

Mitteilung aus dem Med.-chemischen Institut der Universität Bern

Über eine räumlich-energetische Ursache der Komplexbildung

Von G. Beck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juli 1940)

Bei der Neutralisation und der Komplexbildung werden aus chemisch mehr oder weniger stark reaktionsfähigen Molekülen durch Ausgleich physikalisch-chemischer Eigenschaften Verbindungen höherer Ordnung gebildet, die sich durch größere Stabilität auszeichnen. Es zeigt sich bei der Untersuchung der Raum- und Energieänderungen, die bei solchen Reaktionen stattfinden, daß Moleküle, die bei der Synthese aus den Elementen in festem Zustand eine starke Kontraktion verbunden mit einer relativ geringen Energieabgabe aufweisen, eine große Tendenz zur Komplexbildung haben. Diese Moleküle wie Alkali- und Erdalkalioxyde, Ammoniak und die Anhydride von starken Säuren befinden sich in einem räumlich-energetisch unausgeglichenen Zustand, indem die an der Reaktion beteiligt gewesenen Elektronen in einem hochangeregten Zustand zurückbleiben, da sie bei der erfolgten Reaktion keine der Kontraktion entsprechende Energie abgegeben haben. Solche Moleküle, die zwar unter starker Kontraktion aber mit relativ geringer Energieabgabe entstanden sind, seien im folgenden als hypertensiert oder überspannt bezeichnet. Die Überspannung wird dadurch gelöst, daß sich zwei hypertensierte Moleküle von entgegengesetzter Ionisierungstendenz neutralisieren, und dabei einen Ausgleich dadurch herbeiführen, daß nun die Energieabgabe sehr groß wird, die Kontraktion nur klein oder sogar negativ (Dilatation). Bei vielen solchen Salzen ist der Ausgleich noch nicht vollständig und wird durch Eingehen von Komplex-

verbindungen 2. Ordnung noch verstärkt, z. B. durch Doppelsalzbildung bei Säuren mit Sauerstoffsäuren. Im allgemeinen ist die Komplexbildung um so stärker, je größer die Überspannung der Moleküle ist, doch spielt auch die Anordnung der Elektronen in den Atomen eine Rolle. Die größte Hypertension finden wir bei den Molekülen mit der größten Tendenz zu Komplexbildung, nämlich bei den Alkali- und Erdalkalioxyden, dem Ammoniak und den Anhydriden der stärksten Säuren. Etwas weniger ausgesprochen ist sie bei den Fluoriden, noch weniger bei den übrigen Halogeniden. Durch eine dem Term-schema der Spektroskopie analoge Darstellung lassen sich die Verhältnisse anschaulich darstellen. Wir berechnen, wie in einer früheren Arbeit¹⁾ dargetan, die logarithmische Kontraktion nach der Formel $V_a/V_e = e^{a'}$, worin V_a das Volumen der Komponenten vor, V_e nach der Bildung der Verbindung bedeutet. Die Differenz der natürlichen Logarithmen $\ln V_a - \ln V_e$ gibt den Wert a' , der in der Abb. 1 als dick ausgezogener Pfeil eingetragen ist. Der fein gestrichelte Pfeil stellt den Quotienten aus der Bildungswärme Q und der Ionisationsenergie des Wasserstoffatoms pro Mol $hcRN = 309$ kcal dar. N bedeutet die Avogadrosche Zahl, h die Plancksche Konstante und cR die Rydbergfrequenz. Bei 2-wertigen Verbindungen wird der Quotient $Q/618$, bei 3-wertigen $Q/927$ usw. gebildet.

Der fein gestrichelte Pfeil gibt den für die Kontraktion geleisteten Ausgleich in Form von ausgestrahlter Energie an. Wir sehen nun, daß bei den starken Basenoxyden und den starken Säureanhydriden die Energieabgabe gegenüber der Kontraktion stark zurückbleibt. Verbinden sich die beiden Gruppen zu neutralen Salzen, so folgt der Ausgleich, wie an den Beispielen von Nitraten, Sulfaten, Jodaten, Chromaten und Perchloraten gezeigt ist. Als Wert für die Volumina wurden die Nullpunktvolumina nach Biltz²⁾ eingesetzt.

Als Volumen des Chlorheptoxyd wurde der Wert 77 cm eingesetzt, berechnet nach den Biltzschen Rauminkrementen.

Für die Reaktion $2K + O = K_2O + 88$ kcal erhalten wir z. B.:

$$\ln(2.43,4 + 10,9) - \ln 40 = 0,893$$

¹⁾ G. Beck, Z. anorg. allg. Chem. 233, 151 (1937).

