

Spaltungen mit Methyljodid.

1) Tetra- und Pentamethylensulfid: Je 0.25 g Sbst. wurden mit 5 ccm Aceton und 10 g Methyljodid im Bombenrohr über Nacht auf etwa 130° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther und Wasser aufgenommen, der Rückstand der ätherischen Lösung mit einem großen Überschuß von Natriumphenolat in absol. Alkohol gekocht und die Diphenoxyderivate mit Wasserdampf überdestilliert. Die Ausbeuten an diesen ziemlich reinen Produkten betragen etwa 20% d. Th. Weitere Reinigung durch Umlösen aus Alkohol. Die Identifizierung des 1.4-Diphenoxy-*n*-butans und die des 1.5-Diphenoxy-*n*-pentans erfolgte durch Analysen, die die richtigen Werte für C und H ergaben, durch die Schmelzpunkte, die mit den Literaturangaben übereinstimmten, und durch Mischproben mit Vergleichspräparaten, wobei keine Depressionen gefunden wurden.

2) Tetradecamethylensulfid: 0.09 g Sulfid wurden mit 5 ccm Aceton und 10 g Methyljodid im Bombenrohr 16 Stdn. auf 160—170° erhitzt, der Rohrinhalt mit Äther und Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung von schwarzen verharzten Anteilen abfiltriert, der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Natriumphenolat wie oben behandelt, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen und der Destillationsrückstand nach Zusatz von festem Alkali zur Bindung des Phenols mit Äther ausgezogen. Nach Abdestillieren des Äthers und Umlösen des Rückstands aus Alkohol ergaben sich 0.05 g (entspr. 33% d. Th.) 1.14-Diphenoxy-tetradecan vom Schmp. 88°, der sich durch weiteres Umkrystallisieren auf 89° erhöhte.

2.768 mg Sbst.: 8.304 mg CO₂, 2.572 mg H₂O.

C₂₆H₃₈O₂ (382.30). Ber. C 81.61, H 10.02. Gef. C 81.82, H 10.40.

Zum Vergleich wurde das in der Literatur noch nicht verzeichnete 1.14-Diphenoxy-tetradecan aus reinem 1.14-Dibrom-tetradecan bekannter Herkunft und Natriumphenolat dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 89—89.5°, die Mischprobe mit dem aus Tetradecamethylensulfid gewonnenen Präparat zeigte keine Depression.

2.765 mg Sbst.: 8.298 mg CO₂, 2.518 mg H₂O.

C₂₆H₃₈O₂ (382.30). Ber. C 81.61, H 10.02. Gef. C 81.85, H 10.19.

III. Gustav Kortüm: Die Lichtabsorption von Tetraalkylammoniumsalzen.

[Aus d. physik.-chem. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Januar 1938.)

Die dualistische Valenztheorie, die ihren Ausdruck in einer scharfen Unterscheidung zwischen „kovalenter“ und „elektrovalenter“ Bindung fand, hat in den letzten Jahren bekanntlich einer einheitlicheren Auffassung Platz gemacht, nach welcher die beiden Bindungsarten nur Grenzfälle darstellen, zwischen denen es alle möglichen Übergänge gibt. Zu dieser Auffassung führte vor allem die Beobachtung, daß Moleküle, wie z. B. JCl, denen man nach ihrem chemischen Verhalten eine unpolare Bindung zuschreiben mußte, trotzdem ein beträchtliches Dipolmoment besitzen, daß ferner, etwa bei den Halogenwasserstoffen, der aus dem Trägheitsmoment (Molekülspektrum) der gasförmigen Moleküle berechnete Kernabstand ganz wesentlich größer ist als die Dipol-Länge, und daß eine Reihe von Molekülen, die in gasförmigem

