

Am 2. Juli 1921 verschied zu Darmstadt nach kurzer Krankheit im 67. Lebensjahre
der stellvertretende Vorsitzende unseres Vereins

Herr Prof. Dr. Theodor Diehl

Theodor Diehl hat als Chemiker und stellvertretender Direktor bei der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation wesentlichen Anteil an der Entwicklung der Farbstofftechnik, insbesondere der direktziehenden Baumwollfarben gehabt; seine Erfahrungen im Patentwesen sind dabei besonders wertvoll gewesen. Nach seinem Ausscheiden aus dieser Firma hat er während des Weltkrieges eine vielseitige und erfolgreiche Tätigkeit für unsere Versorgung mit Chemikalien ausgeübt.

An dem Aufstieg unseres Vereins hat Theodor Diehl regsten Anteil genommen; er gehörte im Jahre 1897 zu den Gründern des Berliner und 1903 zu denen des Märkischen Bezirksvereins, welch letzterem er acht Jahre lang präsidierte; dem Vorstandsrat gehörte er zwanzig Jahre hindurch an.

Als Hermann Krey im Jahre 1915 vom Vorsitz des Hauptvereins zurücktrat, übernahm Theodor Diehl vom Jahre 1916 ab die dornenvolle Aufgabe, den Verein durch die Kriegs- und die fast noch schwereren Nachkriegsjahre hindurchzuführen. Unser Verein wird ihm stets Dank dafür wissen, mit welcher Aufopferung und mit welchem Erfolge er das Vereinsschiff fast fünf Jahre hindurch geführt hat.

In weiten Kreisen des Vereins und darüber hinaus bei den Fachgenossen des In- und Auslandes erfreute sich Theodor Diehl, der ein echter Frankfurter war, großer Beliebtheit; seine letzten Lebensjahre wurden durch schweren Kummer, den ihm der Krieg gebracht hatte, sehr getrübt.

Ein treues Andenken werden wir Theodor Diehl allezeit bewahren.

Verein deutscher Chemiker, E. V.

Der Aufbau der Verbindungen höherer Ordnung.

Von PAUL PFEIFFER, Karlsruhe.

(Vortrag gehalten bei der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Stuttgart in der allgemeinen Sitzung am 20. Mai 1921.)

(Eingeg. 18.6. 1921.)

Im vorigen Jahre hat in der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker Herr Kollege Wilhelm Biltz einen vortrefflichen Überblick über die modernen Valenzprobleme gegeben. Ich selbst möchte an seine Ausführungen in dem Sinne anknüpfen, daß ich Ihnen einiges über den durch die Wirkung der Valenzkräfte bedingten Aufbau der chemischen Verbindungen erzähle. Im speziellen wollen wir uns mit der Konstitution und Konfiguration der Verbindungen höherer Ordnung befassen, von denen die mit labiler Bindung der Komponenten unsere besondere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen sollen. Wir wollen uns die Frage vorlegen, ob und inwieweit es überhaupt möglich ist, etwas Sichereres über die Konstitution von Verbindungen auszusagen, die schon beim Lösen oder beim schwachen Erwärmen wieder weitgehend in ihre Komponenten zerfallen, bei denen es also ausgeschlossen ist, die üblichen Methoden der Konstitutionsbestimmung chemischer Verbindungen anzuwenden. Bevor wir aber diese Frage an Hand einiger spezieller Beispiele zu beantworten suchen, müssen wir uns darüber klar werden, was wir eigentlich unter Verbindungen höherer Ordnung verstehen wollen.

1. Verbindungen höherer Ordnung; Definition und Übersicht.

Den Elementaratomen kommt bekanntlich die Eigenschaft zu, sich miteinander zu Atomkomplexen, den Molekülen, zu vereinigen. Treten untereinander gleiche Atome zu Atomkomplexen zusammen, so entstehen die Moleküle der Elementarstoffe, aus denen sich die Elementarstoffe selbst in ihren verschiedenen Aggregatzuständen durch Aneinanderreihung gleicher Moleküle zu Milliarden und Abermilliarden aufbauen. Aber erst dadurch, daß sich verschiedenartige Atome, wechselnd nach Zahl und Art, zu Molekülen — wir nennen sie Verbindungs-moleküle — zusammenschließen, entsteht die große Mannigfaltigkeit der chemischen Welt. Weit über hunderttausend der verschiedenartigsten Verbindungs-moleküle und damit auch weit über hunderttausend der verschiedenartigsten chemischen Verbindungen sind uns heute bekannt. Wollen wir diese großen Scharen chemischer Verbindungen einigermaßen überschauen, so müssen wir unbedingt versuchen, eine Einteilung derselben in einzelne große Klassen, die dann weiter aufgeteilt werden müssen, vorzunehmen. Ohne ein solches Vorgehen würde es auch dem besten Gedächtnis nie möglich sein, sich die gegenseitigen Beziehungen der wichtigsten Verbindungen einzuprägen.