²⁾ W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934.

und aus der Bildungswärme 88,618 erhalten wir 0,142. Aus der Reaktion

$$\text{K}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{KNO}_3 + 130 \text{ kcal}$$
erhalten wir

$$\ln(40 + 49,1) - \ln 2.46,3 = -0,039 \text{ und } 130/618 = 0,210$$

Ein interessantes Vergleichsmaterial liefern die seltenen Erden. Berechnet man die logarithmischen Kontraktionsexponenten der Oxyde (V_e), die aus Erdmetall und Sauerstoff (V_a) entstanden gedacht sind, so findet man ein Oscillieren der Werte, wie man dies bei verschiedenen Eigenschaften der Verbindungen in den homologen Reihen der organischen Chemie bemerkt. Man erhält für die Kontraktionsexponenten der Oxyde folgende Reihe:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
0,438		0,454		—		0,621		0,424	
	0,425		0,450		0,385		0,417		0,429
		Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Y	Sc	
		0,437		0,447		0,464		0,553	
			0,448		0,659		0,482		

Die Werte oscillieren deutlich bis zum Gadolinium, von da an allmähliches Ansteigen bis zum Cassiopeium mit ausgeprägtem Maximum beim Ytterbium infolge seines großen Atomvolumens. Es stimmt nun mit den hier entwickelten Anschauungen, d. h. dem Gesetz des komplex-chemischen Ausgleichs überein, daß die Sulfate, die aus Oxyd und SO_3 entstanden gedacht sind, ein entgegengesetztes Oscillieren der Kontraktionsexponenten aufweisen:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
	0,042		0,023		0,037		0,040		-0,088
0,023		-0,003		—		0,007		-0,006	
		Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Y	Sc	
			-0,098		-0,090		-0,072		
		-0,087		-0,098		-0,090		-0,057	

Wo wir bei den Oxyden ein Maximum haben, finden wir bei den Sulfaten ein Minimum, daß heißt eine geringere Kontraktion, oder sogar eine schwache Dilatation (negative Werte). Die Volumina der Sulfate, auf den abs. Nullpunkt extrapoliert, zeigen schon für sich allein Oscillation:

La	Ce	Pr	Nd	61	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Sc	Y
147		149		—		148		148		159		160		—		157
	144		144		144		145		160		160		159		144	

Die in der Literatur angegebenen Dichten sind fast alle zu niedrig, nur die Messungen von Nilson am Cerosulfat und von Benedicks am Gadoliniumsulfat stimmen mit den hier gemessenen Dichten überein. Näheres vergleiche im experimentellen Teil. Das Oscillieren findet man auch bei den Kontraktionsexponenten der Chloride, weniger ausgeprägt bei den Fluoriden. Ihrem Verhalten nach zerfallen auch hier die seltenen Erden in 2 Gruppen, in die vom Lanthan bis Gadolinium und die vom Terbium bis zum Cassiopeim.

Die Säureanhydride CO_2 , B_2O_3 und SiO_2 sind in Übereinstimmung mit dem schwach ausgeprägten Säurecharakter auch nur schwach hypertensiert, und dem entsprechend fällt der Ausgleich bei der Neutralisation aus, indem Kontraktion und Energieabgabe einander ungefähr gleichwertig sind. Beim Natriumcarbonat wird von den Alkalicarbonaten der Ausgleich am wenigsten erreicht, die Hypertension bleibt zu einem gewissen Betrag bestehen, daher die Bildung der höchsten Hydrationsstufe unter dem Alkalicarbonaten mit $10\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man die Kontraktionsexponenten und die Energiequotienten der Oxyde in das periodische System ein, so erhält man ein sehr charakteristisches Bild (Abb. 1). Die Hypertension nimmt in allen Perioden bis zu den 4-wertigen Elementen ab, durchgeht hier ein mehr oder weniger ausgesprochenes Minimum und nimmt bis zu den 7-wertigen Oxyden Cl_2O_7 , Mn_2O_7 , Re_2O_7 , (J_2O_7) wieder zu. Die 8-wertigen Oxyde RuO_4 und OsO_4 sind wieder relativ ausgeglichen, was ihrem neutralen Charakter entspricht. Dieser Verlauf geht somit parallel zum komplex-chemischen Verhalten der Oxyde, indem die 4-wertigen Verbindungen SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 und HfO_2 die geringste Neigung haben, sich mit Säure- oder Basenanhydriden zu verbinden. In den Nebenperioden erscheint die Überspannung wohl infolge des anomalen Elektronenbaus zu groß. Die rein schematische Berechnung des Energiequotienten durch Division der Bildungswärme Q durch $n \cdot 309$ kcal, wo n gleich der Wertigkeit ist, bildet sicher nur eine grobe Annäherung an die Wirklichkeit.