Zustand kovalente Bindung besitzen wie z. B. HCl oder AgCl, in Lösung in Ionen dissoziieren. Zur Entscheidung, ob eine Verbindung mehr dem einen oder dem andern Bindungstyp nahesteht, kann das von J. Franck¹⁾ angegebene Kriterium dienen, nach welchem dann eine kovalente Bindung im früheren Sinn vorliegt, wenn das Molekül bei genügender Verstärkung der Schwingungsenergie vom Grundzustand aus adiabatisch in neutrale Atome bzw. Atomgruppen dissoziiert, während eine elektrovalente Bindung im gleichen Fall zu einer Dissoziation in Ionen führen würde. Die wesentliche Bedingung für einen leichten Übergang von kovalenter zu elektrovalenter Bindung (etwa durch Einwirkung der Hydratationskräfte beim Lösen von HCl in Wasser) ist durch die Differenz zwischen Ionisierungsenergie des positiven und Elektronenaffinität des negativen Partners gegeben²⁾. Je kleiner diese Differenz ist, um so leichter wird dieser Vorgang stattfinden.

Die von G. N. Lewis und I. Langmuir³⁾ entwickelte halbempirische Valenztheorie der bindenden Elektronenpaare hat sowohl durch die Heitler-Londonsche Spinvalenztheorie⁴⁾ als auch durch die Theorie der bindenden und lockernden Elektronen von Herzberg, Hund und Mulliken⁵⁾ eine theoretische Rechtfertigung erfahren. Dagegen läßt sich die von den gleichen Autoren aufgestellte Oktett-Theorie in der Form eines allgemein gültigen Gesetzes nicht aufrechterhalten, wie sich an zahlreichen Beispielen zeigen läßt. Die von dieser Theorie ausgehende und vor allem von N. V. Sidwick⁶⁾ vertretene Regel, daß nur bestimmte Elektronenkonfigurationen geschlossener Schalen die Stabilität eines Moleküls gewährleisten und daß z. B. die maximale Zahl kovalenter Bindungen für die zweite Reihe des periodischen Systems (Li-F) 4, für die beiden folgenden Reihen 6, für die schwereren Atome 8 betragen kann, ist deshalb häufig bestritten worden. Demgegenüber haben vor allem Samuel und seine Mitarbeiter⁷⁾ die Ansicht vertreten, daß die maximale Valenzzahl eines Atoms einfach gleich ist der Zahl der Elektronen in der äußersten Schale und daß die Unterschiede im Verhalten analoger Atome der verschiedenen Perioden sich aus energetischen Betrachtungen erklären lassen. Daß z. B. die Verbindung NCl₅ im Gegensatz zu PCl₅ nicht stabil ist, wäre danach so zu deuten, daß die für eine Betätigung von 5 Valenzen notwendige Aufspaltung der s²-Elektronen-Untergruppe beim N-Atom höherer Energie bedarf als beim P-Atom. Dagegen soll die Existenz von Verbindungen mit 5-wertig kovalentem Stickstoff nicht prinzipiell ausgeschlossen sein, auch wenn es sich um 5 einwertige Substituenten handelt.

Vor kurzem haben Samuel und Nawazish Ali in einer kurzen Mitteilung⁸⁾ und einer ausführlichen Arbeit⁹⁾ über die Absorptionsspektren von

¹⁾ Naturwiss. **19**, 217 [1931].

²⁾ vergl. z. B. R. F. Hunter u. R. Samuel, Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **55**, 733 [1936].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 762 [1916].

⁴⁾ W. Heitler u. F. London, Ztschr. Physik **44**, 455 [1927].

⁵⁾ G. Herzberg, Ztschr. Physik **57**, 601 [1929]; F. Hund, Ztschr. Physik **63**, 719 [1930]; R. S. Mulliken, Physic. Rev. **46**, 549 [1934].

⁶⁾ „The Electronic Theory of Valency“, Oxford 1927.

⁷⁾ R. F. Hunter u. R. Samuel, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1180; Journ. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **54**, 31, 467, 635 [1935]; H. Lessheim u. R. Samuel, Proceed. Indian Acad. Sciences, Sect. A. **1**, 623 [1935].

