können nur so gedeutet werden: Primär entstehen Lösungen der wasserärmsten, aber am stärksten absorbierenden Hydrate; diese werden durch eine nicht zu große, begrenzte Zahl von Wasser-Molekülen in die wasser-reichsten, am schwächsten absorbierenden Hydrate verwandelt und durch weiteren Zusatz von Wasser zwar dissoziiert, aber durch die Dissoziation — als einen auch hier optisch indifferenten Vorgang — optisch nicht weiter verändert¹²⁾.

Tafel III.



Tafel IV.



Daß die Absorption von Haloidsalzen in wäßriger Lösung mit abnehmendem Wasser-Gehalt steigt, ließ sich allerdings bei den Alkalisalzen nicht weiter als bis zur Zusammensetzung von 1 Mol. Salz + 5 Mol. H_2O (der konzentriertesten Natriumjodid-Lösung) verfolgen, da das noch leichter lösliche Lithiumjodid sich zu leicht gelb färbt und deshalb von uns bisher noch nicht untersucht wurde; wohl aber in der Reihe der Bromide durch optischen Vergleich der Lösung $\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$ mit der Lösung des schon bei $39,2^\circ$ zu verflüssigenden Calciumbromid-Hexahydrats, $\text{CaBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Das Ergebnis

¹²⁾ Eine mit zunehmendem Wasser-Gehalt sprungweise Änderung der Absorption, die nach G. Hüttig und M. Keller (l. c.) bei den Lithiumhaloiden auftreten und auf die Existenz sehr wasserreicher Hydrate hinweisen soll, haben wir bei Lösungen von KJ , NaJ und NaBr nicht nachweisen können.

entsprach der Erwartung. Die bis zur optischen Konstanz gereinigten Lösungen von $\text{CaBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ absorbieren viel stärker als die von $\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$, was nur davon herrühren kann, daß auf 1 Atom Brom im $\text{CaBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ nur 3 Mol. Wasser, in der Lösung $\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$ dagegen 8 Mol. H_2O kommen. Dies wird auf Tafel III veranschaulicht. Dasselbst sind die Kurven beider Salze auf Äquivalent-Normallösungen und die der Na-Salz-Lösung auf die des Ca-Salzes bezogen.

Diese optisch verschiedenen Hydrate in den wäßrigen Lösungen der Alkalihaloidsalze sind auch stark veränderlich mit der Temperatur. Denn wie Tafel IV zeigt, nimmt die Absorption einer Lösung von KJ in 8 Mol. H_2O schon bei der geringen Temperatursteigerung von 0° auf 25° bzw. 50° sehr erheblich zu; dies kann einfach auch nur chemisch, und zwar ebenso wie die bekannte Veränderung der Farbe beim Erwärmen konz. Kobaltchlorid-Lösungen, erklärt werden: Durch partiellen Übergang der bei tiefer Temperatur in überwiegender Konzentration in Lösung befindlichen, schwächer absorbierenden, wasser-reicheren Hydrate in wasser-ärmere, stärker absorbierende Hydrate; nur mit dem prinzipiell unwesentlichen Unterschiede, daß die im sichtbaren Spektralgebiet direkt wahrnehmbare Farbveränderung der Kobaltsalze (rosa \rightarrow blau) durch Dehydratisierung von Metall-Kationen ($\text{Co}(\text{OH}_2)_6$) erfolgt, während die hier nachgewiesene optische Veränderung der Alkalijodide im Ultraviolett auf einer partiellen Dehydratisierung der Halogen-Anionen beruht.

Der Chemismus des Lösungsvorganges der Alkalihaloide wird sich also folgendermaßen vollziehen: Die innerhalb des Krystallgitters chemisch völlig miteinander abgesättigten Metall- und Halogen-Ionen besitzen bekanntlich an den Außenflächen noch Rest- oder Nebervalenzen und reagieren deshalb in Berührung mit dem „Dipol“ Wasser zunächst derart, daß sich dessen Wasserstoffatome an die Halogenatome und dessen Sauerstoffatome an die Metallatome anlagern, wobei natürlich zuerst die wasser-ärmsten Monohydrate $\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{OH}_2 \end{array}$, hierauf Dihydrate $\text{Me} \begin{array}{c} \text{OH}_2 \\ \diagdown \text{OH}_2 \end{array} \text{X}$, usw. gebildet werden.

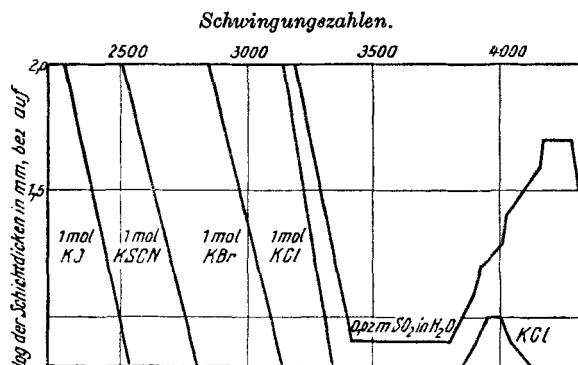
Bei Überschuß von Wasser werden infolge der durch die Hydratisierung eingetretenen Schwächung der direkten Bindung zwischen Metall- und Halogenatomen noch wasser-reichere, nur in wäßriger Lösung beständige Hydrate und schließlich die wasser-reichsten, am schwächsten absorbierenden Aquosalze $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n] [(\text{OH}_2)_n\text{X}]$ entstehen, die mit steigender Verdünnung immer mehr, aber ohne weitere bisher nachweisbare Schwächung der Absorption dissoziieren. Hier wird also die nach Fajans zur Leistung der Dissoziationsarbeit erforderliche Energie nicht nur durch Hydratisierung der Ionen, zu bestimmten, nach der Wernerschen Koordinationstheorie formulierbaren Ionen-Hydraten geliefert; vielmehr wird unter Umständen, z. B. bei den Alkalisalzen, gerade die für die erste Auflockerung der Moleküle erforderliche größte Arbeit durch die Bildung optisch nachweisbarer Aquosalze geleistet.

2. Optisches Verhalten der Alkalihaloid-Lösungen gegen Schwefeldioxyd.

Wie sich die Alkalibromide und -jodide gegen Wasser anders als die übrigen Alkalisalze verhalten, indem ihre in den festen Salzen nicht absorbierenden Halogen-Ionen in deutlich absorbierende Aquo-Ionen übergehen, so verhalten sich auch deren wäßrige Lösungen, sogar einschließlich der

Chloride, optisch abweichend von denen der Alkalisalze der Sauerstoffsäuren gegen Schwefeldioxyd. Diese Versuche sind als Fortsetzung der Arbeiten K. Schaefers über die schweflige Säure auf dessen Veranlassung von Dr. W. Dietze ausgeführt worden, ursprünglich zu dem Zweck, die Einwirkung von Salzen auf den Zustand des in wäßriger Lösung überwiegend als Hydrat $\text{SO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ gelösten Schwefeldioxyds optisch zu untersuchen. Diese Wirkung ist von zweierlei Art. Erstens gibt es Salze, welche die Absorption von wäßrigem Schwefeldioxyd schwächen, d. h. das Absorptionsband dieser Lösungen nach „oben“ verschieben, indem sie durch partielle Wasser-Entziehung das am stärksten absorbierende wasser-reichste Hydrat in schwächer absorbierende wasser-ärmere Hydrate verwandeln. So wirken z. B. Natriumsulfat und primäres Natriumphosphat, überhaupt wahrscheinlich alle nicht hydrolysierbaren Salze der starken Sauerstoffsäuren. Zweitens wirken aber die Alkalihaloidsalze, einschließlich der Chloride und Rhodanide, gerade umgekehrt. Sie erzeugen, wie Tafel V zeigt, bei gleicher Konzentration in

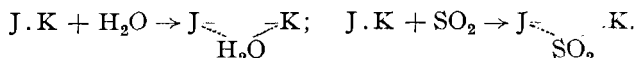
Tafel V.
Alkalihaloide in wäßrigem Schwefeldioxyd.