Am einfachsten erreichen wir unser Ziel im Anschluß an das Vorgehen von Alfred Werner folgendermaßen: Wir suchen uns zunächst diejenigen recht einfach zusammengesetzten Verbindungen heraus, deren Moleküle sich aus nur zwei Atomarten aufbauen (Grundverbindungen erster Ordnung). Zu ihnen gehören allbekannte Stoffe wie Wasser, Ammoniak, Kohlendioxyd, Methan usw. In den Molekülen dieser Verbindungen denken wir uns dann diese oder jene Atomarten teilweise durch Atome anderer Art oder auch durch Atomgruppen, Radikale, ersetzt. Wir kommen so durch Substitutionsvorgänge zu geradezu zahllosen weiteren Verbindungen, den abgeleiteten Verbindungen erster Ordnung, die wir mit den erst erwähnten als Verbindungen erster Ordnung zusammenfassen. Diese Verbindungen, die alle mehr oder weniger genau der klassischen Valenzlehre gehorchen, sind Ihnen gut bekannt. Gehören doch zu ihnen die meisten derjenigen Verbindungen, die in unseren üblichen anorganischen und organischen Lehrbüchern besprochen werden, von organischen Verbindungen also die Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ketone, Säuren, Amine usw. bis hinauf zu den Fetten, zuckerähnlichen Kohlehydraten, Alkaloiden und Blütenfarben; auch das Chlorophyll und das Hämatin sind typische Verbindungen erster Ordnung; ob aber auch die Eiweißkörper, die höheren Kohlehydrate und die Kautschukarten hierher zu rechnen sind, ist noch unsicher. Die Frage nach der Konstitution der Verbindungen erster Ordnung, deren Moleküle mehrere hundert Atome enthalten können — ich erinnere hier an die von E. Fischer dargestellte Verbindung $C_{220}H_{141}O_{38}N_2$, Hepta-tribenzoylgalloyl-p-jodphenylmaltosazon, die sich aus 405 Atomen zusammensetzt —, ist im Prinzip gelöst, wenn auch noch zahlreiche wichtige Einzelprobleme heftig umstritten sind.

Diese Verbindungen erster Ordnung umfassen aber noch nicht den Gesamtbereich der uns bekannten anorganischen und organischen Stoffe. Indem fast sämtliche Moleküle erster Ordnung noch unabsättigte Affinitätsbeträge besitzen, vermögen sie sich in der verschiedensten Art und Weise zu Molekularkomplexen, zu Molekülen höherer Ordnung zusammenzuschließen. Diesen entsprechen die Verbindungen höherer Ordnung, die wir meist als Molekülverbindungen bezeichnen. Am Aufbau dieser Verbindungen höherer

Ordnung, in deren Komplexmolekülen die Einzelmoleküle eine mehr oder weniger selbständige Rolle spielen, können sich die einfachsten wie die kompliziertesten Verbindungen erster Ordnung beteiligen, ja es ist nicht ausgeschlossen, daß gerade die hochmolekularen Verbindungen erster Ordnung besonders ausgesprochene Restaffinitäten besitzen.

Von den Verbindungen höherer Ordnung seien zunächst die homogenen Molekülverbindungen erwähnt; ihre Komplexmoleküle bauen sich aus untereinander gleichen Molekülen auf, in Parallelen zu den Elementarmolekülen, die gleiche Atome enthalten. Hierher wollen wir z. B. die polymeren Metallhalogenide (Al_2Cl_6 ; Fe_2Cl_6 ; Mo_3Cl_6 usw.), die polymeren Oxyde (S_2O_6 ; As_4O_6) und die polymolekularen Formen (Assoziationen) der Alkohole, Carbonsäuren usw. rechnen. Vielleicht schließen sich diesen Molekülverbindungen auch die Kautschukarten und verwandte Substanzen an.

Weit umfangreicher ist die Gruppe der heterogenen Molekülverbindungen, deren Komplexmoleküle aus verschiedenartigen Molekülen zusammengesetzt sind. Gehören doch zu ihnen die Hydrate und Ammoniakverbindungen der Metallsalze, die Doppelsalze einschließlich der Komplexsalze, die Iso- und Heteropolysäuren, die Kohlenwasserstoff-, Phenol- und Aminverbindungen der Nitrokörper und Chinone, die halochromen Metallsalz- und Säureverbindungen der Ketone, die Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide, die Anlagerungsprodukte der Desoxycholsäure, die sauren Salze der Monocarbonsäuren, die echten Racemate, und neben vielen anderen Verbindungen die zahlreichen Alkohol-, Äther-, Chloroform-, Benzolverbindungen usw., die sich häufig beim Umlösen organischer Stoffe in gut kristallisierte Form ausscheiden.

Sicherlich eine recht bunte Gesellschaft, der wir hier begegnen.

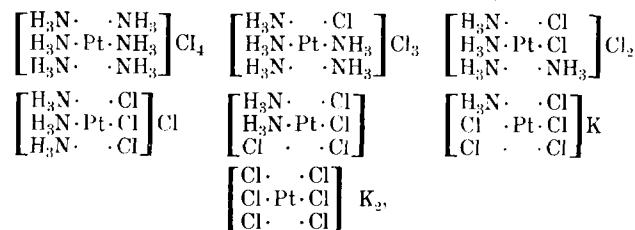
Schon eine erste Orientierung über die Verbindungen höherer Ordnung läßt erkennen, daß ihre Stabilitätsverhältnisse die denkbar größten Unterschiede aufweisen. Ausgehend von labilen Verbindungen, die nur bei tiefen Temperaturen darstellbar sind und schon bei geringer Temperaturerhöhung oder bei der Berührung mit einem Lösungsmittel geradezu quantitativ wieder in ihre Komponenten zerfallen, finden wir alle denkbaren Abstufungen bis zu Substanzen, die derart stabil sind, daß sich bei ihnen mit derselben Sicherheit Konstitutions- und Konfigurationsbestimmungen durchführen lassen, wie bei den gewöhnlichen organischen Verbindungen erster Ordnung.

Indem wir uns heute insbesondere mit der großen Gruppe der labilen Molekülverbindungen befassen, werden wir die beiden wichtigsten Prinzipien kennenlernen, die es uns überhaupt erst ermöglichen, bestimmte Aussagen über die Konstitution dieser Verbindungen zu machen, das Isomorphieprinzip und das Austauschprinzip. Die Konstitutionsverhältnisse der weit weniger zahlreichen stabilen Molekülverbindungen, zu denen vor allem die von Werner und seiner Schule untersuchten Komplexverbindungen der Metalle Kobalt, Chrom und Platin gehören, werden nur insoweit berührt, als es für die nachfolgenden Entwicklungen notwendig erscheint.