⁸⁾ Nature **137**, 72 [1936].

⁹⁾ Sh. Nawazish Ali u. R. Samuel, Proceed. Indian Acad. Sciences, Sect. A. **3**, 399 [1936].

Tetraalkylammoniumhalogeniden in wäßriger Lösung den Nachweis zu führen versucht, daß in solchen Lösungen ein Teil der Moleküle in undissoziierter Form, und zwar mit 5-wertig kovalentem Stickstoff vorliegt, was zugunsten der zweiten der angeführten Theorien sprechen würde. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist kurz zusammengefaßt folgendes:

Die $N(R)_4$ -Halogenide zeigen von $R=C_3H_7$ an eine mit wachsendem Mol.-Gewicht des Radikals an Intensität zunehmende selektive Absorption in Form eines scharfen, gut definierten Maximums bei etwa 270—280 $m\mu$ und eines mehr diffusen zweiten, häufig nur durch Wendepunkte angedeuteten Maximums zwischen 370 und 310 $m\mu$. Auch die Salze mit $R=C_2H_5$ geben bereits schwache Andeutungen dieser Maxima, während diese bei den Tetramethylsalzen vollständig fehlen. Die Intensität der Absorption, ausgedrückt durch den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten ϵ^{10} im Maximum der Kurve, beträgt für die Hauptmaxima 1.2—1.4, für die diffusen Maxima 0.1—0.6 und ist verschieden stark für die normalen und die *iso*-Tetraamylammoniumsalze, ebenso wie für die Chloride, Bromide und Jodide desselben Kations, wobei stets die Chloride die stärkste Absorption aufweisen.

Da die Hauptmaxima sämtlicher Salze bei etwa der gleichen Wellenlänge liegen, werden sie von den Autoren den hydratisierten Kationen $N(R)_4^+$ zugeschrieben, wobei es sich um eine Anregung der Bindungselektronen der C—N-Bindung handeln soll. Die Lageverschiebungen der Banden bei den einzelnen Salzen werden durch verschieden starke Deformation der Ionen durch das Feld der Hydratwasser-Dipole gedeutet, das je nach der hydratisierenden Wirkung der Anionen (Cl' , Br' oder J') und je nach der (abschirmenden) Größe und Anordnung der Radikale verschieden stark ist. Da Cl' -Ionen stärker dehydratisierend wirken als Br' -Ionen, soll z. B. das Absorptionsmaximum beim $N(C_5H_{11})_4Br$ durch den stärker deformierend wirkenden Einfluß der Hydratwassermoleküle gegenüber dem Maximum des $N(C_5H_{11})_4Cl$ nach längeren Wellen verschoben sein.

Daß dieser Effekt nur beim Tetra-isoamyl-Salz, nicht dagegen beim normalen Tetra-amyl-Salz und ebensowenig beim Tetra-propyl-Salz auftritt, wird allerdings von den Autoren nicht gedeutet, ebenfalls nicht die von diesem Standpunkt aus seltsame Beobachtung, daß bei abnehmendem Mol.-Gewicht des Radikals die Absorption abnimmt und schließlich vollständig verschwindet.

Die Intensitätsunterschiede der Absorption bei den Chloriden, Bromiden und Jodiden des gleichen Kations werden als eine direkte Deformation der Kationen im Coulombschen Feld der Anionen gedeutet, was durch Messungen in Anwesenheit verschiedener Salze ($NaCl$, KCl , KBr , $BaCl_2$, Na_2SO_4) belegt wird. Allerdings sollte man annehmen, daß im Sinne dieser Deutung die Absorption mit abnehmender Größe der Radikale infolge der schlechteren Abschirmung der C—N-Bindungselektronen zunimmt statt abnimmt, wie es nach den Angaben der Autoren der Fall ist. Eine Deutung der diffusen längerwelligen Maxima wird ebenfalls nicht versucht.