Schwefeldioxyd-Lösungen bathochrome Effekte, indem sie deren Absorptionsband sowohl nach „unten“, als auch nach dem Rot zu verschieben, also in jeder Richtung verstärken. Und zwar wirken bei gleicher Konzentration die Jodide am stärksten, so daß sehr konz. Lösungen sogar gelb sind; die Rhodanide und Bromide wirken weniger stark, die Chloride am schwächsten, immerhin aber noch sehr deutlich nachweisbar. Diese optische Wirkung von Schwefeldioxyd ist analog der des Wassers zu erklären, weil auch sie sich auf die Haloidsalze beschränkt. Wie nach Walden¹³⁾ nur die Haloidsalze, nicht aber die Sauerstoffsalze der Alkalimetalle mit Schwefeldioxyd feste Additionsprodukte, z. B. $\text{KJ} + 4\text{SO}_2$, bilden, die den festen Hydraten $\text{MeX} + n\text{H}_2\text{O}$ zahlreicher Haloidsalze entsprechen, so wird auch in hydratisierten Alkalihaloid-Lösungen bei Anwesenheit von SO_2 das Wasser partiell durch Schwefeldioxyd vertreten werden. Und da die Lösungen der Alkalijodide in flüssigem SO_2 intensiv gelb sind, werden hierdurch stärker absorbierende, bisweilen sogar gelbe Aquo-Sulfito-Salze, bzw. deren Ionen, entstehen. So wirkt auch SO_2

¹³⁾ B. **32**, 2863 [1899] und Ph. Ch. **42**, 432 [1903]; vergl. auch Ephraim, B. **49**, 2007 [1916].

hier analog dem H_2O als „Dipol“, entsprechend seinem Verhalten im flüssigen Zustande als Lösungsmittel. Wie nach obiger Formulierung die Haloidsalze primär sich derart hydratisieren, daß sich der Wasserstoff an das Halogen und der Sauerstoff an das Metall anlagert, so wird sich auch der Sauerstoff des SO_2 primär an das Metall und der Schwefel an das Halogen anlagern. In einfachster Formulierung:



Hierdurch erklärt sich auch, daß die Additionsprodukte der Jodide am stabilsten sind, da sich nach Rheinboldt¹⁴⁾ der Schwefel als S_8 -Molekül besonders leicht an organische Jodverbindungen addiert.

Tafel V veranschaulicht diese Verhältnisse. Für alle untersuchten Lösungen war die Konzentration von SO_2 0.02-normal und die der Salze (KCl, KBr, KJ und KCN) normal.

Hervorzuheben ist nur noch, daß nicht nur die Jodide und Bromide, sondern sogar die Chloride mit Schwefeldioxyd bathochrom reagieren; denn hierdurch wird bestätigt, daß das Chlor-Ion, obgleich dessen Hydratisierung wegen seiner Durchlässigkeit optisch nicht direkt nachgewiesen werden kann, dennoch gleich dem Jod- und Brom-Ion Aquo-Ionen bildet.

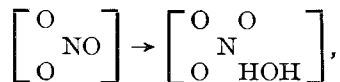
Dadurch, daß die Halogen-Ionen in den wasserfreien festen Salzen durchlässig sind, aber in den wäßrigen Lösungen der Jodide und Bromide durch Bildung von Aquo-Anionen merklich absorbieren und darin bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd noch stärker absorbierende Sulfito-Aquo-Ionen bilden, unterscheiden sich die Alkalihaloiden von allen Alkalisalzen der Sauerstoffsäuren mit durchlässigen Anionen, da diese in allen Konzentrationen durchlässig bleiben. Deshalb war es angezeigt, durch eine vielseitige, möglichst genaue, optische Analyse die Ultraviolett-Absorption des Nitrat-Ions im homogenen Zustand und in wäßriger Lösung mittels K. Schaefers Methode mit der der Halogen-Ionen zu vergleichen, zumal da v. Halban und L. Ebert¹⁵⁾ mit Hilfe der licht-elektrischen Extinktionsmethode gefunden haben, daß das stark absorbierende Nitrat-Ion in wäßriger Lösung durch Zusatz nicht absorbierender Salze optisch nicht konstant bleibt, und nach K. Schaefer¹⁶⁾ das bei 350° verflüssigte Kaliumnitrat doch etwas anders absorbiert als seine wäßrigen Lösungen. Allein schon das bereits bei 150° schmelzende Gemisch gleichmolarer Mengen von NO_3K , NO_3Na und $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$ unterscheidet sich im flüssigen Zustande von den verdünnten wäßrigen Lösungen so wenig, daß die optische Differenz bei 350° wohl fast nur durch den bekannten thermischen Effekt der Verschiebung des Spektrums nach dem Rot hervorgerufen wird. Und endlich absorbiert auch das in Chloroform leicht lösliche Tetrapropyl-aminiumnitrat in dieser Lösung nicht anders; wodurch, nebenbei bemerkt, der Nachweis Waldens, daß es darin ein guter Elektrolyt ist, dadurch bestätigt wird, daß es auch in indifferenten Medien als echtes Salz $[\text{NO}_3] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}$ und nicht etwa, was auch möglich wäre, als Pseudosalz $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ gelöst ist.

Aber auch die mit der empfindlichsten Extinktionsmethode von v. Halban und Ebert nachgewiesene optische Veränderung des Nitrat-Ions in wäßrigen Lösungen bei Anwesenheit fremder Salze ist mit K. Schaefers

¹⁴⁾ Z. Ang. 37, 227 [1924]. ¹⁵⁾ Ph. Ch. 112, 321 [1925].

¹⁶⁾ Ztschr. wissenschaftl. Photographie 8, 229 und 260.

genauester Absorptionsmethode nicht nachweisbar. Wäßrige Lösungen von Alkalinitraten blieben bei allen Konzentrationen, sowie bei Anwesenheit nicht absorbierender Salze innerhalb der Fehlergrenze dieser Methode mit der des wasserfreien Nitrat-Ions optisch identisch. Die durch v. Halban photo-elektrische Methode nachgewiesenen optischen Veränderungen in Lösungen sind eben von ganz anderer, viel geringerer Größenordnung, lassen sich aber auch hier chemisch durch Hydratation erklären. Der optische Effekt der Hydratisierung des Nitrat-Ions ist sicher sehr gering und muß auch schon deshalb geringer sein als der der Halogen-Ionen, weil die chemischen Veränderungen durch Hydratation beim Nitrat-Ion viel geringer sind als bei den Halogen-Ionen. Denn nur letztere werden durch mehrere Moleküle Wasser überhaupt erst zu komplexen Aquo-Ionen vom Typus der Ionen der Sauerstoffsäuren: $\text{Br}' \rightarrow [\text{Br}(\text{H}_2\text{O})_n]' \sim [\text{ClO}_4]'$, wogegen an das bereits an sich komplexe Nitrat-Ion mit einem zentralen Stickstoffatom ähnlich wie bei der Hydratation des Ammoniaks $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HOH}$, wahrscheinlich nur an die vierte Koordinationsstelle des Stickstoffatoms ein oder mehrere Wasser-Moleküle angelagert werden:



wodurch auch chemisch eine nur geringe Veränderung erzeugt wird. So besitzt dieser geringe optische Effekt gar nicht die fundamentale Bedeutung, die ihm v. Halban durch die Behauptung zuschreiben will, daß seine und L. Eberts Beobachtungen angeblich sich nicht mit den Anschauungen Hantzschs in Einklang bringen lassen. Im Gegenteil ist auch diese Beobachtung, die nach jenen Autoren nur auf elektrischen Veränderungen von nicht präzisierter Art beruhen soll, einfacher chemisch durch die — wahrscheinlich ganz allgemeine — Hydratisierung in Wasser gelöster Stoffe zu erklären. Ebenso wird auch von G. Scheibe¹⁷⁾ die von ihm nachgewiesene optische Veränderung des Acetons durch Wasser ganz analog durch Hydrat-Bildung erklärt.

Der optischen Sonderstellung der Alkalihaloide, die nur chemisch durch Hydratation erklärt werden kann, entspricht auch

II. Die chemische Sonderstellung der Alkalihaloide

in wäßriger Lösung hinsichtlich ihrer besonders großen „Neutralsalz-Wirkungen“ bei sogenannten katalytischen Vorgängen, durch die sie sich von denen der Sauerstoffsalze wesentlich unterscheiden. Dies gilt für ihre Wirkung bei der Diazo-Spaltung und in noch höherem Grade bei der Verseifung von Carbon-säure-estern.

a) Die Sonderstellung der Alkalihaloide bei der Spaltung des Diazo-essigesters durch Säuren in wäßriger Lösung.

Diese Zersetzung erfolgt bekanntlich im wesentlichen erstens pseudo-monomolar nach 1. Ordnung durch Wasser: $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 + n\text{HOH} \xrightarrow{\text{HX}} \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{N}_2$; zweitens dimolar, besonders durch Halogenwasserstoffe, nach 2. Ordnung: $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X} + \text{N}_2$. Die Konstanten der 1. Ordnung seien mit K_1 , die der 2. Ordnung

¹⁷⁾ B. 58, 589 [1925].

als K_2 und die der Gesamt-Spaltung $K_1 + K_2$ mit K bezeichnet. In beiden Fällen sind wahrscheinlich aliphatische Diazoniumsalze $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$ als primäre Produkte anzunehmen, die sich mit meßbarer Geschwindigkeit bilden und mit unmeßbar großer Geschwindigkeit zersetzen.

Von dieser durch Hrn. Karl Lorey ausgeführten Untersuchung sei hier nur das Wesentlichste, unter Ausschaltung der rechnerischen und experimentellen Einzelheiten, angeführt. Die drei Halogenwasserstoffe zersetzen den Diazo-ester in $n/50$ -Lösung und in gleichmolaren Mengen mit derselben großen Geschwindigkeit wie die Perchlorsäure, wenn man die nur bei den Halogenwasserstoffen auftretende bimolare Reaktion $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 + \text{HX} \rightarrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X} + \text{N}_2$ unberücksichtigt läßt. Salpetersäure wirkt etwas, Schwefelsäure merklich langsamer. Die aus der monomolaren (pseudo-katalytischen) Reaktion berechneten Konstanten K_1 ergaben folgende Durchschnittswerte aus gut miteinander stimmenden Versuchsreihen:

Säure ...	JH	BrH	ClH	ClO_4H	NO_3H	$\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{H}_2$
K_1	2.72	2.73	2.72	2.70	2.63	2.51

Die nur bei den drei Halogenwasserstoffen merkliche bimolare Reaktion (Bildung von Halogen-essigestern aus Diazo-essigester) bzw. deren Konstanten K_2 sind aber für jede Säure verschieden und steigen — wie bei der Zersetzung der Benzoldiazoniumhaloide $\text{Ar} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{X}$ — in der Reihenfolge ihrer Acidität $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$.