2. Das Isomorphieprinzip.

Wir wählen als erstes Beispiel der Anwendung des Isomorphieprinzips die Konstitutionsbestimmung des zinnsauren und bleisauren Kaliums, zweier Verbindungen, denen man gewöhnlich die Formeln $[SnO_3]K_2 \cdot 3H_2O$ und $[PbO_3]K_2 \cdot 3H_2O$ zuerteilt. Die wirkliche Konstitution dieser Salze klar erkannt zu haben, ist das Verdienst von Bellucci und Parravano¹⁾.

Am einfachsten erreichen wir unser Ziel, wenn wir uns zunächst über die Komplexverbindungen des vierwertigen Platins orientieren. Diese bilden nach Werner die bekannte Übergangsreihe



die dank einer neueren Arbeit von Tschugajew²⁾ nunmehr lückenlos vorliegt. $PtCl_4$ vermag also im Maximum 6 NH_3 -Moleküle aufzunehmen. Es entsteht das Hexamminplatinchlorid, in welchem die 6 NH_3 -Moleküle mit dem Platinatom, an dem sie einzeln gebunden sind, ein komplexes vierwertiges Radikal bilden; die vier Chloratome haben ionogenen Charakter und befinden sich außerhalb des komplexen Radikals in relativ lockerer Bindung. Dadurch, daß wir aus dem Hexamminplatinchlorid ein NH_3 -Molekül nach dem anderen entfernen, verliert jedesmal ein Cl-Atom seinen Ionencharakter (wird intraradikal), bis wir zu der Verbindung mit zwei Molekülen NH_3 kommen, in der alle vier Cl-Atome fest an Platin gebunden sind. Dieses Tetrachlorodiamminplatin bildet

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 142 [1905].

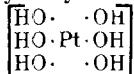
²⁾ Tschugajew u. Wladimirow, C. r. 160, 840; C. 1915, II 782.

den Neutralpunkt der Übergangsreihe. Ein weiterer Ersatz eines NH_3 -Moleküls durch ein Cl-Atom bedingt die Entstehung eines einwertigen negativen Radikals, aus dem schließlich durch Ersatz des letzten NH_3 -Moleküls durch Cl das zweiwertige negative Radikal $[\text{PtCl}_6]$ des Kaliumplatinchlorids, der Vereinigung von Platinchlorid mit Chlorkalium, hervorgeht.

Die Konstitutionsformeln dieser komplexen Platinsalze sind einwandfrei bewiesen; sie stehen ebenso fest wie die Konstitutionsformeln bekannter organischer Verbindungen, etwa des Alkohols oder Äthers. Über die räumliche Anordnung der Atome und Atomgruppen in den einzelnen Verbindungen sind wir dank dem Auftreten charakteristischer Isomericerscheinungen völlig orientiert. Es herrscht oktaedrische Konfiguration, indem das Platinatom jedesmal in Oktaederecken von sechs Atomen oder Atomgruppen umgeben ist. Strittig kann nur die Frage nach der Natur der bindenden Kräfte sein. In jüngster Zeit ist mehrfach die Frage erörtert worden, ob es notwendig ist, zur gegenseitigen Bindung der Einzelmoleküle in den Verbindungen höherer Ordnung mit Werner besondere Nebenvalenzkräfte anzunehmen. Ich persönlich möchte mich denen anschließen, die die Einführung des Nebenvalenzbegriffs für unnötig halten.

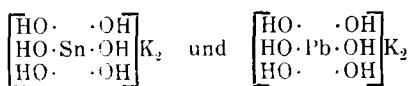
Ausgehend von diesen komplexen Platinsalzen kommen wir nun dadurch zu einer Verbindung bekannter Konstitution, die isomorph mit dem zinnsauren und bleisauren Kalium ist, die uns also zur Konstitutionsbestimmung der letzteren verhelfen soll, daß wir uns in dem Kaliumplatinchlorid $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$ alle sechs Chloratome durch Hydroxylgruppen ausgetauscht denken. Italienische Chemiker haben uns gezeigt, daß sich im Kaliumplatinchlorid ein Cl-Atom nach dem anderen durch Hydroxyl ersetzen läßt; es entsteht so schließlich das

Hexahydroxosalz $[\text{HO} \cdot \text{Pt} \cdot \text{OH}] \text{K}_2$, in welchem nichts anderes als das



platinsaure Kalium vorliegt, denn man auch heute noch vielfach die Formel $[\text{PtO}_3]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zuerteilt. Das platinsaure Kalium ist also nicht ein Doppeloxyd, ein Oxosalz, sondern ein Doppelhydroxyd aus Platinhydroxyd und Kaliumhydroxyd, in welchen die sechs Hydroxylgruppen oktaedrisch um das Platinatom gelagert sind.

Mit diesem platinsauren Kalium $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ sind nun nach Bellucci und Parravano die Kaliumsalze der Zinnsäure und Bleisäure isomorph. Diese Isomorphie ist aber nur dann zu verstehen, wenn wir von der älteren Schreibweise der beiden Salze $[\text{SnO}_3]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{PbO}_3]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ absehen und diesen Verbindungen unter Einbeziehung der Wassermoleküle in die komplexen Radikale die oktaedrisch aufgebauten Formeln

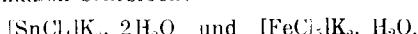


zurteilen.

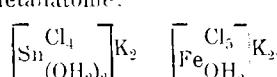
Es gelingt also auf Grund des Isomorphieprinzips, positive Aussagen über die Konstitution und Konfiguration zweier sauerstoffhaltiger anorganischer Salze zu machen, die viel zu leicht zersetztlich sind, als daß sich auf chemischem Wege das Ziel erreichen ließe.