Wie wir weiter oben auseinandergesetzt haben, kommt die Überspannung dadurch zustande, daß die Valenzelektronen keine der Kontraktion (elektrostatische Anziehung) entsprechende Energie abgeben. Die Valenzelektronen z. B. des Natriums oder

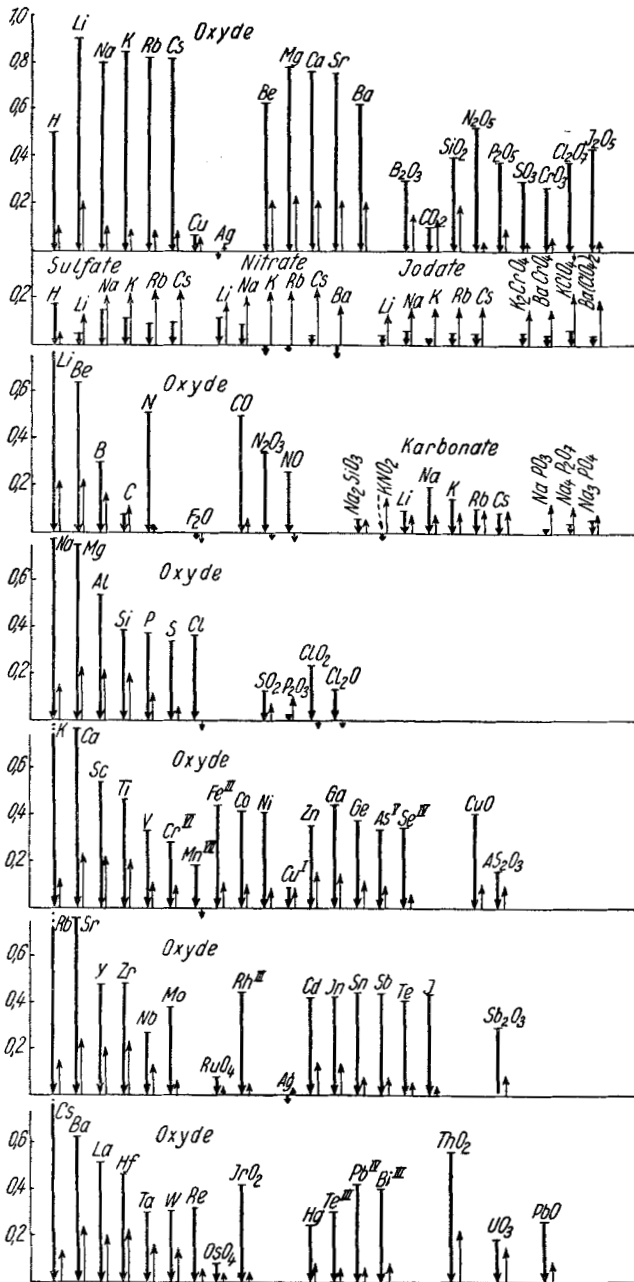


Abb. 1. Verlauf der Hypertension von Oxyden

Kaliums, die bei der Entstehung von Na_2O oder K_2O an das Sauerstoffatom abgegeben werden, bleiben auf einem hoch angeregten Niveau, während sie bei Wasser viel fester gebunden sind, d. h. ein tieferes Niveau besetzen sollten. Dies kann man sich vielleicht so erklären, daß die Valenzelektronen bei den Alkaliatomen einander gleichwertig sind, daher wegen des Pauliverbots nicht die beiden für die Neonkonfiguration noch fehlenden p_2 -Bahnen des Sauerstoffions besetzen können. Es müßte eines auf einer s_3 -Bahn bleiben und nur das andere könnte das p_2 -Niveau des Sauerstoffs besetzen. Dies wäre als bindendes, das andere als lockerndes Elektron aufzufassen, und das letztere für die große komplexchemische Affinität der Alkalioxyde verantwortlich; dagegen haben bei der H_2 -Molekel die beiden Elektronen antiparallelen Spin, so daß sie ohne weiteres die L -Schale des Sauerstoffions vervollständigen können. Bei den Halogeniden können die fehlenden Lücken der M -Schale des Chlors, der N -Schale des Broms und der O -Schale des Jods ergänzt werden, weshalb diese Verbindungen keine Überspannung aufweisen. Die 4-wertigen Elemente verhalten sich gerade umgekehrt; hier sind die Oxyde meist komplexchemisch weniger aktiv, als die Fluoride. Die $2s_4$ - sowohl, wie die $2d_3$ -Elektronen des Titans z. B. können die L -Schale je zweier Sauerstoffatome komplettieren und sie dadurch sehr fest an sich binden. Die Fluoratome werden dagegen nur durch eine Valenz gebunden.