Ein weiterer, mit den bisher erwähnten Beobachtungen nicht in Zusammenhang stehender Effekt wird von den Autoren bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes an hochverdünnten Lösungen der Tetraalkyl-ammonium-

¹⁰⁾ Dieser ist definiert durch $I = I_0 \times 10^{-\epsilon cd}$, wenn c die Konzentration in Mol/l und d die Schichtdicke in cm angibt.

bromide und -jodide in Wasser gefunden. Es zeigt sich, daß die Absorption sowohl im Bereich der bisher genannten selektiven Absorption als auch im Bereich der dem J-Ion zuzuschreibenden kurzwelligen Bande bei 227 m μ mit steigender Konzentration und konstant gehaltenem c.d abnimmt, obwohl für dieses Maximum nach den Messungen von Scheibe und Fromherz¹¹⁾ das Beersche Gesetz bei den Alkalijodiden in so hohen Verdünnungen ($10^{-4} > c > 10^{-5}$) als streng gültig befunden wurde. Daraus schließen die Autoren, daß ein Teil der J'-Ionen ihren Ionencharakter verliert, d. h. mit den Tetraalkyl-ammonium-Ionen zu undissoziierten Molekülen mit kovalenter N-J-Bindung zusammentritt. Nach diesen Messungen sollen demnach verdünnte Lösungen der Tetraalkyl-ammoniumhalogenide das Salz in drei verschiedenen Formen enthalten, die miteinander im Gleichgewicht stehen: Der Hauptanteil ist in $N(R)_4^+$ und Hal⁻-Ionen dissoziiert, solange R den Methyl- oder Äthylrest darstellt. Wird R größer, so treten Assoziationskomplexe zwischen Kation und Anion auf, die durch Coulombsche Kräfte zusammengehalten werden und etwa den Bjerrumschen Ionenpaaren entsprechen. Gleichzeitig bildet sich, wenigstens bei den Jodiden, eine undissoziierte Form des Salzes, die durch eine kovalente N-J-Bindung und damit durch Moleküle mit 5-wertig kovalentem Stickstoff gekennzeichnet ist.

Gerade die letztgenannte Deutung widerspricht nun allen bisher gemachten Erfahrungen über den Bindungszustand der Ammoniumsalze¹²⁾, bei denen der Stickstoff in Analogie zu allen Verbindungen in derselben Reihe des periodischen Systems stets als koordinativ 4-wertig gefunden wird, da offenbar eine Anlagerung von mehr Liganden an diese kleinen Zentralatome aus räumlichen Gründen nicht möglich ist. Selbst die von Schlenk¹³⁾ dargestellten Pentaalkyl-stickstoff-Verbindungen, wie z. B. das Tetramethyl-ammoniumbenzyl, verhalten sich wie Alkalialkyle, d. h. sie zerfallen mit Wasser sofort unter Bildung von $N(R)_4$ -Ionen, was darauf hindeutet, daß die fünfte Valenz sich jedenfalls dem heteropolaren Bindungstyp annähert, so daß die Existenz der von Samuel angenommenen kovalenten Ammoniumjodide in wäßriger Lösung von vornherein nicht sehr wahrscheinlich ist. Da auch die übrigen von Samuel zur Deutung seiner Messungsergebnisse herangezogenen Vorstellungen über den Zustand höher konzentrierter Elektrolytlösungen sich mit den Ergebnissen neuer optischer Präzisionsmessungen¹⁴⁾ nicht vereinigen lassen, erschien es notwendig, die Absorption der Tetraalkyl-ammoniumsalze nochmals möglichst sorgfältig zu messen.

Zur Untersuchung gelangten das Tetra-*n*-propyl-, das Tetra-*n*-butyl- und das Tetra-isoamyl-ammoniumchlorid¹⁵⁾, ferner das Tetraäthyl-ammoniumjodid und -nitrat. Sämtliche Salze wurden aus Äthanol und Wasser mehrmals unter Zusatz von Adsorptionskohle um-

¹¹⁾ G. Scheibe, B. **59**, 1321 [1926]; H. Fromherz u. W. Menschick, Ztschr. physik. Chem. (B) **7**, 439 [1930].

