

Fällungswärme der Bleichloride mit Chromat bei 18°.

g PbCl ₂ in 110 g Wasser	Temp.-Erhöhung	Wasser-Wert	cal	Verdünnungswärme (K ₂ CrO ₄) cal	Fällungswärme kcal pro Mol
a) PbCl ₂ commune					
0.9429	0.2475°	128.5	31.83	6.03	11.17
0.9429	0.2475	128.9	31.93	5.93	11.17
0.8626	0.2275	128.8	29.32	5.25	11.15
Mittel: 11.16 ± 0.01 kcal pro Mol					
b) PbCl ₂ de uranio					
0.9553	0.2525°	129.0	32.59	5.96	11.17 kcal pro Mol.

Die Reaktionen spielen sich momentan ab: nach 2 Ablese-Intervallen = 1 Min. beginnt einwandfrei die Nachperiode. Die „spezif. Gangänderung“, die Konstante des Newtonschen Abkühlungsgesetzes, deren Konstanz die beste Kontrolle beim nicht-adiabatischen Calorimetrieren ist, war bei dem einen Versuch mit PbCl₂ de uranio die gleiche wie bei allen anderen Messungen mit dem Calorimeter, so daß wir zu dem einen Wert volles Vertrauen haben und ihn nicht als das Produkt eines glücklichen Zufalles ansehen. Der Theorie entsprechend, sind die beiden Wärme-Tönungen innerhalb der Versuchsfehler (1⁰/₀₀) gleich.

Zusammenfassung.

Von Uran-Bleichlorid (Pb = 206.05) und von gewöhnlichem Bleichlorid werden physikalisch-chemische Konstanten gemessen: die Molekularvolumina der festen und der gelösten Salze sind gleich; die Dichten der gesättigten Lösungen sind verschieden; der Zuwachs des Brechungsvermögens von Wasser durch gleiche gelöste Mengen Salz sind ein wenig verschieden, die Molekularrefraktionen der beiden gelösten Salze sind gleich; die Äquivalentleitfähigkeiten von beiden fast gesättigten Lösungen sind so gut wie gleich; die Fällungswärmen als Chromate sind gleich.

Braunschweig, Techn. Hochschule. Phys.-chem. Institut, 12. Juni 1928.

**232. Eduard Hertel und Jakob van Cleef:
Über Komplex-Isomerie und Komplex-Salz-Isomerie.**

(Eingegangen am 9. Juni 1928.)

Unterschiede der Komplex-Isomeren.

In zwei vorangehenden Veröffentlichungen konnte der eine¹⁾ von uns über die Existenz von Isomeren berichten, die zwei verschiedenen Klassen von Molekülverbindungen angehören. Beispielsweise liefert das System 2.6-Dinitro-phenol . . . 1.4-Brom-naphthylamin eine gelbe Molekül-Verbindung vom Schmp. 91.5° und eine rote vom Schmp. 84.5° bei gleicher Zusammensetzung (1:1). Der Konstitutionsbeweis wurde für beide Körper durch Analogie-Schlüsse geführt. Da nun zwei von G. R. Levi²⁾ mit Cu_K-Strahlung ausgeführte Pulver-Aufnahmen von gelbem und rotem Queck-

1) E. Hertel, B. 57, 1559 [1924], A. 451, 179 [1926].

2) Gazz. chim. Ital. 54, 709 [1924].

silberoxyd innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmten, welche Feststellung von T. Barth³⁾ bestätigt wurde, war es für uns von Interesse zu erfahren, ob sich die beiden Formen der komplex-isomeren Systeme ebenso verhalten oder ob die Gitter der beiden Modifikationen so verschieden voneinander sind, daß sich in den Pulver-Aufnahmen deutliche Unterschiede bemerkbar machen.

Unter dem Orthoskop erscheinen die gelben Kryställchen des oben genannten Systems als feine Nadelchen, die in ihrer Längsrichtung und senkrecht dazu gerade Auslöschung zeigen. Ferner erweisen sie sich als schwach dichroitisch. Die roten Krystalle verhalten sich ähnlich, es sind ganz dünne Nadeln — stark dichroitisch — und löschen in der Richtung der Nadelachse aus.