Trägt man die Kontraktionsexponenten der Fluoride in das periodische System ein, so tritt das Minimum bei den 4-wertigen Elementen nicht mehr auf, es entsteht im Gegenteil ein Maximum der Hypertension bei den komplexchemisch sehr reaktionsfähigen Fluoriden TiF_4 , ZrF_4 und HfF_4 . Das Minimum hat sich in die Reihe der 2- und 3-wertigen Elemente verschoben, wie an den Beispielen von BaF_2 und LaF_3 in Abb. 2 ersichtlich ist. Die Hexafluoride SF_6 , SeF_6 und TeF_6 erweisen sich trotz ihrer Indifferenz als stark hypertensiert, doch verhindert jedenfalls ihre Koordinationszahl eine Anlagerung von Neutralteilen zu Komplexverbindungen.

Infolge der geringeren Überspannung reagieren die Fluoride komplexchemisch nicht mehr so intensiv wie die Oxyde. Aber auch hier erfolgt der komplexchemische Ausgleich, wie die

Beispiele von KFSO_3 und $\text{K}(\text{CrO}_3\text{F})$ in Abb. 2 dartun. Durch Einwirkung anderer hypertensierter Säureanhydride, wie P_2O_5 , N_2O_5 oder Mn_2O_7 auf Fluoride lassen sich klonplexe Fluorosalze darstellen.

Bei den übrigen Halogeniden hat sich das Minimum der Überspannung zu den Alkalihalogeniden in die erste Reihe des periodischen Systems verschoben, wo wir die geringste Tendenz

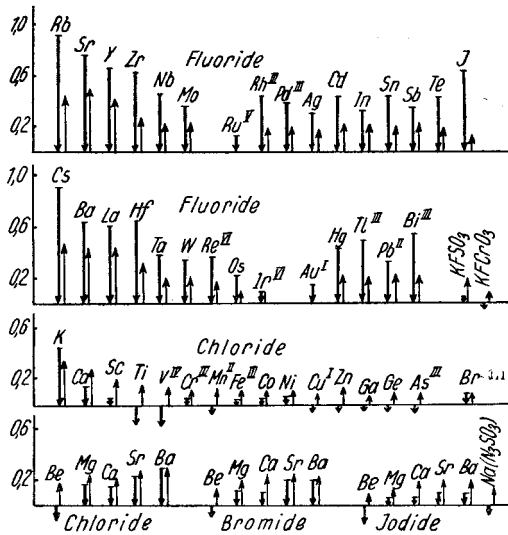


Abb. 2. Verlauf der Hypertension von Halogeniden

zur Komplexbildung vorfinden, z. B. außer bei Lithium nur sehr unbeständige Hydrate und Ammoniakate oder Chlor-sulfonate.

Unter den Erdalkalihalogeniden besitzt das Bariumchlorid die geringste Neigung zur Bildung von Hydraten oder Ammoniakaten und ist demgemäß energetisch-räumlich am ausgeglichtesten. Die Überspannung ist bei MgCl_2 und CaCl_2 größer, dementsprechend sind auch deren Hydrate und Ammoniakate beständiger. Berylliumchlorid reagiert mit Wasser oder Ammoniak am energischsten und weist die stärkste Hypertension auf. Die Bromide und Jodide sind alle stärker hypertensiert, daher auch die stärkere komplexchemische Bindung von Wasser und Ammoniak, sogar beim Bariumjodid.

Als Regel gilt, daß irreversibel hydrolysierende Halogenide und Sulfide bei der Entstehung aus den Elementen bei positiver Bildungswärme unter Dilatation entstehen (negativer Kontraktionsexponent). Bei den folgenden Beispielen bedeutet die obere Zahl den Kontraktionsexponenten, die untere den Energiequotienten:

BCl_3	B_2S_3	PCl_3	AsCl_3	SiCl_4	TiCl_4	GeCl_4	SnCl_4
-0,156	-0,362	-0,023	-0,090	-0,074	-0,126	-0,069	-0,100
0,102	0,133	0,082	0,076	0,101	0,143	0,133	0,097
PbCl_4	ZrCl_4	CS_2	CCl_4	VCl_4	TaCl_5	NbCl_5	S_2Cl_2
-0,102	-0,042	-0,240	-0,055	-0,148	-0,006	-0,017	-0,019
0,056	>0	-0,016	0,023	0,115	>0	0,087	0,021

Sehr hohe Überspannung zeigen die Azide, daher erfolgt auch wie zu erwarten Anlagerung von SO_3 zu Azidosulfonaten unter Entspannung (vgl. Abb. 2) und von hypotensiertem Schwefelkohlenstoff zu Azidothiocarbonaten.