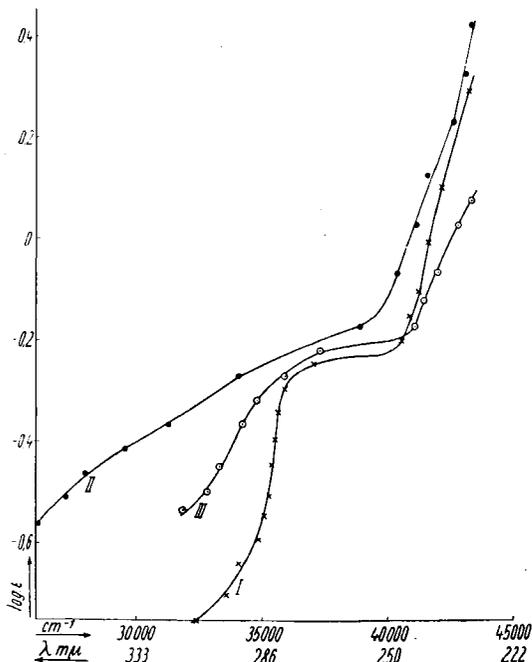
¹²⁾ vergl. dazu J. Meisenheimer u. W. Theilacker, Stereochemie des Stickstoffs in „Stereochemie“, Leipzig 1933.

¹³⁾ W. Schlenk u. J. Holtz, B. **49**, 603 [1916]; **50**, 274 [1917].

¹⁴⁾ vergl. G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. (B) **30**, 317 [1935]; **31**, 137 [1935]; **33**, 1, 243 [1936]; **34**, 255 [1936].

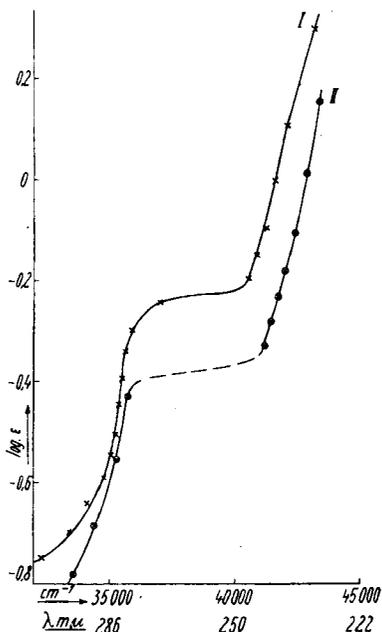
¹⁵⁾ Die Chloride wurden uns freundlicherweise von Hrn. Dr. J. Lange, Jena, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

krystallisiert und im Vakuum über Magnesiumperchlorat getrocknet. Die Aufnahmen wurden mit einem Quarzspektrographen großer Dispersion (Länge des Spektrums von 4000—2000 Å etwa 18 cm), einer Wasserstofflampe mit punktförmigem Leuchtraum¹⁶⁾ und zentralem Sektor nach der früher beschriebenen Methode¹⁷⁾ gemacht. Die Stellen gleicher Schwärzung wurden mit Hilfe eines mit Sperrschichtzellen ausgerüsteten besonders konstruierten Plattenmeßapparates auf etwa $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ genau ermittelt.



Abbild. 1.

- | | |
|---|---|
| I. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ | $c = 5.25 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ |
| II. $\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ | $c = 7.79 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ |
| III. $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_4\text{Cl}$ (iso) | $c = 2.77 \times 10^{-2} \text{ Mol/l}$ |

Abbild. 2. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$.