Dies gilt natürlich auch für aus beiden Reaktionen additiv berechneten Konstanten der Gesamt-Reaktion $K = K_1 + K_2$:

Säure	JH	BrH	ClH
K_1	2.72	2.73	2.72
K_2	1.47	0.48	0.08
K	4.19	3.21	2.80
Dimolar in Proz. .	35 %	15 %	3 %.

Bei Anwesenheit von je 100 Mol der zugehörigen Natriumsalze bzw. von 50 Mol Natriumsulfat auf 1 Mol Säure und 1 Mol Diazo-essigester, wodurch merkwürdigerweise die Wasser-Löslichkeit des Esters nicht verringert wird, steigen die Zersetzungs-Geschwindigkeiten zwar stets, aber die K_2 -Werte besonders stark auf Kosten der K_1 -Werte, so daß zum Vergleich der Halogenwasserstoffe mit den Sauerstoffsäuren nur die Konstanten der gesamten Zersetzungs-Geschwindigkeiten $K = K_1 + K_2$ benutzt werden können. Die folgenden Werte beziehen sich auf Lösungen von 0.02-n. Diazo-ester + 0.02-n. Säure + 100 Mol = 2-n. Salz. Zum besseren Vergleich der Effekte der Neutralsalz-Wirkungen seien vorher noch die zugehörigen K -Werte der salzfreien Lösungen angeführt.

	BrH	ClH	ClO_4H	NO_3H	$\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{H}_2$
K für Säure allein	3.21	2.80	2.70	2.63	2.51
K „ „ + 100 Mol Salz	55.5	41.4	15.3	9.85	3.23.

Die Geschwindigkeits-Konstanten wachsen also durch 100 Mol Salz für HBr rund um das 17-fache, bei HCl rund um das 15-fache, dagegen für ClO_4H noch nicht um das 6-fache, für NO_3H noch nicht um das 4-fache und für SO_4H_2 noch nicht um das $1\frac{1}{2}$ -fache.

Daß Alkalihaloidsalze viel stärker als die Alkalisalze der gleich starken Sauerstoffsäuren wirken, bedeutet natürlich, daß ihre Hydrate in Lösung besonders stabil sind und deshalb die stark hydratisierten Säuren am energischsten

in wasser-ärmere, aktivere Säuren überführen. Aber auch die Kationen wirken ähnlich, obgleich in geringerem Grade, je nach ihrer verschiedenen Hydratisierung, verschieden. Dies zeigt sich darin, daß nach Ersatz von 100 Mol NaCl bzw. NaBr durch 100 Mol anderer Alkalihaloide in obigen n_{50} -Lösungen folgende Werte erhalten wurden:

Diazo-Konstanten	LiCl	NaCl	KCl	NH ₄ Cl	NaBr	KBr
Gesamt K	49.5	41.4	29.8	23.4	55.5	41.7
Monomolar K ₁	12.1	12.4	8.5	6.4	8.3	5.0
Dimolar K ₂	37.4	29.0	21.3	17.0	47.2	36.7
Dimolar in Prozenten	75.5	70.0	71.4	72.5	85	88.

Die Konstanten der Gesamt-Zersetzungsgeschwindigkeit K und die der dimolaren Reaktion K₂ nehmen also durch die Lösungen der verschiedenen Alkalihaloide in derselben Reihenfolge LiCl > NaCl > KCl > NH₄Cl ab wie die Affinität der festen Salze zu Wasser. Ebenso verhalten sich, von der geringen Abweichung zwischen LiCl und NaCl abgesehen, die Konstanten der monomolaren Reaktionen. Wie also die festen Hydrate der Lithiumhaloide die wasser-reichsten und stabilsten sind, so gilt dasselbe auch für die in ihren Lösungen enthaltenen Hydrate, weil sie die größten chemischen Veränderungen durch Dehydratisierung hervorbringen. So ist auch die Wirkung der Alkalibromid-Lösungen auf die Aktivität des Bromwasserstoffs größer als die der Chloride auf Chlorwasserstoff, erstens weil ihre Hydratisierungs-Tendenz größer ist als die der Chloride, und zweitens weil die Aktivität der HBr mit steigender Konzentration stärker ansteigt, als die der HCl¹⁸⁾. Danach ist es selbstverständlich, daß die Zersetzungs-Konstanten auch mit der Konzentration der zugesetzten Alkalisalze steigen. Daß dieser Effekt sehr groß ist und mit der Konzentration des Salzes enorm steigt, zeigen die folgenden Versuchsreihen an Lösungen von 0.02-n. Diazo-ester, 0.02-n. HCl und von 0.1-n. bis 4-n. steigenden Mengen von NaCl:

Diazo-Konstanten	NaCl 0.1-n.	0.2-n.	1.0-n.	2.0-n.	4.0-n.
Gesamt K	3.78	4.60	14.1	41.4	209
Monomolar K ₁	2.99	3.17	7.1	12.4	38
Dimolar K ₂	0.79	1.43	7.0	29.0	171
Dimolar in Prozenten	21	31	50	70	82.

Auch daß die Geschwindigkeit der monomolaren Diazo-Spaltung bei der Steigerung der Konzentration des Kochsalzes von 0.1- auf 4.0-n. nur um das 13-fache, die der dimolaren Spaltung aber um mehr als das 200-fache steigt, ist auf die mit der Entwässerung enorm steigende Acidität des Chlorwasserstoffs zurückzuführen; denn die monomolare Reaktion $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 + n\text{HOH} \rightarrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{N}_2$ erfolgt in wäßriger Lösung mit mäßiger, die dimolare Reaktion $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} + \text{N}_2$ bei Abwesenheit von Wasser mit viel größerer Geschwindigkeit, wie die Versuche mit HCl in Chloroform ergaben¹⁹⁾. Und daß die Salze der starken Sauerstoffsäuren viel schwächer „katalytisch“ wirken, erklärt sich dadurch, daß die zugehörigen Säuren durch Dehydratation immer noch komplexe Sauerstoffsäuren bleiben, also viel weniger chemisch verändert werden als die Halogenwasserstoffe.

¹⁸⁾ B. 58, 612 [1925]. ¹⁹⁾ B. 58, 612 [1925].

b) Die Sonderstellung der Alkalihaloide bei der Verseifung von Estern in wäßriger Lösung gegenüber den Salzen der Sauerstoffsäuren ist noch schärfer ausgeprägt. Nach der Untersuchung von Hrn. Dr. L. Wolf, von der hier gleichfalls nur die wichtigsten Resultate, ohne experimentelle und rechnerische Daten, kurz angeführt seien, ist die sogenannte positiv katalytische Wirkung der Neutralsalze überhaupt nur bei den Haloidsalzen vorhanden; denn merkwürdigerweise wirken Natriumperchlorat und Natriumnitrat sogar umgekehrt als Reaktions-Verzögerer.

Untersucht wurde dies am Äthylformiat in n_{10} -Lösung bei 25°. Zunächst wurde festgestellt, daß die Lage des endgültig sich einstellenden Gleichgewichtes bei der Verseifung dieses Esters durch Neutralsalze nicht beeinflußt wird. Denn die für rein wäßrige Lösungen ermittelte Gleichgewichtskonstante der Reaktion $[H.COOC_2H_5 + H.OH \rightleftharpoons H.CO_2H + C_2H_5.OH]$ $K = 6.165$, nach der in n_{10} -Lösung 86% Ester verseift werden, veränderte sich nicht bei Anwesenheit derselben Mengen von Neutralsalzen, die bei Anwesenheit der zugehörigen Säuren deren Aktivität, gemessen durch die Verseifungs-Geschwindigkeit verändern, so daß es sich hierbei wirklich nur um echte Neutralsalz-Wirkungen handelt.

Gemessen wurden zuerst die Verseifungs-Geschwindigkeiten des Esters bei Anwesenheit der fünf stärksten einbasischen Säuren JH, BrH, ClH, ClO₄H und NO₃H, und sodann die Veränderungen der Geschwindigkeiten bei denselben Säuren, aber bei Anwesenheit gleicher Moleküle der zugehörigen Natriumsalze sämtlich in n_{10} -Lösungen. Die Mittelwerte zahlreicher, gut stimmender Einzelversuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei, um Raum zu sparen, nur die aus den Messungen berechneten Konstanten der Verseifungs-Geschwindigkeiten angeführt seien.