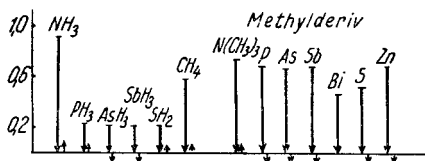


Abb. 3. Hypertension einiger Hydride

Eine interessante Reihe bilden die Hydride von Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon. Entsprechend seinem ausgeprägten komplexchemischen Verhalten erweist sich das Ammoniak als außerordentlich stark hypertensiert und auffallend ist der starke Abfall zu PH_3 , AsH_3 und SbH_3 . Man könnte sich vorstellen, daß wegen des Pauliprinzipis beim Ammoniak nicht alle drei Elektronen, die von den drei Wasserstoffatomen an den Stickstoff abgegeben werden, dessen drei zur Neonkonfiguration fehlenden p_2 -Bahnen besetzen können. Zwei Elektronen mit antiparallelem Spin könnten wohl zwei p_2 -Bahnen des Stickstoffs besetzen, daß dritte müßte, da es mit einem der beiden anderen übereinstimmt, eine höhere Bahn besetzen. Dies würde erklären, warum das Ammoniak stärker hypertensiert ist als das ihm sonst ähnliche Wasser, d. h. warum die Bildungsenergie trotz stärkerer Kontraktion geringer ist.

Während wir noch wenn auch unbeständige Additionsverbindungen des Phosphorwasserstoffs kennen, sind solche bei Arsen- und Antimonwasserstoff unbekannt. Das liegt nun nicht etwa daran, daß AsH_3 und SbH_3 koordinativ gesättigt wären, denn in den Alkoniumverbindungen sind As und Sb 4-bindig. Es ist nun interessant zu sehen, daß die Alkylverbindungen $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$, $\text{S}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ und wahrscheinlich alle anderen stark reaktionsfähigen Alkyle eine hohe Überspannung aufweisen. Da die Volumina der freien Methylgruppen nicht bekannt sind, wurde die Berechnung durch Einsetzen der Atomvolumina von C, H, P, As usw. ausgeführt, für $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ z. B. die Volumina von P , $3\text{C} + 9\text{H} = V_a$ von $\text{P}(\text{CH}_3)_3$. Die Berechnung der Nullpunktsvolumina erfolgte durch Einsetzen der Biltzchen Raumincremente. Während die Trialkylverbindungen sehr energisch Halogenalkyl addieren, verbindet sich $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ mit SO_3 zu Methylsulfinat und mit Sauerstoff zu Methylat. An diesen Beispielen ersieht man sehr gut, daß bei den Hydriden PH_3 , AsH_3 und SbH_3 nicht etwa die Koordinationszahl nicht ausreicht zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, sondern daß die Überspannung zu klein ist. Es zeigt sich auch, daß das Methan sehr stark hypertensiert ist ($a = 0,511$, $b = 0,017$), trotzdem es chemisch sehr indifferent ist. Das liegt wohl daran, daß seine Valenz- und Koordinationszahl übereinstimmt. Es können aber auf Umwegen die Methylmono-, Di- und Trisulfinate und die dazugehörigen freien Säuren $\text{H}(\text{CH}_3\text{SO}_3)$, $\text{H}_2[\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2]$ und $\text{H}_3[\text{CH}(\text{SO}_3)_3]$ dargestellt werden, die sich durch außerordentliche Beständigkeit auszeichnen.

Experimenteller Teil

Die Sulfate der seltenen Erden, deren Dichte bestimmt werden sollte, wurden dargestellt durch Lösen der Oxyde mit Salpetersäure in einem Porzellantiegel und Abrauchen mit Schwefelsäure. Es wurde erhitzt bis zur gerade wahrnehmbaren Rotglut des Tiegelbodens, bei den Sulfaten der Yttererden etwas schwächer. Die so erhaltenen Sulfate lösten sich klar in Wasser und durch Bestimmung als Erdoxyd wurde die Zusammensetzung kontrolliert. Die gefundenen Dichten liegen teilweise ziemlich höher als die in der Literatur angegebenen, nur beim Cerosulfat stimmt sie mit dem von Nilson und