Noch interessanter ist ein in jüngster Zeit von Langmuir³⁾ zur Stütze seiner Octetttheorie herangezogener Isomorphiefall, der uns zeigt, daß wir auch dann aus kristallographischen Daten mit Erfolg Konstitutionsformeln ableiten können, wenn bei keiner der beiden isomorphen Verbindungen die Konstitutionen a priori in allen Einzelheiten bekannt sind.

Es handelt sich um die Isomorphie zwischen dem Zinnchlorür-doppelsalz $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und dem Doppelsalz des Eisenchlorids $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Würde man die Konstitutionsformeln der beiden Salze folgendermaßen schreiben:



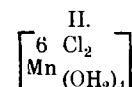
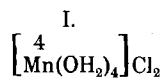
ohne auf die Wassermoleküle Rücksicht zu nehmen, so bliebe die Isomorphie ganz geheimnisvoll. Binden wir aber die Wassermoleküle intraradikal an die Metallatome:



nehmen wir also in den beiden Doppelsalzen koordinativ sechswertige Zentralatome an, so ist der Isomorphiefall aufgeklärt. Die beiden zweiwertigen Radikale $[\text{SnCl}_4(\text{OH}_2)_2]$ und $[\text{FeCl}_5(\text{OH}_2)]$ sind sterisch, also auch kristallographisch, durchaus vergleichbar. Damit ist in einem Spezialfall wenigstens ein Problem gelöst, welches den Koordinationstheoretikern sehr viel Kopfzerbrechen gemacht hat. Man sah bisher keinen Weg, um in gewöhnlichen wasserhaltigen Doppelsalzen die Bindung der Wassermoleküle zu bestimmen; man war auf bloße Vermutungen angewiesen und verteilte die Wassermoleküle mit mehr oder weniger großer Willkür auf das positive und negative Ion.

Als letztes Beispiel dieser Art sei die Konstitutionsbestimmung des Manganchlorürtetrahydrats, $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ erwähnt. Nach der Koordinationslehre können wir diesem Salz zwei verschiedene Konstitutionsformeln geben, je nachdem, ob wir dem Mangan die Koordinationszahl 4 oder 6 zuschreiben:

³⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1543 [1919].



Es stehen uns wiederum keine chemischen Mittel zur Verfügung, um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden. Langmuir teilt nun mit, daß das Manganchlorürtetrahydrat isomorph mit dem Berylliumdoppelfluorid $\text{BeF}_2 \cdot 2\text{FK}$ ist. Da für das letztere Salz nur die Formel $[\text{BeF}_4]\text{K}_2$ in Betracht kommen kann, so müssen wir der Mangansalze nach Langmuir unbedingt die Formel I zuerteilen. Nur dann haben wir in den beiden Salzen komplexe Radikale, deren kristallographische Analogie verständlich ist. Daß das komplexe Radikal in dem Berylliumsalz negativ, in dem Mangansalz aber positiv geladen ist, spielt in kristallographischer Hinsicht keine wesentliche Rolle.

Ich glaube, daß diese wenigen Beispiele Ihnen zur Genüge zeigen, mit welchem Vorteil man bei der Konstitutionsbestimmung von Verbindungen höherer Ordnung Isomorphiebeziehungen heranziehen kann, wie es mit Hilfe kristallographischer Angaben möglich ist, auch in solchen Fällen zu positiven Resultaten zu gelangen, in denen chemische Mittel, bisher wenigstens, versagen. Man sollte meines Erachtens diesem Konstitutionsbestimmungsprinzip eine weit größere Aufmerksamkeit schenken, als es in letzter Zeit geschehen ist; auch bei den einfachen Verbindungen erster Ordnung wird man mit seiner Hilfe manches interessante Problem lösen können. So würde eine etwaige Isomorphie zwischen Calciumkarbid CaC_2 und Lanthankarbid LaC_2 darauf hindeuten, daß das sonst dreiwertige Lanthan gegen Kohlenstoff zweiwertig auftritt, usw.

3. Das Austauschprinzip.

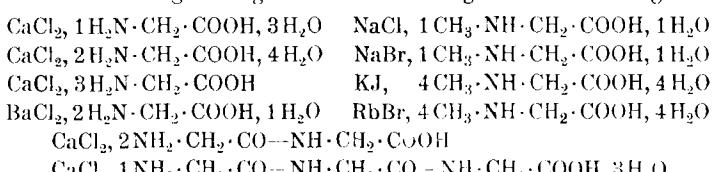
Zur Konstitutionsbestimmung labiler Molekülverbindungen steht uns noch ein zweites Verfahren zur Verfügung. Wir tauschen die Komponenten der vorliegenden Molekülverbindung durch solche ihnen nahestehende Verbindungen aus, in denen bestimmte Atome und Atomgruppen, deren Beteiligung an der gegenseitigen Affinitätsabsättigung der Komponenten denkbar ist, fehlen oder in indifferenten umgewandelt sind, und sehen dann zu, ob sich trotzdem noch Molekülverbindungen bilden, die der Ausgangsverbindung in ihren Eigenschaften entsprechen. Sollte das der Fall sein, so wissen wir, daß die betreffenden Atome oder Atomgruppen für die gegenseitige Bindung der Komponenten nicht in Betracht kommen. Wir können so systematisch eine Konstitutionsmöglichkeit nach der anderen ausschließen, bis wir endlich diejenigen Atome oder Atomgruppen kennenlernen, die nicht entfernt werden dürfen, ohne daß die Möglichkeit zur Bildung von Molekülverbindungen, die der Ausgangsverbindung nahestehen, verloren geht. Damit haben wir dann unser Konstitutionsproblem gelöst⁴⁾.