Von beiden Modifikationen wurden in derselben Camera Debye-Scherrer-Diagramme aufgenommen, die so große Unterschiede in der Anordnung der Interferenzkreise aufweisen, daß an der prinzipiellen Verschiedenheit der Krystallgitter kein Zweifel bestehen kann. (Fig. 1.)

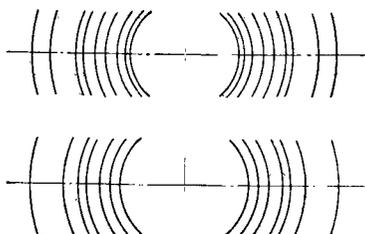


Fig. 1. Vergleich der Debye-Scherrer-Diagramme der beiden Isomeren des Systems 2,6-Dinitro-phenol 1-Brom-4-naphthylamin, aufgenommen in derselben Camera. (Durchmesser 56 mm.)

Oben: Linien der gelben Modifikation. — Unten: Linien der roten Modifikation.

Komplex-Salz-Isomerie.

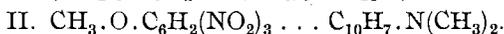
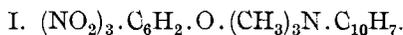
Nachdem die Erscheinung der Komplex-Isomerie für eine ganze Reihe von Systemen aus Polynitro-phenolen einerseits und primären aromatischen Aminen andererseits nachgewiesen war, interessierte es uns, ob bei den Systemen aus aromatischen Polynitro-äthern und tertiären aromatischen Aminen ähnliche Isomerie-Fälle auftreten. Bei unseren Untersuchungen wählten wir 2,4,6-Trinitro-anisol als nitroide Komponente. Löst man diesen Körper in *N*-Dimethyl-anilin, so entsteht eine tiefrote Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen rote Nadeln auskrystallisieren, die aber äußerst unbeständig sind. Beim Erwärmen hellt sich die Farbe der Lösung immer mehr auf, bis sie schließlich (nach kurzem Aufkochen) einen rein gelben Ton erreicht. Beim Abkühlen bleibt die gelbe Farbe erhalten, und nach eingetretener Unterkühlung krystallisieren gelbe Nadeln vom Schmp. 121–122° aus, die nach Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt und Analyse identisch sind mit Trimethyl-phenyl-ammonium-pikrat, das durch doppelten Umsatz äquivalenter Mengen von Trimethyl-phenyl-ammoniumjodid (Schmp. 217°) und Silberpikrat erhalten wird.

0.1169 g Sbst.: 16.05 ccm N (26°, 753 mm). — Ber. N 15.39. Gef. N 15.69.

Auch beim Auflösen von 2,4,6-Trinitro-anisol in *N*-Dimethyl- α -naphthylamin erhält man eine tiefrote Lösung, die zweifellos die Molekülverbindung zweiter Art (Restaffinitäts-Absättigung zwischen Nitrogruppen und Naphthalinkern) enthält. Jedoch krystallisiert — auch nach längerem Erhitzen — nur das Trinitro-anisol wieder aus.

Nach langwierigem erfolglosen Suchen wurde schließlich in der Zusammenstellung *N*-Dimethyl- β -naphthylamin . . . 2,4,6-Trinitro-anisol ein System gefunden, das die gesuchten Isomeren zu liefern vermag. Löst man in 60° warmem absol. Alkohol Dimethyl- β -naphthylamin (Schmp. 45°) und 2,4,6-Trinitro-anisol (Schmp. 65°) auf, so erhält man eine tiefrote Lösung, aus der sich beim Abkühlen unter 0° lange, schmale, sehr dünne Krystallnadeln von tief dunkelroter Farbe und lebhaftem Oberflächenglanz abscheiden. Der entstandenen Verbindung ist zufolge ihrer Analyse und ihrer Analogie mit den Molekül-Verbindungen des *N*-Dimethyl- β -naphthylamins mit 2,4,6-Trinitro-toluol und *symm.* Trinitro-benzol eine Konstitution gemäß der Formel II zuzuschreiben. Die Verbindung Dimethyl- β -naphthylamin-Trinitro-toluol schmilzt bei 96—97° und die Verbindung Dimethyl- β -naphthylamin-Trinitro-benzol bei 141°; beide sind heller rot als die Verbindung Dimethyl- β -naphthylamin-Trinitro-anisol, die bei 68—69° schmilzt, sodaß die Farb- und Schmelzpunktregeln von E. Hertel (l. c.) erfüllt sind. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde letztgenannte Verbindung nicht verändert.