Säure	Konstante K für Säure allein	Konstante K' für Säure + Na-Salz	Differenz K'—K	Differenz in Prozenten
JH	0.0099	0.0109	+ 0.0010	+ 10
BrH	0.0137	0.0142	+ 0.0005	+ 3.7
ClH	0.0155	0.0163	+ 0.0008	+ 5.2
ClO ₄ H	0.0155	0.0146	— 0.0009	— 5.8
NO ₃ H	0.0152	0.0139	— 0.0013	8.6

Daß diese K-Werte viel weniger durch Neutralsalz-Wirkungen verändert werden, als bei der Diazo-Spaltung, liegt vor allem daran, daß in letzterem Falle 100 Mol Neutralsalze, hier aber nur je 1 Mol derselben verwendet werden konnten, weil die Löslichkeit des Äthylformiats in Wasser durch Salze stark, die des Diazo-essigesters aber kaum merklich herabgedrückt wird.

Aber dennoch zeigt sich deutlich, daß nur die Aktivität der drei Halogenwasserstoffe durch die zugehörigen Alkalihaloide verstärkt wird; was auch hier nur davon herrühren kann, daß sie beim Lösungsvorgang relativ stabile Aquo-Halogen-Ionen bilden, und daß sie durch deren wasser-entziehende Wirkung die Säuren wasser-ärmer und damit stärker machen. Daß die Neutralsalze der starken Sauerstoffsäuren nicht als positive, sondern als negative Katalysatoren wirken, könnte vielleicht ähnlich wie die bekannte Wirkung auf schwache Säuren davon herrühren, daß in diesen ziemlich konz. Lösungen eine kleine Menge der Säuren von ihren Neutralsalzen zu sauren Salzen gebunden und dadurch der Reaktion entzogen wird. Dafür spricht, daß dieser Effekt bei der stärksten Säure, der Perchlorsäure, geringer ist als bei der schwächeren Salpetersäure.

Aber am auffallendsten ist, daß die drei Halogenwasserstoffe bereits in rein wäßrigen Lösungen in ihrer katalytischen Wirksamkeit auf die Ester-Spaltung eine Sonderstellung einnehmen. Während ihre an der Inversions-Geschwindigkeit des Rohrzuckers und an der Spaltungs-Geschwindigkeit des Diazo-essigesters gemessenen Aciditäten in der Reihenfolge $\text{ClH} < \text{BrH} < \text{JH}$ wachsen, gilt für ihre katalytische Wirkung auf die Verseifungs-Geschwindigkeit des Esters nach obiger Tabelle die umgekehrte Reihenfolge $\text{JH} < \text{BrH} < \text{ClH}$, wobei der Effekt der Salzsäure gleich dem der Perchlorsäure wird.

Hiernach könnte die Acidität einer Säure nicht für eine konstante, sondern für eine variable, von der Natur der mit ihr reagierenden Stoffe abhängige Größe gehalten werden. Rein formell ist dies zuzugeben. Erachtet man aber im Sinne meiner Theorie die Tendenz zur Salzbildung als den chemischen Maßstab der Acidität oder Stärke einer Säure, so ist die Reihenfolge $\text{ClH} < \text{BrH} < \text{JH}$ die normale. Denn die starken Säuren bilden mit dem Diazo-ester primär Diazoniumsalze (die sich sekundär mit unmeßbarer Geschwindigkeit zersetzen), sicher mit Indicatoren additiv unter Umlagerung entweder Ammonium- oder Oxoniumsalze und ebenso mit Wasser, Alkoholen und Äther, sowie primär wohl auch mit den Zuckerarten, Oxoniumsalze. Und bei all diesen Reaktionen sind die Aktivitäten der Säuren verschieden, verändern sich aber stets in derselben Reihenfolge, die bei den kinetischen Spaltungsvorgängen (Zucker-Inversion und Diazo-Spaltung) durch die Verschiedenheit ihrer Zersetzungs-Geschwindigkeiten und bei den statischen Additionsvorgängen durch die verschiedene Lage der Gleichgewichte $\text{XH} + \text{R} \rightleftharpoons \text{X}[\text{HR}]$ gemessen und verglichen werden können. Wenn daher ausschließlich für die Ester-Verseifung in wäßriger Lösung die umgekehrte Reihenfolge der Wirksamkeit $\text{JH} < \text{BrH} < \text{ClH}$ gilt, so ist dies dadurch zu erklären, daß bei der primären Reaktion zwischen Säure und Ester nicht Oxoniumsalze vom Typus $\left(\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} < \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right) \text{X}$, sondern, weil das Carbonyl der Ester ungesättigter ist als das Äthoxyl, primär durch Addition von HX an C:O Derivate von Orthofettsäuren $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > \text{C} < \text{X} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ entstehen, wie dies auch bei anderen Umsetzungen der Carbonsäure-ester nachgewiesen ist²⁰⁾. Da nun aber die hierbei entstehende Bindung zwischen Kohlenstoff und Halogen für Jod am schwächsten und für Chlor am stärksten ist, so wirkt auch HJ am schwächsten und HCl am stärksten auf Ester primär additiv und sekundär spaltend ein.

Über die quantitative Zusammensetzung der Hydrate in Haloidsalz-Lösungen

hat die von Hrn. Joh. Sperling ausgeführte Untersuchung der Leitfähigkeiten und Zähigkeiten von möglichst konz. Lösungen dieser und auch einiger anderer sehr leicht löslicher Alkalisalze Anhaltspunkte ergeben. Die betreffenden Salze: NaJ , NaBr , KSCN und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ wurden in der geringsten, einer ganzen Zahl von Wasser-Molekülen entsprechenden Wassermenge bei 25° gelöst, sodann in einem besonders konstruierten Gefäß deren spezifische Leitfähigkeiten (K) direkt und dann nach Zusatz von weiteren 1 oder 2 Mol Wasser wieder gemessen usw. Auf Tafel VI sind die so erhaltenen K-Werte als Ordinaten und die Zahlen der auf 1 Mol Salz kommenden Wasser-Moleküle

²⁰⁾ Staudinger, B. 44, 1643 [1911].

als Abszissen aufgetragen. Das Ergebnis ist bemerkenswert. Die Leitfähigkeiten dieser Salze ändern sich mit Zunahme der Wasser-Moleküle diskontinuierlich und zeigen bei einer bestimmten Zahl von Wasser-Molekülen scharfe Maxima. Diese liegen für NaJ und NaBr bei 8 Mol Wasser. Mit abnehmender Zahl der Wasser-Moleküle, die bei Jodnatrium-Lösungen bis auf 5 Mol verringert werden konnten, nimmt also die spezifische Leitfähigkeit stark ab, ebenso aber auch, nur etwas

weniger stark, mit zunehmender Zahl der Wasser-Moleküle, und zwar von den Lösungen mit + 10 Mol Wasser ab annähernd proportional der Zahl der Wasser-Moleküle. Auch die konz. Lösungen von KSCN und $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, die viel besser leiten als die hierin nur wenig voneinander verschiedenen Lösungen von NaJ und NaBr, verhalten sich prinzipiell gleich; auch sie zeigen Leitfähigkeits-Maxima, und zwar erstere bei der Zusammensetzung KSCN + $6\text{H}_2\text{O}$, letztere bei der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ + $4\text{H}_2\text{O}$. Ihre Leitfähigkeiten fallen von hier aus sowohl mit Abnahme als auch mit Zunahme der Wasser-Moleküle, und zwar mit deren Abnahme sehr stark, mit deren Zunahme langsamer und bei etwas größerer Verdünnung annähernd regelmäßig. Auch bleiben diese Maxima bei höherer und niedriger Temperatur bestehen, wie am Ammoniumnitrat laut folgender Tabelle für $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ + 3, 4, 5 und 6 H_2O zwischen 10° und 75° festgestellt wurde, obgleich die spezifischen Leitfähigkeiten innerhalb dieser 65° mehr als doppelt so groß geworden sind.

Tafel VI.

Spezifische Leitfähigkeiten sehr konzentrierter Salzlösungen bei 25° .

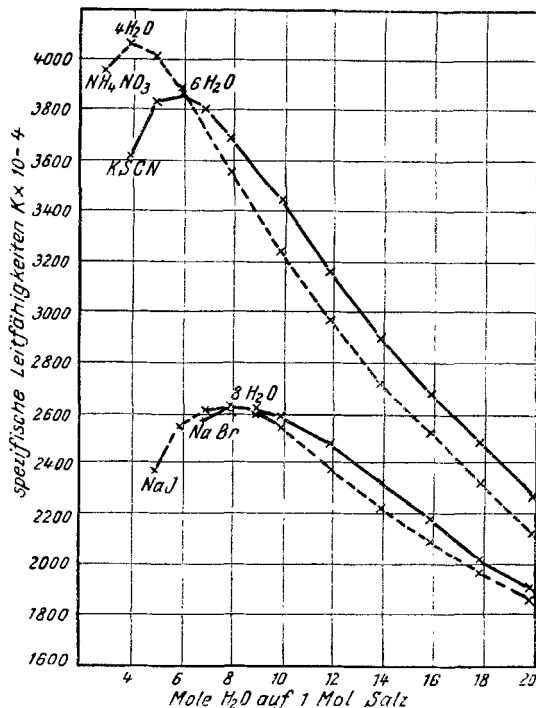


Tabelle 1.