Dieses „Austauschprinzip“ habe ich in den letzten Jahren dazu benutzt, Einblick in die Konstitution einer Reihe wichtiger organischer Molekülverbindungen zu erhalten. Von vornherein möchte ich aber betonen, daß derartige Konstitutionsbestimmungen immer mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind. Die Feststellung, ob zwei Molekülverbindungen, die man miteinander vergleicht, in der Tat so nahe verwandt sind, daß sie einem und demselben Konstitutionstypus entsprechen, ist nicht immer ganz leicht. Man muß also darauf gefaßt sein, daß neue Untersuchungen Eigenschaftsunterschiede aufdecken, die zu einer Abänderung der Konstitutionsformeln führen.

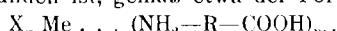
Das Austauschprinzip sei an zwei Beispielen näher erläutert, an den Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren und Polypeptide und an den Chinhydronen.

a) Konstitution der Neutralsalzverbindungen der Aminosäuren.

In einer Reihe von Arbeiten, die augenblicklich noch fortgesetzt werden, konnte ich zeigen⁵⁾, daß die Aminosäuren und Polypeptide die Fähigkeit haben, mit zahlreichen Neutralsalzen der Alkalischalt- und Erdalkalischaltreihe wohl definierte, einfach zusammengesetzte Molekülverbindungen zu geben, die von besonderem Interesse für die Eiweißchemie sind. Einige wenige dieser Verbindungen seien hier aufgezählt:



Es liegt nun recht nahe anzunehmen, daß diese Neutralsalzverbindungen zu den Metallammoniaksalzen gehören, daß also in ihnen das Metallatom des Metallsalzinooleküls an die Stickstoffatome der Aminosäuremoleküle gebunden ist, gemäß etwa der Formel:

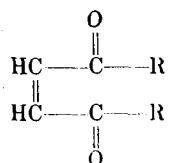


Daß diese Ansicht nicht zutrifft, läßt sich leicht auf Grund des Austauschprinzips zeigen. Die Fähigkeit zur Anlagerung von Neutralsalzen ist nämlich nicht auf die Aminosäuren beschränkt, sie kommt im

⁴⁾ Werner hat das Austauschprinzip zur Konstitutionsbestimmung der Kohlenwasserstoffverbindungen der Nitrokörper angewandt. B. 42, 4324 [1909].

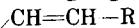
⁵⁾ Siehe z. B. Pfeiffer u. Modelska, Zeitschr. f. physiol. Chem. 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913]; Pfeiffer u. Wittka, B. 48, 1041, 1284 [1915].

Weiterhin bleibt die Fähigkeit zur Chinhdyronbildung auch bestehen, wenn wir im Chinon den Ring öffnen und zu Verbindungen des Typus

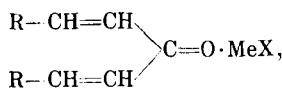
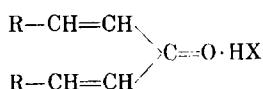


übergehen. Der Schluß, daß wohl ganz allgemein ungesättigte Carbonylverbindungen Chinhdyrone geben, wäre aber verfehlt.

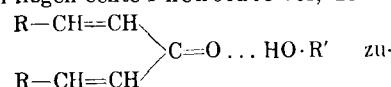
Aus eigenen neueren Untersuchungen geht hervor¹⁵⁾, daß die Ketone



der Dibenzalacetonreihe $\text{O} = \text{C} \begin{cases} \text{CH} = \text{CH} - \text{R} \\ \text{CH} = \text{CH} - \text{R} \end{cases}$ von denen sich die so charakteristischen halochromen Verbindungen mit Metallsalzen und Säuren:



ableiten, zwar ähnlich den Chinonen Phenole und Naphthole zu mehr oder weniger tieffarbigen Verbindungen anlagern. Diese Additionsprodukte gehören aber nicht zu den Chinhdyronen; sie folgen ganz anderen Farbengesetzen. In ihnen liegen echte Phenolate vor, denen

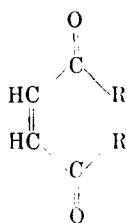


im einfachsten Falle die Formel:



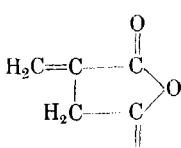
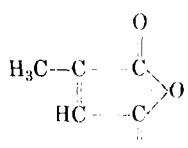
kommt. Entsprechende Phenolätherverbindungen konnten nicht dargestellt werden: der Hydroxylwasserstoff ist für die Vereinigung der Komponenten unentbehrlich.

Wie sehr die Bildung von Chinhdyronen an den „chinoïden“ Typus



gebunden ist, mögen noch einige Beispiele zeigen:

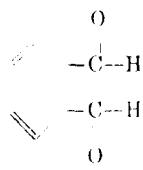
Allbekannt sind die beiden isomeren Säureanhydride Citrakonsäureanhydrid und Itakonsäureanhydrid:



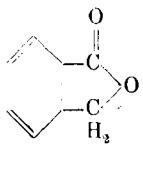
Citrakonsäureanhydrid Itakonsäureanhydrid.

Von diesen beiden Verbindungen gibt nur Citrakonsäureanhydrid mit Phenolen und Aminen farbige Lösungen, während sich Itakonsäureanhydrid, entsprechend dem Umstand, daß sich zwischen den beiden Carbonylen keine Äthylenlücke befindet, in diesen Reagentien primär farblos auflöst. Die zunächst fast farblose Lösung in Dimethylanilin färbt sich allerdings bald orangerot; diese Farbverliefung wird aber durch eine Umlagerung des Itakonsäureanhydrids in das Citrakonsäureanhydrid bedingt.

Ein weiteres Paar isomerer Verbindungen bilden Phthalaldehyd und Phthalid:



Phthalaldehyd

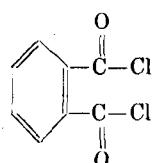


Phthalid.