0.0885 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 758 mm). — Ber. N 13.56. Gef. N 13.88.



Erhitzt man die tiefrote Schmelze der roten Verbindung Dimethyl- β -naphthylamin-Trinitro-anisol (Schmp. 68—69°) auf höhere Temperaturen, so beobachtet man oberhalb 77° ein allmähliches Wiedererstarren zu einem gelben Krystallbrei. Bei 102° ist alles vollständig erstarrt. Der entstandene gelbe Körper schmilzt bei 190° unt. Zers. (Gasentwicklung). Er ist zufolge Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identisch mit dem durch doppelten Umsatz aus Trimethyl- β -naphthyl-ammoniumjodid und Silberpikrat erhaltenen Trimethyl- β -naphthyl-ammoniumpikrat, hat also die Konstitutionsformel I und ist der roten Molekül-Verbindung (II) isomer.

Analyse der gelben, aus Alkohol umkrystallisierten Verbindung:

0.1120 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 758 mm). — Ber. N 13.6. Gef. N 14.0.

Die Lösungen des Isomeren II sind tieffarbig, die des Isomeren I gelb. Es ist unmöglich, aus der gelben Verbindung die rote wiederzugewinnen.

Da die gelbe Verbindung (I), die durch Anlagerung der Methylgruppe des Trinitro-anisols an den Stickstoff des Dimethyl- β -naphthylamins entsteht, nicht mehr als Molekül-Verbindung im engeren Sinn aufgefaßt werden kann, darf die neu aufgefundenen Isomerie nicht als Komplex-Isomerie in dem engeren, von E. Hertel definierten Sinn aufgefaßt werden. Für diesen Fall wird die Bezeichnung Komplex-Salz-Isomerie in Vorschlag gebracht, wodurch zum Ausdruck kommt, daß das eine Isomere eine echte Molekül-Verbindung, das andere ein (quaternäres Ammonium-)Salz ist. Die nahe Verwandtschaft zu den echten Komplex-Isomeren geht aus vorstehender Darlegung hervor.

Phasen-Theoretisches.

Der prinzipielle Unterschied zwischen Komplex-Isomerie und Komplex-Salz-Isomerie besteht vor allem darin, daß bei ersterer die gelben Isomeren erster Art in Schmelzen und Lösungen teilweise in die Komponenten dissoziieren, sodaß sich Gleichgewichte zwischen den beiden Isomeren und ihren Komponenten im Sinne des Massenwirkungsgesetzes ausbilden können, wohingegen die gelben Isomeren der komplex-salz-isomeren Systeme nicht in die Komponenten zerfallen können. Demgemäß stellen sich in Schmelzen und Lösungen keine Gleichgewichte ein, und der Übergang der roten Isomeren II in die gelben Isomeren I ist immer irreversibel. Dieser Gegensatz kommt in den Zustands-Diagrammen deutlich zum Ausdruck. Bei den Systemen, in deren Schmelzen sich Gleichgewichte zwischen den Isomeren einstellen, haben die Äste der Schmelzpunktskurven, für die eine reine Komponente Bodenkörper ist, denselben Verlauf, gleichgültig ob die Mischung das eine oder das andere Isomere neben der reinen Komponenten enthält. Als Beispiel hierfür führen wir das vollständige Zustandsdiagramm für das System 1-Brom-4-naphthylamin—2.6-Dinitro-phenol an, das nach der Auftau-Schmelz-Methode von H. Rheinboldt⁴⁾ aufgenommen wurde (Fig. 2).