$(\text{NH}_4)\text{NO}_3$	K bei 10°	K bei 25°	K bei 50°	K bei 75°
3 H_2O	0.3116	0.3961	0.5307	0.6563
4 H_2O	0.3232	0.4069	0.5472	0.6777
5 H_2O	0.3174	0.4022	0.5416	0.6681
6 H_2O	0.3072	0.3892	0.5270	0.6481

Die weitverbreitete Ansicht, daß die Leitfähigkeit der konz. Lösungen mit steigender Temperatur zurückgehe, gilt also wenigstens für die Alkalisalze nicht.

Nun werden allerdings die Leitfähigkeiten derartiger Lösungen, wie P. Walden²¹⁾ nach dem Vorgange von Sutherland²²⁾ zeigte, von deren Viscosität so stark beeinflußt, daß derartige Maxima verschwinden, wenn man die Werte der Leitfähigkeiten mit den η -Werten der Viscosität multipliziert. Alsdann liegen die so erhaltenen Zahlen auf Kurven, die sich asymptotisch einer Geraden nähern. Die folgende Tabelle 2 enthält für die oben untersuchten Salzlösungen links die Zahl der Wasser-Moleküle auf je 1 Mol Salz, sodann unter der Formel der Salze die Viscositäten und unter Δ die mit steigender Verdünnung sinkenden Differenzwerte.

Tabelle 2.

	Spez. Viscositäten, bezogen auf Wasser = 1 bei 18°.							
	(NH ₄)NO ₃	Δ	KSCN	Δ	NaBr	Δ	NaJ	Δ
3 H ₂ O	1.659		—		—		—	
4 H ₂ O	1.343	0.316	1.785		—		—	
5 H ₂ O	1.213	0.130	1.468	0.317	—		2.781	
6 H ₂ O	1.101	0.112	1.288	0.186	—		2.165	0.616
7 H ₂ O	—		1.196	0.092	2.226		1.761	0.404
8 H ₂ O	—		1.136	0.060	1.925	0.301	1.609	0.152
9 H ₂ O	—		—		1.736	0.189	1.491	0.118
10 H ₂ O	—		—		1.612	0.124	—	

Wie die Tabelle 2 an den Δ -Werten erkennen läßt, nehmen die Viscositäten der wasser-ärmsten Lösungen, wenn sie durch Zusatz von je 1 Mol H₂O in die am besten leitenden Lösungen übergehen, sehr viel stärker ab, als wenn diese letzteren durch weiteren Zusatz von je 1 Mol H₂O noch verdünnter werden. Hierdurch werden die Anomalien der Leitfähigkeiten erklärt; es wird aber auch bestätigt, daß in den bestleitenden Salzlösungen von der Zusammensetzung (NH₄)NO₃ + 4 H₂O, KSCN + 6H₂O, NaBr + 8 H₂O und NaJ + 8H₂O besondere Verhältnisse vorliegen, also wohl die der Konzentration der Lösungen entsprechenden Hydrate als Hauptkomponenten enthalten sind. Endlich ist es auch kaum ein Zufall, daß die Zahl der Wasser-Moleküle in diesen bestleitenden Salzlösungen 4, 6 oder 8 beträgt, also gleich ist den einfachsten und häufigsten Koordinationszahlen. Dies spricht insbesondere dafür, daß auch in diesen nicht isolierbaren Salzhydraten ebenso wie z. B. im isolierbaren Hydrat CaCl₂ + 6 H₂O durch die Wasser-Moleküle Koordinationsstellen besetzt werden. Hiernach sind also diese Hydrate Aquosalze von den Formeln

²¹⁾ Ph. Ch. 55, 246 [1906].

²²⁾ Phil. Mag. [6] 3, 161 [1902].

$(\text{NH}_4)(\text{OH}_2)_4\text{NO}_3$, $\text{K}(\text{OH}_2)_6\text{SCN}$, $\text{Na}(\text{OH}_2)_8\text{Br}$ und $\text{Na}(\text{OH}_2)_8\text{J}$ ²³⁾. Und da diese wasser-armen Hydratlösungen die besten Elektrolyte sind, in denen also das Produkt aus absoluter Ionen-Konzentration und Viscosität ein Maximum aufweist, und die Viscositäten bei weiterer Verdünnung nur noch relativ wenig abnehmen, so bedarf es für Herstellung des Zustandes der vollkommensten Elektrolyte in wäßrigen Salzlösungen nur einer sehr geringen Zahl von Wasser-Molekülen.

Zu ganz ähnlichen Schlüssen gelangt man aber auch, nach Versuchen von Hrn. K. Lorey, mit Hilfe der kinetischen Methode der Diazo-essigester-Spaltung für sehr konzentrierte Lösungen von CaCl_2 und CaBr_2 . Wie die folgende Tabelle zeigt, wird die in verdünnten wäßrigen Lösungen durch alle Säuren, also auch durch ClH und BrH , bewirkte Umwandlung des Diazo-esters unter chemischer Mitwirkung des Wassers in Glykolsäure-ester immer mehr durch seine unter Mitwirkung von ClH und BrH erfolgende Umwandlung in Chlor- bzw. Brom-essigester ersetzt, je mehr CaCl_2 bzw. CaBr_2 anwesend ist, und verläuft bei Anwesenheit von sehr viel Haloidsalz schließlich fast ausschließlich. Der Endzustand des Systems wurde durch Titration der nicht nach der letzteren Reaktion verbrauchten Halogenwasserstoffe ermittelt.

I.

Reaktionsverlauf in Lösungen von 0.02-n. HCl + 0.02-n. Diazo-ester + n Mol CaCl_2 .								
Konzentration von								
$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2$	0.4-n.	1.0-n.	2.0-n.	3.0-n.	4.63-n.	5.55-n.	6.94-n.	9.25-n.
Mole H_2O auf 1 Mol								
Salz	278	111	56	37	24	20	16	12
Bildung von CH_2Cl .								
COOC_2H_5 in Proz.	31%	50%	65%	75%	82%	85%	90%	95%.

II.

Reaktionsverlauf von 0.02-n. HBr + 0.02-n. Diazo-ester + n Mol. CaBr_2 .							
Konzentration von $\frac{1}{2} \text{CaBr}_2$							
	0.2-n.	2.0-n.	3.08-n.	3.46-n.	4.63-n.	6.94-n.	
Mole H_2O auf 1 Mol Salz							
	555	56	36	32	24	16	
Bildung von CH_2Br . COOC_2H_5 .							
	40%	82%	90%	92%	94%	98%	

Am bemerkenswertesten ist aber, daß Lösungen von der Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ (deren Konzentration wegen der Anwesenheit des Diazo-essigesters nicht noch mehr gesteigert werden kann) und in Lösungen von der Zusammensetzung $\text{CaBr}_2 + 16 \text{H}_2\text{O}$ fast nur noch Halogen-essigester, also fast gar kein nur unter Mitwirkung des Wassers erzeugbarer Glykolsäure-ester, entsteht. Denn danach ist in diesen Lösungen fast das gesamte Wasser chemisch an die Haloidsalze gebunden — wobei mindestens 6 Mol H_2O an das Calcium zum Kation $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]^{H'}$ angelagert werden und die übrigen Wasser-Moleküle die Halogen-Aquo-Anionen erzeugen.

Die in den konzentriertesten Lösungen von NaBr und NaJ oben nachgewiesenen Octohydrate werden wohl die Wasser-Moleküle gleichartig an die Alkalimetall-Ionen und an die Halogen-Ionen gebunden enthalten, im Sinne der Formel $[\text{Na}(\text{OH}_2)_4][(\text{OH}_2)_4\text{X}]$. Danach sind also zwei Tetraquo-Ionen

²³⁾ Daß die Koordinationszahl 8 bei den Wasser- und Ammoniak-Anlagerungsprodukten der positivsten Metalle (bis zum Calcium) häufig auftritt, zeigen auch folgende bekannte isolierte Verbindungen: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{O}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaBr}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + 8 \text{NH}_3$, $\text{Sr}(\text{NH}_3)_8$, $\text{Ba}(\text{NH}_3)_8$ u. a. m.

die Hauptkomponenten dieser ein Leitfähigkeits-Maximum zeigenden Lösungen. Mit steigender Verdünnung werden natürlich die wasser-reicheren, schwächer absorbierenden und — vielleicht wegen ihrer Größe — schwächer leitenden Halogen-Ionen zunehmen²⁴⁾, bis diese Hydratisierung so locker wird, daß ihr optischer Effekt unter die Grenze der Empfindlichkeit der photographischen Extinktionsmethode von K. Schaefer sinkt. Von diesem Punkte an darf man im Sinne dieser Methode von optischer Konstanz sprechen. Aber selbst wenn sich durch v. Halbins empfindlichere photo-elektrische Extinktionsmethode mit wachsender Verdünnung noch weiter ein geringer optischer Effekt nachweisen ließe, so würde dies nicht dafür sprechen, daß die Dissoziation selbst ein optisch bemerkbarer Vorgang wäre, sondern nur bedeuten, daß sich mit empfindlichen Methoden auch noch ganz lockere Hydratisierungen nachweisen lassen.