Petterson angegebenen Wert überein. Das hängt wohl damit zusammen, daß die andern Präparate durch Entwässern der Hydrate erhalten worden sind und dabei nach Biltz Pseudovolumina nicht ausgeschlossen sind; dann halten die Präparate außerordentlich hartnäckig Luft zurück. Es braucht oft $\frac{1}{2}$ -ständiges Evakuieren bei beständig starkem Beklopfen des Pyknometers, bis die Präparate vollständig entlüftet sind. Es standen folgende Präparate zur Verfügung: Lanthansulfat mit 1—2% Didymsulfat, Cer-, Praseodym-, Neodym-, Samarium- (100%-ig) und Erbium-sulfat (95%-ig) waren aus käuflichen Präparaten hergestellt, Europiumsulfat 99,9%, Dysprosiumsulfat 99%-ig, Holmiumsulfat 93%-ig mit 3% Erbium- und 4% Yttriumsulfat, Thuliumsulfat 90%-ig mit 10% Ytterbiumsulfat, Terbiumsulfat mit 50% Dysprosiumsulfat, Ytterbiumsulfat über 99%-ig. Das Galliumsulfat wurde durch Abrauchen des Chlorids mit Schwefelsäure und Erhitzen auf 250° erhalten. Es enthielt 32,2% Ga, statt der berechneten 32,6%. Die Doppelsulfate wurden durch Fällen der Lösungen der seltenen Erden erhalten und durch Bestimmung des Oxydgehalts kontrolliert.

	Temp.	Dichte	MVol.		Temp.	Dichte	MVol
La ₂ (SO ₄) ₃ . .	21°	3,829	147,7	Dy ₂ (SO ₄) ₃ . .	24°	3,801	161,3
Ce ₂ (SO ₄) ₃ . .	21	3,912	145,0	Ho ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,830	160,6
Pr ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,797	150,1	Er ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,851	161,4
Nd ₂ (SO ₄) ₃ . .	21	3,961	145,6	Tu ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,906	160,4
Sm ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	4,059	145,0	Yb ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,964	160,2
Eu ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	3,997	148,7	Y ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	2,949	158,0
Gd ₂ (SO ₄) ₃ . .	—	(4,139 ¹)	145,6	Sc ₂ (SO ₄) ₃ . .	24	2,605	145,4
Tb ₂ (SO ₄) ₃ . .	23	(4,104)	(149)	Ga ₂ (SO ₄) ₃ . .	23	3,239	131,9
K ₃ La(SO ₄) ₃ . .	24	3,347	162,6	K ₃ Nd(SO ₄) ₃ . .	24	3,215	170,9
K ₃ Ce(SO ₄) ₃ . .	23	3,236	168,5	Rh ₂ (SO ₄) ₃ . .	18	3,44	143
K ₃ Pr(SO ₄) ₃ . .	25	3,266	167,2	PdSO ₄ . . .	14	4,012	50,5

Der Wert von Tb₂(SO₄)₃ ist unsicher wegen der starken Verunreinigung mit Dysprosium. Eine andere Dichtebestimmung ergab den Wert 3,832 und unter Berücksichtigung des Dysprosiumgehalts ein Molvolumen von 157,1. Möglicherweise liegt Dimorphismus vor.

¹) Benedicks, Z. anorg. allg. Chem. **22**, 333 (1900).

Das Natriumazidosulfonat $\text{Na}(\text{N}_3\text{SO}_3)$ wurde dargestellt durch Einwirkenlassen von SO_3 auf NaN_3 , indem in einem Exsiccator eine Schale mit 70%-igem Oleum neben einer solchen mit NaN_3 mehrere Tage stehen gelassen wurde. 1,5308 g NaN_3 addierten im Verlauf von 4 Tagen 2,052 g SO_3 . Die Formel $\text{Na}(\text{N}_3\text{SO}_3)$ verlangt 1,883 g. Der Überschuß kann durch Erwärmen entfernt werden. Bei längerer Einwirkung werden bis drei SO_3 auf ein NaN_3 angelagert. Diese Verbindung raucht stark an der Luft wegen Abgabe von SO_3 . Die Messung der Dichte stößt auf Schwierigkeiten, weil die Substanz mit Petrol und vielen anderen organischen Verbindungen Stickstoff entwickelt. Es erinnert dies an das Verhalten des Azids, in Gegenwart von Jod und Sulfid Stickstoff zu entwickeln¹⁾. Als geeignete Absperrflüssigkeit erwies sich Dimethylsulfat. Dieses Azidosulfonat hydrolysiert sogar in alkalischem Medium augenblicklich in Azid und Sulfat. Dagegen erhielt W. Traube²⁾ durch Behandeln von Kaliumnitrit mit Hydrazinsulfonsäure $\text{H}(\text{HNNH}_2\text{SO}_3)$ ein Kaliumazidosulfonat $\text{K}(\text{N}_3\text{SO}_3)$, das gegen Wasser beständig ist. Es muß sich also um Isomere handeln.