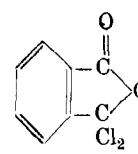
Auch hier ist die Chinhdyronbildung an den „chinoïden“ Typus $\text{R} - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{R}$ gebunden, kommt also nur dem Phthalaldehyd zu. Phthalid löst sich in Aminen und Phenolen farblos.

Ganz entsprechende Reaktionsunterschiede haben wir bei dem Isomerenpaar

¹⁵⁾ Von wichtigen älteren Arbeiten auf diesem Gebiete siehe: Kurt H. Meyer, B. 42, 1149 [1909] u. B. 43, 157 [1910]; die eigenen Untersuchungen sind noch nicht veröffentlicht.



Sym. Phthalylchlorid Unsym. Phthalylchlorid,
(flüssiges Chlorid) (festes Chlorid)
F. = 10–11° F. = 88–89°



mit dem wir durch eine Arbeit von Ott¹⁶⁾ bekannt geworden sind. Farbige Phenol- und Kohlenwasserstofflösungen werden nur beim symmetrischen, nicht aber beim unsymmetrischen Phthalylchlorid erhalten.

Das Phthalylchlorid-Beispiel ist deshalb von besonderem Interesse, weil die beiden isomeren Chloride nach Ott identische Substitutionsprodukte geben, so daß die Konstitutionsformeln nur indirekt erschlossen werden konnten. Unsere Versuche zeigen, daß die Ottischen Formeln durchaus zu Recht bestehen.

4. Bedeutung der Untersuchung der Molekülverbindungen.

Eine eingehende Untersuchung der Verbindungen höherer Ordnung ist meines Erachtens nicht nur von Bedeutung für die chemische Systematik, vielmehr ist zu erwarten, daß uns die Aufklärung dieser großen Körperlasse dazu verhelfen wird, manche Fragen auf anderen Gebieten der Chemie der Lösung näherzubringen.

So darf man wohl aus dem oben geschilderten unterschiedlichen Verhalten der beiden isomeren Phthalylchloride den Schluß ziehen, daß man in solchen Fällen, in denen Substitutionsreaktionen eine Lösung konstitutioneller Fragen nicht ermöglichen, weil sie viel zu tief in den Atomverband eingreifen, weit mehr als bisher Reaktionen heranziehen sollte, die zur Bildung von Molekülverbindungen führen. Solche Reaktionen beeinflussen den inneren Bau der Moleküle nur geringfügig, lassen also sicherlich manche Feinheiten in der Lagerung bestehen, die bei den üblichen Verfahren verschwinden.

Dann glaube ich, daß die Untersuchung der Molekülverbindungen manchen Beitrag zur Aufklärung der Natur der Adsorptionen liefern wird. Erinnern wir uns an die weiter oben mitgeteilte Tatsache, daß die Aminosäuren und Polypeptide gut charakterisierte Verbindungen mit Neutralsalzen geben. Solche Neutralsalzverbindungen müssen also auch bei den höheren Polypeptiden, also auch bei den Eiweißkörpern existieren. Von den Eiweißkörpern aber ist bekannt, daß sie aus Lösungen Salze an sich reißen, daß sie Salze adsorbieren. Diese Salzadsorptionen können also nichts anderes sein als typische Neutralsalzverbindungen, die den entsprechenden Verbindungen einfacherer Polypeptide an die Seite zu stehen sind. Daß sie nicht wie letztere stöchiometrische Zusammensetzungen zeigen, ist eine einfache Folge des Umstandes, daß die Bindung der Salzmoleküle bei den Eiweißkörpern nur an der Oberfläche der einzelnen Kolloidpartikelchen vor sich gehen kann. Die „Adsorptionskräfte“ zwischen Eiweißkörpern und Salzen sind sicherlich von gleicher Art wie die „chemischen Kräfte“ zwischen Aminosäuren und Salzen¹⁷⁾.

Daß auch die Theorie der Lösungen, in denen nach unseren heutigen Anschauungen Gemische mehr oder weniger bestimmt zusammengesetzter Solvate vorliegen, von einer weiteren Untersuchung der Molekülverbindungen Vorteil haben wird, leuchtet ohne weiteres ein. Besonders wertvoll aber verspricht die Konstitutionsbestimmung der Molekülverbindungen für die Theorie der Kristallstruktur zu werden. Von den Kristallen anorganischer Salze hat sich schon zeigen lassen¹⁸⁾, daß ihr mit Hilfe der Lautendiagramme festgelegter innerer Aufbau ganz den Koordinationsgesetzen gehorcht, die wir von den Doppelsalzen her kennen. Die Kristalle dieser Salze (sie enthalten sogen. Ionengitter¹⁹⁾) sind extrem hochmolekulare Doppelsalze²⁰⁾, aufgebaut nach tetraedrischem, oktaedrischem oder kubischem Typus; die in ihnen wirksamen Kohäsionskräfte sind als wesensgleich den Affinitätskräften in den Doppelsalzen anzusehen. Ganz entsprechend ist die Kristallstruktur der organischen Salze, etwa der Alkaloidsalze und der Farbstoffsalze aufzufassen; bei diesen Kristallen spielen die mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzten organischen ionogenen Radikale die gleiche Rolle wie die Metallionen bei den Kristallen anorganischer Salze. Die Kristalle der Aminosäuren und Betaine sind hier ebenfalls anzureihen²¹⁾.

Vorauszusehen ist, daß die bisher nur recht spärlich untersuchten Kristalle organischer, nicht salzartiger Verbindungen im allgemeinen Molekülgitterstrukturen²²⁾ besitzen, indem in ihnen die

¹⁶⁾ Ann. 392, 245 [1912].