Mit Hilfe der Annahme, daß die Chlor-, Brom- und Jod-Ionen in wäßriger Lösung primär Tetraquo-Ionen bilden, gelangt man aber auch zu einer

Erklärung der annähernd gleichen Wanderungs- Geschwindigkeiten von Cl', Br' und J'

in wäßrigen Lösungen. Diese längst bekannte, aber noch nicht erklärte Tatsache ist besonders auffallend, da die Wanderungs-Geschwindigkeiten der chemischen und elektrischen Antipoden der Halogene, der Alkalimetalle, mit steigenden Atomgewichten bekanntlich stark steigen, und vor allem andererseits die Beweglichkeiten der Anionen der drei miteinander vergleichbaren Sauerstoffsäuren der Halogene in der Reihenfolge $\text{ClO}_3 > \text{BrO}_3 > \text{JO}_3$, also mit steigenden Atomgewichten der Halogene, d. i. der Zentralatome der anionischen Komplexe, abnehmen. Da nun nach zahlreichen, wenigstens qualitativ übereinstimmenden Untersuchungen die große Verschiedenheit der Ionen-Beweglichkeiten der Metall-Kationen ($\text{Li} = 33.4$, $\text{Na} = 43.5$, $\text{K} = 64.5$ und $\text{Rb} = 67.5$) durch die Verschiedenheit ihrer (mit steigenden Atomgewichten abnehmenden) Hydratation bedingt ist, worauf auch das Sinken der Temperatur-Koeffizienten der Wanderungs-Geschwindigkeiten mit steigender Beweglichkeit der betreffenden Ionen hindeutet, so wird die annähernde Gleichheit der Ionen-Beweglichkeiten von $\text{Cl}' = 65.6$, $\text{Br}' = 67.6$ und $\text{J}' = 66.5$ und ihrer Temperatur-Koeffizienten $\text{Cl}' = 0.0216$, $\text{Br}' = 0.0215$, $\text{J}' = 0.0213$ durch die Gleichheit ihres Hydratationsgrades verursacht sein, da ja die Hydratation dieser Ionen nunmehr optisch bewiesen worden ist. Daß aber mindestens vier Wasser-Moleküle erforderlich sind, um gleich schnell wandernde Aquo-Halogen-Ionen $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_4]$ zu erzeugen, ergibt sich aus folgender Betrachtung: Die Wanderungs-Geschwindigkeiten der Halogen-Ionen sind nicht nur untereinander, sondern auch der des Anions der Perchlorsäure $(\text{ClO}_4)' = 64$) fast gleich. In dieser hat aber das Chlor in erster Sphäre 4 O-Atome²⁵⁾ gebunden. Da nun die Wanderungs-Geschwindigkeiten der Halogensäuren mit 3 O-Atomen recht verschieden sind, ist wohl die Besetzung von 4 Koordinationsstellen in erster Sphäre die Vorbedingung für die annähernd

²⁴⁾ siehe auch Rabinowitsch, Ph. Ch. 99, 353.

²⁵⁾ Daß die Perjodsäure viel schwächer ist und schlechter bzw. ganz anders leitet als die Perchlorsäure, ist nur eine scheinbare Anomalie; denn sie ist in wäßriger Lösung nicht, wie von verschiedenen Autoren angenommen wird, als einbasische Säure mit dem Ion $(\text{JO}_4)'$ gelöst, sondern bildet, ähnlich der Phosphorsäure, durch Hydratisierung mehrbasische, schwächere Säuren von geringerem Leitvermögen.

gleiche Wanderungs-Geschwindigkeit der Halogen-Ionen, die nach der oben gegebenen Formulierung durch Anlagerung von 4 Wasser-Molekülen erfüllt ist. Der tiefere Grund dafür, daß zur Erreichung gleicher Wanderungs-Geschwindigkeiten gerade 4 Atome oder Moleküle in erster Sphäre gebunden sein müssen, dürfte der sein, daß nur dann eine wohl tetraedrisch gebaute, erste Sphäre die Grundlage dazu bildet, daß die weitere Hydratation symmetrisch so verläuft, daß schließlich für die Größe des hydratisierten Ions weniger das Atomvolumen seines Zentralatoms, als, wie oben erwähnt, die Raumerfüllung der in den äußeren Sphären angelagerten Wasser-Moleküle maßgebend ist.

Über die Natur der Hydrate der Halogenwasserstoffe sind noch einige Angaben chemischer Art zu machen.

Daß in den Lösungen von HCl, HBr und HI die Wasserstoffatome zu Hydroxonium-Kationen geworden sind, ist bekanntlich von mir dadurch bewiesen worden²⁶⁾, daß die Lösungen von HBr in Wasser optisch identisch mit denen von KBr und NH₄Br, aber auch mit denen in Alkohol und Äther sind — wonach in diesen Lösungen additiv die Salze Br[H₃O], Br[H₂O.C₂H₅] und Br[HO(C₂H₅)₂] teils dissoziiert, teils nicht dissoziiert vorhanden sind²⁷⁾. Außerdem ist inzwischen von H. Grimm²⁸⁾ gezeigt worden, daß das Monohydrat HCl + H₂O, analog dem der Perchlorsäure nach Volmer, das Oxoniumsalz von der Formel Cl[H₃O] ist. Und da die Salzbildungs-Tendenz der Halogenwasserstoffe in der Reihenfolge ClH < BrH < JH steigt, so bilden auch BrH und JH, also alle drei Halogenwasserstoffe, mit Wasser primär Hydroxoniumsalze X[H₃O]. Hierdurch wird auch bestätigt, daß die

²⁶⁾ B. 58, 612 [1925].

²⁷⁾ Die Existenz des Salzes Br[HO(C₂H₅)₂] hat L. Ebert, Naturwiss. 13, 681 [1925], als „nicht sehr wahrscheinlich“ bezeichnet, weil nach seiner Messung der Dielektrizitätskonstante die Lösung von HBr in Äther nicht deutlichen Salzcharakter zeigen soll, während er mein durch die Diazo-essigester-Reaktion (B. 58, 612 [1925]) gewonnenes Resultat, daß HCl in Äther als stabiles Ätherat der Pseudosäure, also nicht als Salz, gelöst ist, sachlich bestätigt. Da der Autor seine Versuche leider nur andeutet, kann im einzelnen hierauf nicht eingegangen werden. Unser optischer Befund an der Lösung von HBr in Äther wird aber gerade dadurch bestätigt, daß eine ätherische Lösung von HBr als Oxoniumbromid ebenso wie die wäßrige Lösung, bei der Diazo-essigester-Reaktion im Gegensatz zur ätherischen Lösung von HCl sehr aktiv ist. Da die Messungen der Absorption von HBr in Äther auch deshalb richtig sein müssen, weil die einzig mögliche Verunreinigung durch Br₂ (als HBr₃) eine sehr starke Absorption hervorrufen würde, ist die optische Identität von HBr in Äther mit der von HBr (und KBr) in Wasser nicht anzuzweifeln. Wenn daher Hr. L. Ebert den hieraus gezogenen Schluß anzweifelt, daß HBr in Äther als das Oxoniumsalz Br[HO(C₂H₅)₂] gelöst sei, ohne eine andere Erklärung zu geben, so ist dieser Zweifel ungerichtet.

Zur Wahrung der Priorität muß noch Folgendes festgestellt werden: In einer früheren Arbeit hat L. Ebert (Naturwiss. 13, 393 [1925]) auch wichtige Resultate meiner früher publizierten Untersuchung über die Halogenwasserstoffe — vor allem die Reihenfolge ihrer Acidität (ClH < BrH < JH), sowie, daß ClH in Benzol ohne chemische Veränderung in Äther als Solvat ohne Salzcharakter und in Alkohol als Oxoniumsalz gelöst ist —, zwar auf originelle Weise bestätigt, sie aber dadurch als neue Tatsachen hingestellt, daß er auf die Übereinstimmung mit meinen Resultaten nicht hinweist, geschweige denn meine Arbeit in diesem Zusammenhang zitiert, so daß die zahlreichen Leser der „Naturwissenschaften“, die die Fachzeitschriften schwerlich lesen, Hr. Ebert die Autorschaft dieser von mir aufgefundenen, wohl nicht ganz unwichtigen Tatsachen zuschreiben müssen.

²⁸⁾ Z. El. Ch. 31, 476 [1925].

Halogenwasserstoffe, weil sie schon mit 1 Mol. Wasser (analog wie mit Ammoniak) echte Salze erzeugen, nicht nach A. Werner Aquosäuren, sondern Pseudosäuren sind²⁹⁾. In diesen einfachsten, nur bei tiefen Temperaturen stabilen Hydroxoniumhaloiden hydratisieren sich also erst sekundär die Halogen-Ionen zu Aquo-Ionen und schließlich durch noch mehr Wasser auch noch das Hydroxonium zu wasser-reicheren Kationen $[H(OH_2)_n]$.