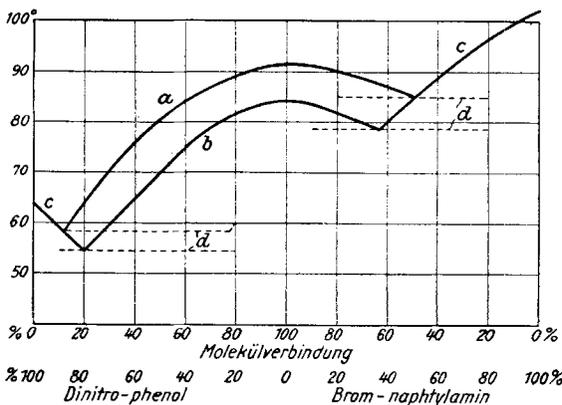


Fig. 2. Zustandsdiagramm des Systems 2.6-Dinitro-phenol — Molekülverbindung — 1-Brom-4-naphthylamin.

- Obere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit gelber Form als Bodenkörper, im Schmelzfluß Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren und einer Komponenten.
- Untere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit roter Form als Bodenkörper, im Schmelzfluß Gleichgewicht.
- Seitliche Kurven: Schmelzkurven der Systeme mit einer reinen Komponenten als Bodenkörper, im Schmelzfluß Gleichgewicht.
- Gestrichelte Kurven: Auftaukurven.

Demgegenüber verlaufen die Schmelzpunktskurven der Systeme, in deren Schmelzen sich keine Gleichgewichte einstellen, für die beiden Isomeren vollkommen unabhängig von einander. Auch in den Gebieten mit einer

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **111**, 242 [1925].

reinen Komponenten als Bodenkörper sind die Schmelzpunkte der Gemische gleicher Zusammensetzung für die beiden Isomeren verschieden, da die Schmelzen sich unterscheiden. Das Zustandsdiagramm nach Rheinboldt für das System 2.4.6-Trinitro-anisol — *N*-Dimethyl- β -naphthylamin möge das verdentlichen (Fig. 3).

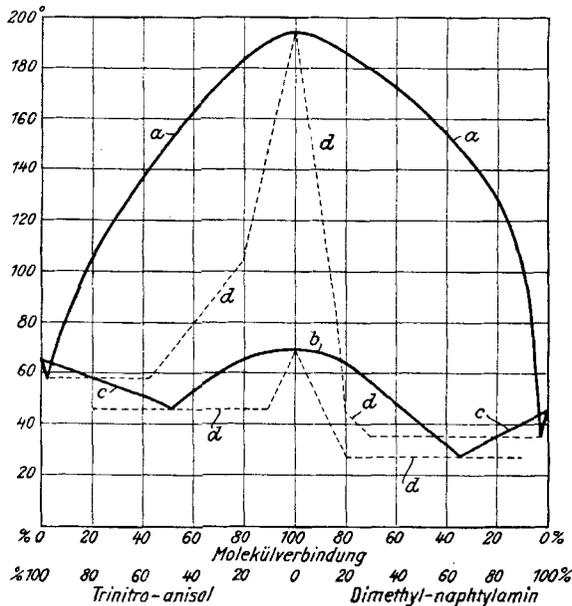


Fig. 3. Zustandsdiagramm des Systems 2.4.6-Trinitro-anisol — Verbindung — *N*-Dimethyl- β -naphthylamin.

- a) Obere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit gelber Form (Salz) als Bodenkörper, im Schmelzfluß nur gelbe Form neben reiner Komponente.
 b) Untere domförmige Kurve: Schmelzkurve der Systeme mit roter Form (echter Molekülverbindung) als Bodenkörper, im Schmelzfluß nur rote Form neben reiner Komponente.
 c) Seitliche Kurven: Schmelzkurven der Systeme mit einer reinen Komponenten als Bodenkörper, im Schmelzfluß die betreffende Komponente neben einer Verbindungsform, und zwar der gelben für die kurzen, steilen, der roten für die langen, flachen Seitenkurven.

d) Gestrichelte Kurven: Auftaukurven.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, Juni 1928.