- | |
|---------------------------------------|
| I. nach 3-maliger Umkrystallisation, |
| II. nach 4-maliger Umkrystallisation. |

Die Absorptionskurven der drei Chloride sind in Abbild. 1 wiedergegeben. Es fällt sofort auf, daß zwar die von Samuel gefundene selektive Absorption bei etwa 37000 cm^{-1} durch Wendepunkte angedeutet ist, daß aber die Intensität der Absorption etwa um den Faktor 50 geringer ist, als sie von Samuel angegeben wird ($\log \epsilon \sim -0.2$ anstatt $+1.4!$). Das längerwellige diffuse Maximum ist nur beim Tetraäthylsalz angedeutet. Da erfahrungsgemäß so geringe Absorptionsmaxima gewöhnlich auf geringfügigen Verunreinigungen beruhen¹⁸⁾, liegt die Annahme nahe, daß es sich bei diesen selektiven Banden gar nicht um eine Absorption der Ammoniumsalze selbst handelt. Dafür spricht weiterhin die Tatsache, daß der Anstieg zur kurz-

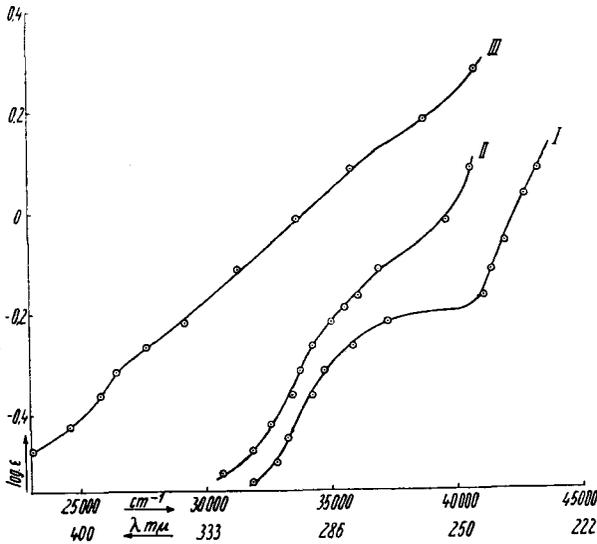
¹⁶⁾ vergl. F. Almsy u. G. Kortüm, *Ztschr. Elektrochem.* **42**, 607 [1936].

¹⁷⁾ vergl. H. v. Halban, G. Kortüm u. B. Szgeti, *Ztschr. Elektrochem.* **42**, 628 [1936].

¹⁸⁾ vergl. z. B. H. Fromherz u. W. Menschick, l. c.

welligen Cl'-Bande für die drei Chloride nicht zusammenfällt, wie es zu erwarten wäre, wenn die Salze vollkommen rein wären.

Um dies zu entscheiden, wurde das Tetrapropyl-ammoniumchlorid nochmals sorgfältig durch Umkrystallisieren gereinigt und die Absorptionskurve erneut aufgenommen. Wie Abbild. 2 zeigt, rückt dadurch die gesamte Kurve nach kürzeren Wellen, und die Intensität der selektiven Absorption nimmt weiter beträchtlich ab. Ein direkter Beweis, daß diese Absorption nicht dem $N(R)_4^+$ -Ion, sondern einer fremden Beimengung zugeschrieben werden muß, ließ sich schließlich dadurch erbringen, daß die Absorptionskurve der gleichen Lösung wiederholt im Abstand von je drei Tagen auf-



Abbild. 3. $N(C_3H_{11})_4Cl$.

- I. sofort nach Herstellung der Lösung,
 II. nach 3 Tagen, III. nach 6 Tagen.