¹⁷⁾ Siehe hierzu die bekannte Habersche Auffassung über die Natur der Oberflächenkräfte.

¹⁸⁾ P. Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 376 [1915]; 97, 161 [1916]; P. Niggli, Zeitschr. f. anorg. Chem. 94, 207 [1916]; vgl. auch A. Nold, Chem. Ztg. 29, 174 [1905]; W. Nernst, Math. Vort. a. d. Universität Göttingen VI [1913], 63.

¹⁹⁾ Der ganze Kristall als Molekül aufgefaßt.

²⁰⁾ P. Pfeiffer, Die Naturwissenschaften VIII, 987 [1920].

²¹⁾ A. Reis, Zeitschr. f. Physik 1, 204 [1920]; 2, 57 [1920]; siehe auch P. Pfeiffer, B. 49, 2431 [1916]; R. Willstätter, Zeitschr. f. angew. Chem. 32, 331 [1919].

einzelnen Gitterpunkte von ganzen Molekülen eingenommen werden. Für alle diejenigen Kristalle dieser Art, die normale Schmelzpunkts- und Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, die sich also leicht in ihre Einzelmoleküle zerlegen lassen, möchte ich annehmen, daß die zwischen den einzelnen Molekülen tätigen Kristallstrukturkräfte mit den Affinitätskräften identisch sind, die bei den (labilen) rein organischen Molekülverbindungen die gegenseitige Bindung der Komponenten bedingen. Bei den kristallisierten Gebilden aber, die keinen Schmelzpunkt besitzen und sich in keinem Medium auflösen wollen, müssen wir starke Affinitätskräfte zwischen den einzelnen Molekülen annehmen, Affinitätskräfte, die denen der Verbindungen erster Ordnung entsprechen. Solche Kristalle läuschen starke Polymerisationen vor, die ja vorhanden sein können (Gitterpunkte von polymeren Molekülen besetzt), aber durchaus nicht vorhanden zu sein brauchen. Vielleicht, daß zu dieser Klasse kristallisierter Substanzen die Cellulose und die Stärke gehören²²⁾.

So sehen wir denn, wie die Chemie der Verbindungen höherer Ordnung ein gemeinschaftliches Band um die verschiedensten Gebiete der Chemie schlingt, so daß ihre nähre Untersuchung auch weiterhin lohnend erscheint und reiche Ernte verspricht.

[A. 136.]

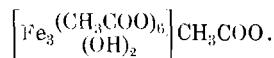
Über Bleiazetatkomplexe.

Von Prof. R. WEINLAND, Würzburg.

(Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart am 21. Mai 1921 in der Fachgruppe für anorganische Chemie.)

(Eingeg. 20./6. 1921.)

Wie bekannt, bildet das dreiwertige Eisen mit den organischen Säuren eigentlich gebaute, mehrkernige Kationen, wie z. B. bei den gewöhnlichen Ferriazetaten:



Das analoge Kation wurde beim Chrom und dreiwertigen Mangan gefunden.

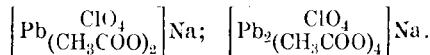
Bei zweiwertigen Metallen hatte man bisher solche mehrkernige Kationen nicht beobachtet. Ihre Salze mit organischen Säuren enthalten häufig, wie z. B. das Nickelazetat, ein Tetraquokation:



Da das Bleiazetat im Gegensatz zu den meisten anderen Bleisalzen wasserhaltig ist, und da es außerdem eine auffallend niedrige Leitfähigkeit besitzt, war es möglich, daß ihm eine besondere Konstitution zukommt. Bei dieser Untersuchung, welche Herr cand. chem. Rudolf Stroh ausgeführt hat, hat sich in der Tat gezeigt, daß das Blei mit Essigsäure komplexe Kationen bildet, sowie daß das Blei überhaupt ein sehr vielseitiger Komplexbilde ist¹⁾.

Wenn man präparativ feststellen will, ob Essigsäurereste in einem solchen Salze ionogen gebunden sind, sucht man sie durch andere Säurereste zu ersetzen. Als derartige Säure hat sich besonders die Überchlorsäure bewährt. Bei der Einwirkung dieser Säure, oder ihres Natriumsalzes, entstehen nun mehrere Reihen ganz verschiedener Verbindungen je nach den Mengenverhältnissen. Es wurden Salze mit komplexen Anionen und komplexen Kationen beobachtet. Manche Salze bestehen vermutlich gleichzeitig aus komplexem Kation und komplexem Anion.

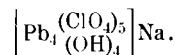
Salze, denen Anionen zugrunde liegen, sind die folgenden:



Von diesen ist das zweite mehrkernig; die Bleiatome hängen wie die Eisenatome in den Ferriazetaten durch Nebenvalenzen der Sauerstoffatome der Essigsäurereste zusammen.

Es ist zu bemerken, daß bisher Perchlorato-anionen nicht bekannt waren, die Überchlorsäure wurde als zu ihrer Bildung nicht befähigt angesehen. Mit Blei zusammen ist sie aber hierzu imstande. Außer diesen Perchlorato-azetato-anionen gibt es auch reine Blei-perchlorato-anionen.

Sodann wurde ein sehr eigenständiges Perchlorato-hydroxo-anion beobachtet:



Die folgenden Salze enthalten höchstwahrscheinlich ein komplexes, mehrkerniges Kation:

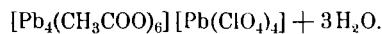


Ob alle in die Klammern geschriebenen Essigsäurereste in der Tat zum Kation gehören, muß noch festgestellt werden.

²²⁾ Siehe hierzu unter anderem: P. Scherzer, Zsigmondy's Kolloidchemie, Aufl. III [1920]; R. O. Herzog u. W. Jancke, Zeitschr. f. Physik, 3, 196 [1920]; M. Polanyi, Die Naturwissenschaften IX, 288 [1921].

