

nicht möglich war, kann der relative Umfang der Komplexbildung, verglichen mit analogen Reihen, durch Auftragen der scheinbaren Polarisierung eines Bestandteils, z. B. Aceton, gegen die Funktion $[(z-1)/(z+2)]^2$ gefunden werden. Die Struktur eines Komplexes im Flüssigkeitsgemisch braucht zu der aus den gleichen Komponenten gebildeten festen Verbindung in keiner Beziehung zu stehen. Bei den zwischen Äther und Chloroform oder verwandten Verbindungen gebildeten Komplexen ist das Wasserstoffatom oder die C—H-Bindung des Chloroformmoleküls der maßgebende Faktor. Die Bindung entsteht durch Donation eines der „einsamen“ Elektronenpaare des Äthersauerstoffs an das Wasserstoffatom von CHX_3 , wobei nach der modernen Auffassung über koordinierten Wasserstoff der tatsächliche Zustand auf der Resonanz zwischen den alternativen

Strukturen ($\text{R}_2\text{OH}—\text{CX}_3$) und ($\text{R}_2\text{O}—\text{HCX}_3$) beruht. Die Abhängigkeit des Umfangs der Komplexbildung von der Art des Äthers oder des Trihalogenmethans kann durch den Einfluß elektronenanziehender oder abstoßender Gruppen auf die Neigung des Sauerstoffs, Donator eines Elektronenpaares zu sein, erklärt werden. In den Systemen Aceton— CHX_3 und Chinolin— CHX_3 wirken in ähnlicher Weise Sauerstoff- oder Stickstoffatome als Donatoren zur Bildung der „Resonanz“-Bindung mit Wasserstoff. Der viel geringere Umfang der Komplexbildung bei den Tetrahalogenmethanen beruht darauf, daß Wasserstoff viel leichter mit Sauerstoff koordiniert, als daß ein Halogenatom seine Valenz erhöht. Der Umfang der Komplexbildung ist nicht durch die Form der Moleküle („Ineinanderpassen“ der beiden Partner) bedingt. Zwischen der Auffassung der „kettenförmigen“ Dipolassoziation oder einer Verbindungsbildung unter Betätigung einer koordinativen Bindung besteht in den vorliegenden Fällen vielleicht kein grundsätzlicher Unterschied.

Aussprache: Es wird insbes. die Frage erörtert, ob es sich bei der Assoziation zwischen Chloroform und Aceton usw. um eine Verbindungsbildung oder um Dipolassoziation handelt. Henri weist darauf hin, daß man aus einer Verschiebung der CO-Bande die Energie der Assoziation messen könnte. — Hildebrand stimmt mit dem Vortr. in bezug auf die Unterschiede zwischen den in Lösung und im festen Zustande gebildeten Komplexen überein. Bei weiteren Untersuchungen über chemische Bindung und Dipolassoziation sind zu berücksichtigen: Dipolmoment, geometrische Form der Moleküle und „London-Kräfte“. — Auf einen Hinweis von Sack betr. die allgemeinen Wirkungen der DK in konzentrierten Lösungen erwidert Vortr., daß in der Arbeit von Earp und Glasstone diese allgemeinen Wirkungen so weit berücksichtigt seien, daß die gezogenen Schlussfolgerungen im wesentlichen richtig sein dürften. — Bernal: Viele „Komplexe“ sind nur räumliche Konfigurationsstrukturen. So hat die Bildung der Verbindung $\text{CH}_3(\text{S}_8)_3$ mit dem H-Atom nichts zu tun; denn SbI_3 bildet eine isomorphe Verbindung. — Errera erinnert an seine eigenen Ergebnisse über das Verschwinden der OH-Bande $1,51 \mu$ der Oxybenzaldehyde bei Salicylaldehyd infolge Bildung einer Wasserstoffvalenzbindung mit dem O-Atom der Carbonylgruppe (Cyclisierung). — Magat: Der Übergang eines H-Atoms beim Salicylaldehyd und bei der Chloroform-Aceton-Verbindung ist nicht zu vergleichen, da im ersten Fall eine gesättigte, im zweiten Fall eine „übersättigte“ Verbindung entsteht.

Dr. J. A. V. Butler, Edinburgh: „Die Energie und Entropie der Hydratation organischer Verbindungen“¹⁸⁾.

Für sehr verdünnte wäßrige Lösungen aliphatischer Alkohole nimmt beim Aufstieg in einer homologen Reihe p/N nur etwa $1/3$ so stark zu wie die Aktivitätskoeffizienten p/p_0N ; von der beobachteten Löslichkeitsabnahme beim Übergang zum nächst höheren Homologen beruht also nur $1/3$ auf der Wechselwirkung des Alkohols mit Wasser und $2/3$ auf der gegenseitigen Wechselwirkung der Alkohalmoleküle in der reinen Flüssigkeit. Die freie Energie der Hydratation aliphatischer, geradkettiger Verbindungen ist annähernd eine additive Funktion der Gruppen im Molekül; das mittlere Inkrement von ΔF beträgt etwa 160 cal für jede weitere CH_2 -Gruppe. Die Werte für die isomeren Alkohole liegen etwas höher als diejenigen für die entsprechenden geradkettigen. Die Hydratationswärmen