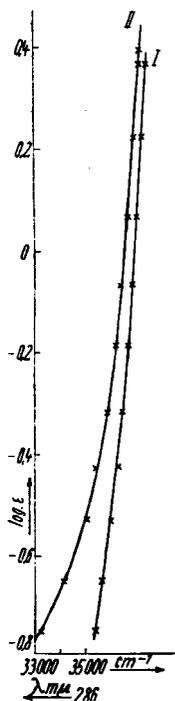
genommen wurde, wobei eine beträchtliche Änderung der Absorption mit der Zeit beobachtet wurde. In Abbild. 3 ist dies für das Tetraisoamylsalz dargestellt. Man sieht, daß die Absorption im ganzen Spektralgebiet stark zunimmt und wesentlich diffuser wird; außerdem wird im langwelligen Gebiet das Auftreten einer neuen Bande beobachtet. Diese zeitliche Änderung der Absorption kann offenbar nicht auf einer Deformation oder einem Dissoziationsvorgang beruhen, sondern muß einem langsam verlaufenden chemischen Prozeß zugeschrieben werden, wobei ein stärker absorbierender Stoff entsteht.

Einen Anhaltspunkt, worin ein solcher Prozeß bestehen könnte, gibt das Verhalten optisch aktiver Ammoniumhalogenide. Wie schon früher beobachtet wurde¹⁹⁾, unterliegen solche Salze selbst in wäßriger Lösung

¹⁹⁾ G. Kortüm, Ztschr. physik. Chem. (B) **31**, 137 [1935].

einer langsamen Racemisation, die nach H. v. Halban²⁰⁾ und Wedekind²¹⁾ durch den Zerfall in tertiäres Amin und Alkylhalogenid zu erklären ist. Ein solcher Zerfall tritt um so leichter ein, je größer die Substituenten am N-Atom sind. Da tertiäre Amine durch den Luftsauerstoff leicht unter Bildung farbiger Produkte angegriffen werden, ist eine Absorptionszunahme solcher Lösungen bei längerem Stehenlassen durchaus zu erwarten.

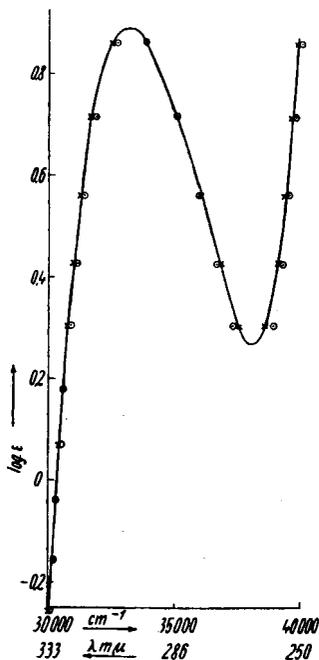
Diese Deutung führt weiterhin auch zu einem Verständnis der von Samuel beobachteten Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes in Lösungen



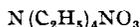
Abbild. 4.



- I. $c = 8.59 \times 10^{-1}$ Mol/l,
 $d = 0.3$ cm,
 II. $c = 8.59 \times 10^{-3}$ Mol/l,
 $d = 30$ cm.



Abbild. 5.



- x $c = 2.77 \times 10^{-1}$ Mol/l, $d = 0.3$ cm,
 ● $c = 2.77 \times 10^{-3}$ Mol/l, $d = 30$ cm.

der Tetraalkyl-ammoniumjodide. Da in konzentrierteren Lösungen ein relativ größerer Teil des Salzes dem Zerfall in tertiäres Amin und Alkyljodid unterliegen wird, muß durch diesen Zerfall die Konzentration der J' -Ionen gegenüber verdünnteren Lösungen stärker abnehmen, d. h. das Beersche Gesetz verliert seine Gültigkeit. Um dies nachzuprüfen, wurde weiterhin die Absorption des Tetraäthyl-ammoniumjodids bei zwei Konzentrationen im Verhältnis 1:100 und konstantem $c \cdot d$ gemessen. Die gewonnenen Kurven sind in Abbild. 4 wiedergegeben. Der Anstieg der J' -Bande ist für die verdünnte

²⁰⁾ Ztschr. Elektrochem. **13**, 57 [1907]; B. **41**, 2417 [1908].

²¹⁾ E. Wedekind u. F. Paschke, B. **41**, 2659 [1908].