	Temp.	Dichte	MVol		Temp.	Dichte	MVol
$\text{Na}(\text{N}_3\text{SO}_3)$	17°	1,994	72,7	$\text{K}(\text{FSO}_3)$	23°	2,459	56,3
$\text{Na}(\text{NH}_2\text{SO}_3)$	18	2,216	53,7	$\text{K}(\text{FCrO}_3)$	24	2,66	59,4
$\text{Ba}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	19	3,150	104,4	BaCS_3	21	3,347	73,4
$\text{H}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$	17	2,121	45,7	$\text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$	22	3,592	226,2
ZrP_3O_7	15	3,135	84,8	$\text{Rb}_2(\text{WOCl}_5)$	15	3,528	155,5
ThF_4	24	6,32	48,8	$\text{Ga}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	23	1,852	133,0
K_2OsO_4	16	4,640	71,8	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	21	1,581	140,5

Aus den Molvolumina der Tabelle kann man entnehmen, daß bei den Reaktionen $\text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{ZrP}_3\text{O}_7$, $\text{KF} + \text{CrO}_3 = \text{K}(\text{FCrO}_3)$, $\text{KF} + \text{SO}_3 = \text{K}(\text{FSO}_3)$, $3\text{KCl} + \text{WCl}_2 + \text{WCl}_4 = \text{K}_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ und $\text{Rb}_2\text{O} + \text{WCl}_5$ die Komplexverbindungen unter Dilatation aus den hypertensierten Komponenten entstehen, trotz positiver Wärmetönung der Reaktion. Bei der Reaktion $\text{BaS} + \text{CS}_2 = \text{BaCS}_3$ ist der Kontraktionsexponent 0,128 größer als der Energiequotient 0,050, der kom-

¹⁾ F. Feigl, Z. analyt. Chem. 74, 369 (1928).

²⁾ W. Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. 47, 943 (1914).

plexchemische Ausgleich ist aber insofern da, als der Schwefelkohlenstoff aus den Elementen unter starker Volumvermehrung entsteht. Seine entsprechenden Werte sind $-0,240$ und $-0,016$, diejenigen von BaS $0,306$ und $0,164$.

Das Thoriumfluorid wurde dargestellt durch Fällen von Thoriumnitrat mit Flußsäure. Das hydrathaltige Fluorid wurde nach dem Trocknen im Platinrohr unter Durchleiten von trockenem Fluorwasserstoff, der durch Erhitzen von Kaliumbifluorid in einem Kupferkolben erhalten worden war, entwässert. Das Präparat enthielt $76,0\%$ Thorium und $25,3\%$ Fluor, statt der berechneten $75,3\%$ Th und $27,7\%$ F. Die Dichte wurde bestimmt, um festzustellen, bei welchem 4-wertigen Element das Maximum der Kontraktion bei der Bildung des Fluorids auftritt. Es liegt nämlich diesbezüglich ein regelmäßiger Gang durch das periodische System vor. Bei den einwertigen Elementen liegt das Maximum, wie schon früher erwähnt, beim LiF, bei den 2-wertigen bei CaF_2 , bei den 3-wertigen bei YF_3 , bei den 4-wertigen bei HfF_4 , und man erhält folgenden Verlauf der Maxima der Kontraktionsexponenten diagonal durch das periodische System:

LiF	CaF_2	YF_3	HfF_4	XF_5	SF_6	JF_7	OsF_8
0,978	0,753	0,738	0,625	?	0,625	0,622	0,256

Für ThF_4 ist $a = 0,488$. Fast wäre man versucht, an Stelle von OsF_8 ein Oktafluorid des Radons zu erwarten.

Bei der großen Hypertension des Stickstoffpentoxyds war zu vermuten, daß es sich mit Fluoriden zu Fluoronitraten vereinigen würde, so wie Schwefeltrioxyd in analoger Weise Fluorsulfonate bildet. Man kann den Versuch so durchführen, indem man in einen Erlenmeyer mit rauchender Salpetersäure unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalzmischung die doppelte Menge Phosphorpentoxyd einträgt. Man stellt das Gemisch in einen Exsiccator neben eine Schale mit Phosphorpentoxyd und eine Platinschale mit einer dünnen Schicht Ammoniumfluorid und überläßt alles mehrere Tage sich selbst. Das langsam verdampfende Stickstoffpentoxyd verbindet sich unter starker Volumzunahme mit dem Ammoniumfluorid.