sind bei den bisher untersuchten, einfachen, geradkettigen Verbindungen ebenfalls additiv; das Inkrement von $-\Delta H$ pro CH_2 -Gruppe beträgt bei den normalen Alkoholen etwa 1,57 kcal. Im Sinne des Langmuirschen „Prinzips der unabhängigen Oberflächenwirkung“ besteht die Überführung eines Stoffes in ein Lösungsmittel aus 2 Stufen: 1. Bildung eines Hohlraums im Lösungsmittel, der groß genug ist, um das Molekül des zu lösenden Stoffes aufzunehmen; 2. Einbringen des zu lösenden Stoffes in den Hohlraum. Die auf Grund dieser Vorstellungen berechneten Werte für die Energie der Wechselwirkung mit je einem Wassermolekül sind für die OH- und NH_2 -Gruppe etwas größer, für die Äther- und Ketongruppe etwas geringer als die Wechselwirkung Wasser—Wasser. Wenn die Kohlenwasserstoffgruppe kompakter wird, nimmt $-\Delta H$ ab. Für jede Kettenverzweigung fällt $-\Delta H$ um 0,6—1,0 kcal; die mittlere Differenz von 0,8 entspricht vielleicht der Energieänderung, die auftreten würde, wenn die Zahl der Wassermoleküle an der Oberfläche des Hohlraumes für jede Kettenverzweigung um 1 abnehmen würde. Die Entropien der Hydratation nicht polarer Moleküle ändern sich ungefähr linear mit den Hydratationswärmen; für die Alkohole besteht ebenfalls eine lineare Beziehung, die aber mit derjenigen für nicht-polare Moleküle nicht zusammenfällt. Bei Gegenwart von OH- oder ähnlichen Gruppen, die mit Wasser „Wasserstoffvalenz-Bindungen“¹⁹⁾ bilden, kommt offenbar ein neuer Faktor hinzu, der die partielle Entropie in Lösung gegenüber nicht-polaren Verbindungen mit gleicher Lösungswärme erhöht.

Aussprache: Polanyi erörtert das Auftreten linearer Beziehungen zwischen freier Energie und Lösungswärme für den Fall der Auflösung eines gelösten Stoffes in n Lösungsmitteln oder von n Stoffen in demselben Lösungsmittel²¹⁾. Im 2. Fall kann man formell eine lineare Beziehung ableiten, wenn man die Veränderung der chemischen Konstitution als eine kontinuierliche Veränderung behandelt.

Dr. G. W. Brindley, Leeds und Dr. F. E. Hoare, Exeter: „Eine Bemerkung über den Diamagnetismus von Salzen in wäßriger Lösung.“

Da die magnetische Suszeptibilität χ eines sphärisch-symmetrischen Atoms hauptsächlich von der Elektronenverteilung bei großen Werten des radialen Abstandes r abhängt, sind diamagnetische Messungen zum Nachweis von Atom- oder Moleküldeformationen wertvoll. Untersuchung der wäßrigen Lösungen verschiedener Salze ein- und zweiwertiger Metalle²¹⁾ ergibt, daß die Ionensuszeptibilitäten innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler additiv sind. Für Cs^+ , Rb^+ , Cl^- , Br^- und I^- sind die Suszeptibilitäten in Lösung (χ_{sol}) von denjenigen für die entsprechenden Kristalle (χ_{krist}) wenig verschieden; bei kleinen, zweiwertigen Ionen ist dagegen χ_{sol} viel kleiner als χ_{krist} . Die Differenz $\Delta\chi$ beider Werte hängt 1. von dem Übergange vom kristallisierten in den freien Zustand; 2. von der Wirkung der Wassermoleküle auf das gelöste Ion; 3. von der Wirkung der Ionen auf die umgebenden Wassermoleküle ab. Letzterer Effekt kann in manchen Fällen überwiegen. Die Veränderung der Suszeptibilität eines Wassermoleküls infolge der Gegenwart eines gelösten Ions rührt von der Veränderung der Elektronenverteilung des Moleküls durch das starke Feld um das Ion her; $\Delta\chi$ wird daher eine Funktion von n/R^2 ($n = \text{Ladung}$, $R = \text{effektiver Radius}$), sowie des Hydratationsgrades C sein. Mit abnehmenden Werten von Cn/R^2 ändert sich $\Delta\chi$ progressiv von negativen zu steigenden positiven Werten.

¹⁸⁾ Vgl. Bernal u. Megaw, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **151**, 384 [1935].

¹⁹⁾ Vgl. a. Evans u. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **32**, 1333 [1936].

²¹⁾ Brindley u. Hoare, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **152**, 342 [1935].

Göttinger Chemische Gesellschaft.

Berichtigung.

Im Referat des Vortrages: W. Biltz, Fr. Weibke und U. v. Quadt, Hannover: „Über Goldverbindungen der Alkalimetalle“ auf Seite 52 dieses Jahrgangs muß es in der rechten Spalte auf Zeile 10 und 12 Au_4K statt Au-K heißen.

¹⁹⁾ Vgl. den Vortrag von Butler u. Harrower, weiter oben.