Da die Hydratisierungen exotherme Vorgänge sind, so werden diese Aquosalze, also in üblicher Ausdrucksweise: die wäßrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe, mit steigendem Wassergehalt bei gewöhnlicher Temperatur immer stabiler, was sich dadurch äußert, daß deren chemische und katalytische Wirksamkeit mit steigender Verdünnung abnimmt. Umgekehrt „verwittern“ natürlich mit steigender Temperatur die wasser-reichsten Hydroxonium-Aquosalze; doch bleiben hydratische Salze noch in den fast konstant siedenden wäßrigen Lösungen enthalten. Deren Existenz folgt eigentlich schon aus der längst bekannten, aber in ihrer Bedeutung nicht genügend gewürdigten Tatsache, daß nur die wäßrigen Lösungen der Halogenwasserstoffe und der starken Sauerstoffsäuren, wie der Perchlorsäure, d. i. des Hydroxoniumperchlorats, höhere Siedepunkte zeigen als ihre beiden Komponenten, nicht aber SO_2 , NH_3 und andere Stoffe, die aus wäßrigen Lösungen unter 100° vollständig entweichen. Die Siedepunkte der wäßrigen Halogenwasserstoffsäuren sind also die Temperaturen des Zerfalls ihrer hydratisierten Oxoniumsalze in Halogenwasserstoff und Wasser. Die weitverbreitete Annahme, daß diese Flüssigkeiten deshalb keine chemischen Verbindungen seien, weil deren Zusammensetzung vom Druck abhängig ist, ist also durch die Annahme zu ersetzen, daß sie aus bestimmten, obgleich durch Druck und Temperatur leicht veränderlichen „Hydraten“ (richtiger hydratisierten Oxoniumsalzen) bzw. aus Gleichgewichten solcher bestehen. So entspricht die Zusammensetzung der bei 110° und 760 mm siedenden wäßrigen Salzsäure fast genau der des Octohydrates $ClH + 8 H_2O$: ber. ClH 20.20%; gef. ClH 20.24%. Die Zusammensetzung der unverändert destillierenden Säure wird auch bei Veränderung des Drucks nur wenig geändert; denn eine solche Salzsäure enthält bei 2500 mm nur 2.24% weniger und bei dem sehr niedrigen Druck von 50 mm nur 3% HCl mehr als bei 760 mm.

Auch die Existenz des Tetrahydrats $ClH + 4 H_2O$ als Hauptkomponente einer wäßrigen Salzsäure von dieser Zusammensetzung hat sich chemisch dadurch nachweisen lassen, daß die Löslichkeit von Kochsalz in Salzsäure, die bekanntlich mit abnehmendem Wassergehalt abnimmt, bei einem Gehalt von 4 Mol H_2O auf 1 Mol $NaCl$ bei 0° fast gleich Null wird, wie folgende Tabelle der Löslichkeit von $NaCl$ in 100 ccm wäßriger Salzsäure bei 0° zeigt:

In 100 ccm	$HCl + 12 H_2O$	$HCl + 8 H_2O$	$HCl + 6 H_2O$	$HCl + 4 H_2O$
$NaCl$	9.0 g	3.0 g	1.3 g	0.3 g.

²⁹⁾ Hiernach sind auch andere homöopolare Stoffe, die wie die Halogenwasserstoffe durch Wasser oder Alkalien in Säuren übergehen, z. B. CO_2 , $PtCl_4$, $Hg(CN)_2$ und andere, nicht mehr nach P. Pfeiffer (Neuere Anschauungen a. d. Gebiet d. anorgan. Chem. 256 [1923]) in Anlehnung an A. Werner als Aquosäuren zu bezeichnen; sie sind aber auch nicht Pseudosäuren, da sie überhaupt keine durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome besitzen. Vielmehr bleibt CO_2 ein Säure-anhydrid, $PtCl_4$ ein erst durch chemische Reaktion mit Wasser säure-bildendes Chlorid, und $Hg(CN)_2$ ein Pseudosalz, das durch Kali additiv das Salz einer komplexen Säure $[Hg(CN)_2(OH)]K$ bildet.

Denn dies bedeutet natürlich, daß in der letztgenannten Lösung fast alle 4 Mol H_2O deshalb nicht mehr lösend auf Kochsalz wirken können, weil sie chemisch an die Säure gebunden sind, und zwar mit einer die Lösungs-Tension des Kochsalzes übertreffenden Energie. Daß leichter lösliche Chloride sich in dieser Säure leichter lösen, z. B. NH_4Cl zu 2.5%, ist selbstverständlich; denn entsprechend deren größerer Lösungs-Tension bilden sich dann Lösungsgleichgewichte von Hydraten der Säure und der Salze. Auch daß bisher durch thermische Analyse weder das Tetrahydrat noch ein wasser-reicheres Hydrat, sondern nur das Trihydrat sicher nachgewiesen worden ist, spricht nicht gegen deren Existenz. Bestehen doch z. B. von HBr das Tetrahydrat und von den Alkalihaloiden die in dieser Arbeit optisch nachgewiesenen Hydrate zwar in Lösung, aber nur ausnahmsweise im festen Zustand.

Zusammenfassung.

Die Alkalichloride, -bromide und -jodide, obgleich anscheinend die einfachsten und normalsten Salze, verhalten sich optisch und chemisch eigenartiger als die übrigen Alkalisalze. Im Gegensatz zu den homogenen Säuren, deren Absorption symbat mit ihrer Acidität in der Reihenfolge $HCl < HBr < HJ$ steigt, sind deren Alkalisalze sämtlich im festen Zustande durchlässig, werden aber in wäßrigen Lösungen optisch verschieden; ihre Absorption wächst auch dann in der Reihenfolge der Acidität ihrer Säuren: $MeCl < MeBr < MeJ$, ist aber viel schwächer als die der homogenen Säuren und, entgegen den Literatur-Angaben, wenigstens bei den Na- und K-Salzen, nicht selektiv. Zwar bleibt die Absorption der Lösungen der Chloride noch so schwach, daß sie, wie die des Chlorwasserstoffs, bisher nicht bestimmbar ist; aber die der Bromide und Jodide wird mit der der Lösungen von Brom- bzw. Jodwasserstoff schon bei mäßiger Verdünnung identisch. Wasser wirkt also als „Lösungsmittel“ auf HBr und HJ so stark hypsochrom und auf $MeBr$ und MeJ so stark bathochrom, daß die großen optischen Unterschiede zwischen den stark absorbierenden Wasserstoffverbindungen und ihren gar nicht absorbierenden Alkalisalzen in wäßriger Lösung verschwinden, indem durch die optisch nivellierende Wirkung des Wassers Lösungen von mittelstarker Absorption entstehen. Die optische Identität der Säure- und Salzlösungen wird chemisch dadurch hervorgerufen, daß die homöopolaren Wasserstoffverbindungen XH durch Wasser „hypsochrom“ primär in Hydroxoniumsalze $X[H_3O]$ übergehen; der bathochrome Effekt bei der Lösung der durchlässigen heteropolaren Salze aber dadurch, daß die im festen Zustande nicht absorbierenden Halogen-Ionen sekundär in absorbierende Aquo-Ionen übergehen. Merkwürdigerweise wirkt aber das Wasser optisch nicht proportional seiner Konzentration, da die konzentriertesten Lösungen wie auch die des verflüssigten Salzes $CaBr_2 + 6H_2O$ am stärksten absorbieren. Vielleicht bilden sich zunächst wasser-arme Hydrate vom Typus $Me \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ (OH_2)_n \\ \diagdown \end{array} X$, die sodann in

die schwächer absorbierenden, normalen, wasser-reichen Hydrate $[Me(OH_2)_n][{(OH_2)_mX}]$ übergehen. Bei Anwesenheit von Schwefeldioxyd wird die Absorption durch Bildung anionischer Komplexe vom Typus $[{(OH_2)_nX(SO_2)_m}]'$ so gesteigert, daß dieser Effekt auch bei den Chloriden nachweisbar ist. Im Gegensatz hierzu bleiben die Alkalisalze der durchlässigen Sauerstoffsäuren in Lösung durchlässig und schwächen sogar die Absorption der Lösungen des Schwefeldioxyds durch Dehydratisierung des Hydrats $SO_2 \cdot (H_2O)_n$. Auch die starke Selektiv-Absorption des Nitrat-Ions und der verflüssigten Gemische von Alkalinitraten wird in wäßriger Lösung so wenig durch Hydratation verändert, daß dies durch die Absorptionsmethode nicht nachweisbar ist. Der optischen Sonderstellung der Haloidsalze entspricht auch ihre chemische Sonderstellung bei den „Neutralsalz-Wirkungen“. Denn $MeCl$, $MeBr$ und MeJ verstärken die sogenannten katalytischen Wirkungen von HCl , HBr und HJ durch ihre wasser-entziehende Wirkung weit mehr als alle anderen Salze die der zugehörigen Säuren. Sie sind sogar von den bisher untersuchten Salzen die einzigen, die diesen Effekt bei der Verseifung von Estern verstärken, da Perchlorate, Nitrate und Sulfate hier umgekehrt als negative Katalysatoren wirken.

Bei der letzten Reaktion wirken auch die drei Halogenwasserstoffe in der Reihenfolge $\text{JH} < \text{BrH} < \text{ClH}$, also umgekehrt wie bei den auf intermediärer Bildung von Ammonium- oder Oxoniumsalzen beruhenden Vorgängen, wohl deshalb, weil bei der Ester-Katalyse als Zwischenprodukte keine Salze, sondern homöopolare Additionsprodukte vom Typus der Orthocarbonsäuren entstehen.