Sobald sich die Masse anfängt zu verflüssigen, entfernt man die Platinschale, trocknet durch schwaches Erwärmen

und versetzt mit konz. Kalilauge. Das ausgefallene Kaliumfluoronitrat saugt man ab und wäscht mit wenig Wasser und Alkohol aus. Das Salz löst sich unzersetzt in kaltem Wasser. Mit Bariumchlorid entsteht nur eine geringe, von verunreinigendem Fluorid herrührende Trübung. Die Lösung ist, wenn schwach ammoniakalisch, mehrere Tage haltbar. Schon mäßiges Erwärmen genügt, um Bariumfluorid auszufällen. Ebenso verhält es sich gegen Bleinitrat, beim Erwärmen fällt Bleifluorid. Zirkonalizarinsulfonatlösung wird rasch gelb, ein Zeichen, daß sich Zirkonfluorid gebildet hat. Die Fluoronitrate sind demnach viel unbeständiger als die Fluorsulfonate.

Analog wie mit Stickstoffpentoxyd kann man den Versuch mit Manganheptoxyd anstellen. In einem Porzellantiegel mit 3 ccm konz. Schwefelsäure trägt man langsam fein pulverisiertes Kaliumpermanganat ein, bis eine dickflüssige Paste entsteht. Den Tiegel stellt man in eine Platinschale, auf deren Boden sich eine dünne Schicht Ammoniumfluorid befindet und verschließt in einen Exsiccator. Nach einiger Zeit sammelt sich das Manganheptoxyd zu öligen Tropfen, die langsam verdampfen und die Platinschale mit einem tiefvioletten Beschlag belegen. Von Zeit zu Zeit verreibt man das Ammoniumfluorid mit dem Beschlag, wobei es langsam eine tiefviolette Farbe annimmt. Die Verdampfung geht jedoch langsam vor sich, und man kommt rascher zum Ziel, wenn man die öligen Tropfen von Manganheptoxyd mit einem Glasstab vereinigt, in ein Schälchen abgießt und gutgekühlt tropfenweise mit starkgekühltem Natriumfluorid zusammenbringt. Es bildet sich eine tief violettschwarze Verbindung mit grünem Metallglanz, die sich in Wasser mit violetter Farbe löst und rasch in Fluorid und Permanganat zerfällt. Das Fluorpermanganat verhält sich in dieser Hinsicht wie die Fluorochrome. Wenn man die Kühlung von Natriumfluorid und Manganheptoxyd unterläßt, so vereinigen sich die Stoffe unter Feuererscheinung und Zersetzung.

Zusammenfassung

1. Als Überspannung oder Hypertension der Moleküle wird ein Zustand bezeichnet, bei dem die Moleküle aus den Elementen unter starker Kontraktion, aber relativ geringer Energieabgabe entstanden sind. Die Valenzelektronen befinden

sich daher in einem mehr oder weniger hochangeregten Zustand und suchen durch Eingehen neuer, komplexchemischer Reaktionen in einen stabileren Zustand überzugehen.

2. Als stark hypertensiert erweisen sich die starken Säure- und Basenanhydride, Ammoniak, Hydrazin und in abnehmender Reihenfolge schwächere Basen- und Säureanhydride, Wasser, Fluorwasserstoff usw.

3. Es wird ein Gesetz des komplexchemischen Ausgleichs postuliert, wonach bei komplexchemischen Reaktionen die Hypertension ausgeglichen wird dadurch, daß die Volum- und Energieänderungen im umgekehrten Verhältnis stehen zur Hypertension, d. h. kleine Kontraktion oder sogar Dilatation bei größerer Energieabgabe. Wird die Hypertension nicht ganz ausgeglichen, so erfolgt durch Bildung von Komplexen 2. Ordnung ein weiterer Ausgleich, z. B. durch Bildung von Hydraten, Ammoniakaten, oder Doppelsalzbildung (Alaune, Doppelsulfate der seltenen Erden usw.).

Für die Überlassung von Europiumoxalat spreche ich Herrn H. N. McCoy, Los Angeles meinen besten Dank aus, ebenso Herrn Dr. W. Feit, Berlin für die Überlassung von Dysprosium-, Holmium-, Thulium- und Ytterbiumoxyd, und der Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule für ihre Unterstützung.