Lösung beträchtlich nach längeren Wellen verschoben, d. h. das Beersche Gesetz ist in diesem Spektralbereich jedenfalls nicht gültig. Nun besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes nicht auf eine tatsächliche Abnahme der J'-Ionen, sondern auf einen durch die Konzentrationserhöhung bewirkten „Salzeffekt“ zurückzuführen ist, da die Messung nicht bis ins Gebiet des Absorptionsmaximums reicht, und in dem untersuchten Konzentrationsbereich ($9 \times 10^{-3} > c > 9 \times 10^{-4}$) eine „optische Konstanz“ nicht mehr zu erwarten ist. Tatsächlich erfährt die J-Bande nach den Messungen von Fromherz und Menschick²²⁾ bei den Alkali-jodiden mit steigender Konzentration eine starke Verbreiterung. Zwar liegt der hier beobachtete Effekt in umgekehrter Richtung, es wäre jedoch in Analogie zu anderen untersuchten Fällen durchaus möglich, daß die Anwesenheit verschiedener Kationen den Salzeffekt umkehrt, wenn auch derartig große Verschiebungen in dem untersuchten Konzentrationsbereich nicht wahrscheinlich sind. Aus diesem Grund wurde schließlich noch die Absorption des Tetraäthyl-ammoniumnitrats bei verschiedener Konzentration gemessen, da ein Zerfall der Nitrate in tertiäres Amin und Alkylnitrat nicht zu erwarten ist, wie aus der Unracemisierbarkeit optisch aktiver Tetraalkyl-ammoniumnitrate hervorgeht²³⁾. Fig. 5 zeigt, daß der Konzentrationseffekt, ähnlich wie bei den Alkali-jodiden, in einer schwachen Verbreiterung der beiden Nitratbanden mit steigender Konzentration besteht, die sich jedenfalls nicht durch eine Abnahme der NO₃-Konzentration deuten läßt.

Wie aus diesen Messungen hervorgeht, sind die von Samuel gefundenen Absorptionsmaxima der N(R)₄⁺-Ionen auf mangelnde Reinheit der Präparate zurückzuführen, denn es wäre ja auch nicht zu verstehen, daß eine Anregung der C-N-Bindungselektronen nur stattfindet, wenn R aus größeren Alkylresten als C₂H₅ besteht. Die aus der Veränderlichkeit dieser Banden mit wechselndem Anion bzw. durch Zusätze von Fremdsalzen gezogenen theoretischen Schlüsse über die Struktur elektrolytischer Lösungen werden damit naturgemäß hinfällig. Dagegen ist die Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes bei den Tetraalkyl-ammoniumjodiden auch in hochverdünnten Lösungen offenbar vorhanden und läßt sich am besten durch eine relative Abnahme der J'-Ionen mit steigender Konzentration deuten. Die Annahme Samuels, daß es sich dabei um die Bildung undissoziierter Moleküle mit 5-wertig kovalentem Stickstoff handelt, verliert einerseits dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß ein entsprechender Effekt bei den zugehörigen Nitraten nicht auftritt, und widerspricht außerdem der stets gefundenen Erfahrungstatsache, daß eine Koordinationszahl > 4 in der zweiten Reihe des periodischen Systems offenbar aus sterischen Gründen nicht vorkommt. Die andere Deutung, daß es sich um eine chemische Reaktion zwischen Kation und Anion unter Bildung des Trialkylamins und des Alkyljodids handelt, ohne daß es zur Bildung stabiler undissoziierter Moleküle N(R)₄J kommt, ist deshalb näherliegend und durch diese Absorptionsmessungen nicht auszuschließen, so daß die von Samuel angenommene Entscheidung zugunsten der zweiten der eingangs erwähnten Valenztheorien auf Grund dieser Untersuchungen jedenfalls nicht möglich ist.

²²⁾ l. c.

²³⁾ vergl. G. Kortüm, l. c.