Die Existenz bestimmter Hydrate als Hauptkomponenten der hydratischen Lösungs-Gleichgewichte von Alkalihaloidsalzen wird dadurch wahrscheinlich, daß dann Maxima der spezifischen Leitfähigkeiten auftreten, wenn auf 1 Mol Salz die den bekannten Koordinationszahlen 4, 6 und 8 entsprechenden Mole Wasser vorhanden sind. Danach bestehen folgende Hydrate als Aquosalze: $(\text{NH}_4)\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSCN} + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaBr} + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaJ} + 8\text{H}_2\text{O}$. Auch in den Lösungen der Halogenwasserstoffe sind bestimmte Hydrate chemisch nachweisbar. So ist in einer Salzsäure $\text{ClH} + 4\text{H}_2\text{O}$ das gesamte Wasser (wie in der kryoskopisch nachgewiesenen Verbindung $\text{BrH} + 4\text{H}_2\text{O}$) chemisch gebunden, weil sich in dieser Säure Kochsalz nur noch spurenweise löst. Und die bei 110° siedende Säure, die bei 760 mm genau der Formel $\text{ClH} + 8\text{H}_2\text{O}$ entspricht, enthält als Hauptkomponente ein salzartiges Octohydrat $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_8\text{H}$, wie die Salzhydrate Br , $\text{J}(\text{H}_2\text{O})_8\text{Na}$. Die Formeln dieser Octohydrate sind wahrscheinlich in die symmetrischen Komplexformeln $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{O})_4\text{Me}]$ und $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_4][(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}]$ mit zwei Tetraquo-Ionen aufzulösen. Denn mit derselben Annahme läßt sich auch die fast gleiche Wanderungsgeschwindigkeit von Cl' , Br' und J' -Ion erklären, die deshalb besonders merkwürdig erscheint, weil einerseits die Anionen der Säuren ClO_3H , BrO_3H und JO_3H und andererseits die Kationen der Alkalimetalle — letztere wegen Verschiedenheit ihres Hydratationsgrades — verschieden schnell wandern.

Daß die Halogen-Ionen in wäßriger Lösung als Zentralatome mit der Koordinationszahl 4 in erster Sphäre 4 Wasser-Moleküle zu Tetraquo-Ionen $[\text{X}(\text{H}_2\text{O})_4]$ von fast gleicher Beweglichkeit binden, wird auch dadurch gestützt, daß ClH , BrH und JH schon in mäßig verdünnten Lösungen ebenso stark sind und chemisch ebenso gut leiten wie die Perchlorsäure; denn auch danach werden ihre Aquo-Ionen gleich dem Anion $[\text{ClO}_4]'$ vier Sauerstoffatome in der Außensphäre enthalten.

Zum Schluß noch ein Wort über die Kritik, die v. Halban³⁰⁾ an einigen bereits früher in Umrissen veröffentlichten Resultaten dieser Arbeit³¹⁾ geübt hat. Nach ihm sei es besonders das „Verhalten der Jodide, wobei (von mir) der Widerspruch zwischen Theorie und Erfahrung früher ignoriert und nun durch eine neue Annahme aus der Welt geschafft wird“. Diese neue Annahme soll darin bestehen, daß ich der „Solvation“, die nach meiner früheren Auffassung keine wesentliche Änderung der Lichtabsorption bewirkt, jetzt angeblich sehr wesentliche optische Effekte beim Verhalten der Jodide zuschreibe. Hierzu Folgendes: Bekanntlich werden allgemein, aus praktischen Gründen, nur solche Vorgänge als Solvationen bezeichnet, bei denen die Absorption durch das betreffende Lösungsmittel nicht wesentlich verändert wird, und zwar nach meiner chemischen Theorie deshalb, weil sich hierbei keine oder nur so lockere Additionsprodukte bilden, daß die Konstitution der gelösten Stoffe nicht wesentlich verändert wird. Aber eine scharfe Grenze zwischen diesen lockeren Solvaten und denjenigen zahlreichen Stoffen, die durch Bildung definierter Anlagerungsprodukte, also vor allem in wäßriger Lösung durch Hydrat-Bildung, optisch und chemisch stark verändert werden, ist hier, wie bei allen der Zweckmäßigkeit entsprungenen Definitionen, nicht zu ziehen. Dennoch können Solvationen und Hydratationen häufig bei ein und demselben Salz als gesonderte Vorgänge getrennt und neben bzw. nacheinander beobachtet werden. So wirkt das Wasser bei der Lösung des roten Kobaltchlorid-Hexahydrats, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ nur als Solvens, weil sich in der roten Lösung das chromophore Hexaquo-Kation nicht verändert. Wenn aber das blaue Dihydrat $\text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in wäßriger Lösung mit der des roten Hexahydrats optisch identisch wird, so ist diese starke optische Veränderung nicht durch Solvation, sondern durch

³⁰⁾ Z. El. Ch. **29**, 434 [1923], **30**, 601 [1924].

³¹⁾ Z. El. Ch. **29**, 221 [1923], **30**, 194 [1924].

die chemische Wirkung des Wassers hervorgebracht, indem das blaue Dihydrat sich vor der Lösung erst in das hellrote Hexahydrat $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$ verwandelt. Dasselbe gilt auch für solche mit starken optischen Veränderungen verbundenen Lösungsvorgänge, bei denen die betreffenden Hydrate im festen Zustande nicht isoliert werden können; wie denn auch nach allgemeiner Auffassung das Jod in seiner sehr verdünnten gelben wäßrigen Lösung als ein dem Chlor-Hydrat ähnliches Jod-Hydrat enthalten ist. Und obgleich die meisten Hydratationen optisch hypsochrome Vorgänge sind, so gibt es doch auch bathochrome Hydratationen, wie den Übergang des farblosen, wasser-freien Kupfersulfats in sein blaues Hydrat. Diesem letzterwähnten Vorgang sind also die hier behandelten bathochromen Hydratationen der wasserfrei durchlässigen Haloidsalze im Ultraviolett ganz analog. Eine solche Erklärung dieser Phänomene wird von v. Halban als „eine neue, widerspruchsvolle Annahme“ bezeichnet. Seine weitere, mir völlig unverständliche Behauptung, daß ich auch „für die elektrolitische Dissoziation solche Zugeständnisse (wie für die optischen Effekte der angeblichen Solvation) mache“, kann wohl nur auf einem Mißverständnis beruhen. Jedenfalls braucht seinem auf derartigen Behauptungen konstruiertem Satz, daß hiernach von meiner Theorie nichts mehr übrig bleibt“, nur das Ergebnis dieser Untersuchung gegenübergestellt zu werden: Die optischen Veränderungen der Alkalihaloide durch Wasser und die besonderen chemischen Effekte ihrer Lösungen lassen sich gleich denen der Halogenwasserstoffe chemisch einfach nur durch eine Verbindung der Hydrat-Theorie mit der der komplexen Stoffe erklären. Aber auch dann, wenn man sich auf den von v. Halban betonten und allgemein anerkannten Standpunkt stellt, daß zwischen seiner und meiner Auffassung in letzter Instanz die größere Zweckmäßigkeit bzw. der Erfolg entscheidet, genügt es, darauf hinzuweisen, daß v. Halban meiner Theorie der Säuren und Salze oder allgemeiner der Elektrolyte und Pseudo-elektrolyte (Pseudo-säuren und Pseudo-salze) eine andere Theorie bisher nicht gegenübergestellt hat.

Meinem Privatassistenten Hrn. Dr. A. Weißberger spreche ich für seine wertvolle Mitarbeit meinen besten Dank aus.

185. Paul Nylén: Zur Kenntnis der organischen Phosphorverbindungen, II.: Über β -Phosphon-propionsäure und γ -Phosphon-*n*-buttersäure.

(Eingegangen am 7. April 1926.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde über die drei ersten Glieder der Phosphon-carbonsäuren²⁾ berichtet, nämlich über die Phosphon-ameisensäure, die Phosphon-essigsäure und die α -Phosphon-propionsäure. Von diesen ist jedoch die Phosphon-ameisensäure nicht in freier Form, sondern nur in Salzen und Estern beständig.

Als Ausgangsmaterial für die Phosphon-carbonsäuren bzw. ihre Salze dienen die neutralen Ester, die ihrerseits auf zwei verschiedenen Wegen gewonnen wurden: 1. durch Kondensation von Triäthylphosphit mit dem Äthylester der betreffenden halogen-substituierten Fettsäure, 2. durch Umsetzung von Natrium-diäthylphosphit mit den Halogen-fettsäureestern.

Zur Darstellung der höheren Homologen wurde ausschließlich die zweite, etwas modifizierte Methode angewandt, da sie bequemer in der Ausführung

¹⁾ B. 57, 1023 [1924].

²⁾ Als „Phosphon-carbonsäuren“ bezeichne ich solche Carbonsäuren, in denen ein Wasserstoffatom der Alkylgruppe gegen das Radikal $-\text{P}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_2$, für welches ich den Namen Phosphon vorgeschlagen habe, ausgetauscht ist.