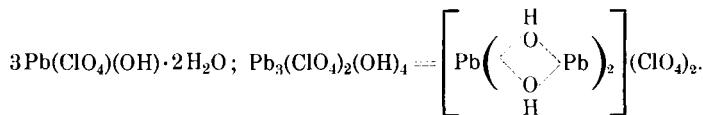
¹⁾ Dies kann man auch daraus schließen, daß manche Bleisalze, wie die Bleinitrite, sehr verwickelt zusammengesetzt sind, und daß man außerdem Salze wie Bleiazetatchlorid und Bleiazetatpikrat kennt.

Ein Salz, das vermutlich beiderseits Komplexe enthält, ist das folgende:



Die Mannigfaltigkeit übertrifft bei weitem die des Eisens und Chroms.

Endlich wurden noch einige basische Bleiperchlorate beobachtet, die dadurch interessant sind, daß sie im Gegensatz zu der Mehrzahl der basischen Salze überhaupt sich in Wasser lösen, so daß man sie untersuchen kann:



Manche dieser Salze sind ausgezeichnet kristallisiert, viele lassen sich aus Wasser unverändert umkristallisieren.

(Es sei noch bemerkt, daß Bleiperchlorat sehr leicht löslich ist. A. Thiel und L. Stoll²³⁾ haben seine konzentrierte Lösung als Ersatz für die Thouletsche Lösung vorgeschlagen.)

Die Verbindungen sind für gewöhnlich gegen Schlag und Reibung ziemlich unempfindlich, sie explodieren erst, dann aber heftig, wenn man sie über den Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie sich vor der Explosion schwarz färben. Indessen ist doch einmal eine Probe eines Salzes unter der Mutterlauge, als die Kristalle mit dem Glasstab berührt wurden, heftig explodiert. Es muß noch festgestellt werden, ob es wirklich das Salz war, das zur Explosion kam. [A. 138.]

Über Natriumperborat.

Von Fr. FOERSTER.

(Nach Versuchen von V. Wetlesen u. M. Geigenmüller.)

(Vortrag, gehalten am 24. Mai 1921 in der Chem. Gesellschaft Dresden.)

(Eingeg. 22./6. 1921.)

Dem von Tanatar zuerst dargestellten Natriumperborat kommt die Formel $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu; die oft gebrauchte Formel $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entspricht nicht dem Verhalten des Salzes. Dieses läßt sich folgendermaßen kennzeichnen:

1. Die Verbindung erweist sich nach der Riesenfeldschen Reaktion mit Jodkali als Additionsprodukt; sie gibt dabei keine Jodabscheidung, sondern nur Sauerstoffentwicklung.

2. Die Ausbeute an Perborat, die man aus Borax erhält, ist eine um so bessere, je mehr die OH^- -Konzentration der Lösung in ihr das Bestehen von Metaborat erlaubt.

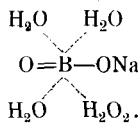
3. Beim Entwässern bei gewöhnlicher Temperatur über H_2SO_4 oder P_2O_5 , oder bei $50-55^\circ$, entweichen zunächst $3\text{H}_2\text{O}$. Daran schließt sich ein viel langsamerer weiterer Vorgang, bei dem Wasser, zugleich aber auch Sauerstoff abgegeben wird, während der Rückstand eine tiefgreifende Änderung erleidet. Die Angabe von Bruhat und Dubois (Compt. rend. 140, 506), daß beim Trocknen über P_2O_5 das Salz der Formel NaBO_3 nahekomme, konnte nicht bestätigt werden: auch nach zwei Jahren stieg der Gewichtsverlust, der für $3\text{H}_2\text{O}$ 35,5% entspricht, nur bis 38,5%, während der Gehalt an aktiven Sauerstoff statt der danach zu erwartenden 17,0% nur 16,4% betrug, NaBO_3 aber 46,8% Gewichtsverlust und 19,5% akt. O verlangt. Der dabei verbliebene Rückstand gab beim Übergießen mit Wasser 1,3% Sauerstoff gasförmig ab.

Diese Umwandlung des Salzes kann zu einer sehr weitgehenden gemacht werden, wenn man es im Vakuum auf 120° erhitzt. Dabei gehen aus dem bei $50-55^\circ$ zunächst bis zur Abgabe von etwa $3\text{H}_2\text{O}$ vorgetrockneten Salz noch große Mengen Wasser fort, das Salz färbt sich schwach gelblich, und der Rückstand braust beim Übergießen mit Wasser lebhaft auf unter Entwicklung von Sauerstoff.

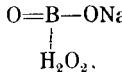
In der Lösung lassen sich immer noch kleine Mengen aktiven Sauerstoffes nachweisen, die sich noch sehr vermindern, wenn man das Salz auf $150-180^\circ$ erhitzt, doch verliert dann auch die gasförmigen Sauerstoff abgebende Substanzen langsam an Sauerstoff.

Ihre Reindarstellung gelingt daher nicht. Die quantitative Verfolgung des Vorganges hat gelehrt, daß man in dem bei 120° entstandenen Produkt in der Hauptmenge einen Körper $(\text{NaBO}_2)_2\text{O}_2$, daneben noch etwas $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ sowie wasserhaltiges Metaborat vor sich hat. Entstehung und Umsetzung der Verbindung lassen sich am einfachsten und wahrscheinlichsten folgendermaßen formulieren:

Im kristallisierten Perborat sind an 4 Nebenvalenzen des Bor $3\text{H}_2\text{O}$ und $1\text{H}_2\text{O}_2$ gebunden:



Beim Trocknen werden $3\text{H}_2\text{O}$ abgegeben, und es hinterbleibt:



²³⁾ B. 35, 2003 [1920].