

Bild 3 zeigt, daß es möglich ist, mit den neuen Atomkalotten auch mesomere Grenzformen anschaulich darzustellen. Die Atommassenschwerpunkte bleiben in den beiden Grenzzuständen, die sich nur durch die Ladungsverteilung der  $\pi$ -Elektronen unterscheiden, erhalten.

In der Form a) ist – im Modell deutlich erkennbar – das  $\pi$ -Elektronensystem des Phenyl-Kerns vom Elektronensystem des Stickstoffs der  $\text{NH}_2$ - und der  $\text{NO}_2$ -Gruppe durch eine  $\sigma$ -Bindung mit einer um die C-N-Bindung zylindersymmetrischen Ladungsverteilung abgetrennt.

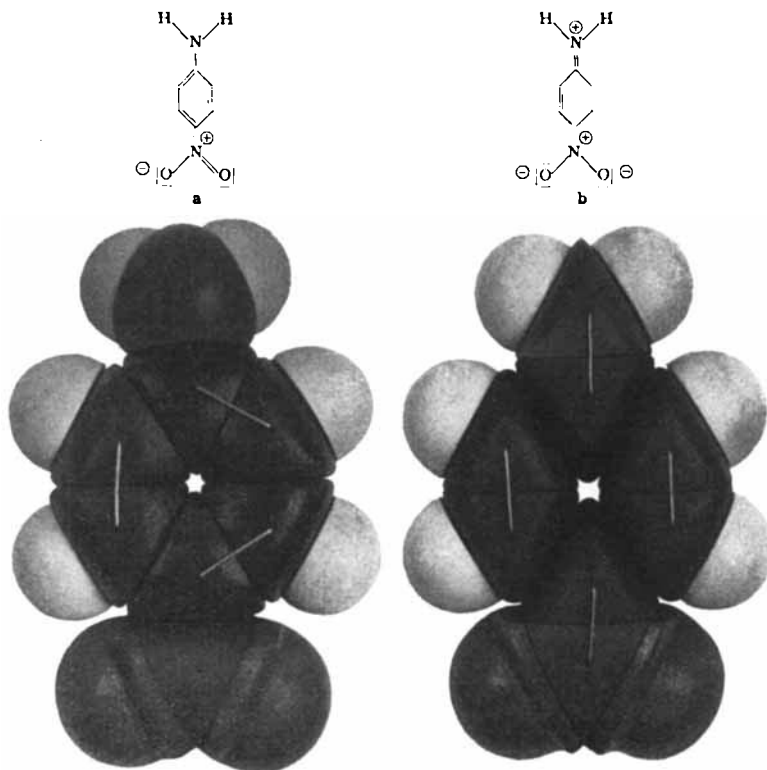
In der chinoiden Form b) dagegen haben wir zwei  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen, die mit zwei  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen konjugieren, indem die  $\pi$ -Elektronen der beiden N mit denen des aromatischen Systems ineinander übergehen.

Die Ebenen maximaler Ladungsdichte der  $\pi$ -Elektronen der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindungen und die Ebenen maximaler Ladungsdichte der  $\pi$ -Elektronen der  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen sind alle parallel und senkrecht zur Phenyl-Kernebene mit der die Winklebene der  $\text{H}-\text{N}-\text{H}$  und  $\text{O}-\text{N}-\text{O}$  Valenzen parallel liegen.

An dem Modell zeigt sich besonders anschaulich der Vorteil einer besonderen Berücksichtigung der Wirkungsradien von Bindungs-Elektronen unter Beachtung der räumlichen Verschiedenheit der Wirkungsradien der  $\pi$ -Elektronen.

Zu Bild 3 (nebenstehend)

Mesomere Grenzzustände des p-Nitranilins dargestellt durch nach neuen Prinzipien neu berechnete Stuart-Atomkalotten



Eingeg. am 4. März 1950.

[A 257]

## Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln und Salzschnmelzen am Beispiel der Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. G. JANDER, Greifswald, Chemisches Institut der Universität<sup>1)</sup>.

Zahlreiche experimentelle Untersuchungen der letzten Jahrzehnte beschäftigen sich mit dem chemischen und physiko-chemischen Verhalten von Verbindungen in einigen nichtwässrigen, aber „wasser-ähnlichen“ Lösungsmitteln und ergaben in mancher Hinsicht Resultate von allgemeinerem Interesse<sup>2)</sup>. Hier werden, nach einer Einführung und Behandlung der Eigenschaften des Quecksilber(II)-bromids, Beispiele für neutralisationsanaloge Umsetzungen, das Verhalten des  $\text{HgO}$ , Molekulargewicht und Leitfähigkeit verschiedener Substanzen, Funktion von Kristallwasserresten sowie Solvolyse und Amphoterie im geschmolzenen  $\text{HgBr}_2$  geschildert.

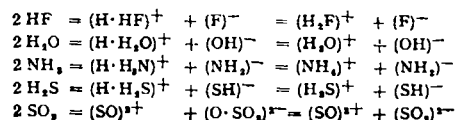
### I. Zusammenhang der Untersuchungen und Fragestellungen

Zu den wasserähnlichen Solventien gehören u. a. wasserfreie Flußsäure, verflüssigtes Ammoniak, kondensierter Schwefelwasserstoff, wasserfreier Cyanwasserstoff, absolute Salpetersäure; ferner verflüssigtes Schwefeldioxyd, Essigsäureanhydrid u. a. m. Die Chemie der in diesen Lösungsmitteln gelösten oder suspendierten Stoffe weist außerordentlich weitgehende Analogien auf, und wesentliche Reaktionstypen in ihnen ähneln überraschend denen in wässriger Lösung. Über diese Gemeinsamkeiten und charakteristischen Merkmale sei zum Verständnis des Nachfolgenden ein Überblick gegeben. Hierbei wird man feststellen, daß die Gegenwart des jeweiligen Solvens stets von entscheidender Bedeutung ist; ohne die Anwesenheit der Lösungsmittelmolekeln sind die charakteristischen Reaktionstypen gar nicht denkbar.

1) Alle diese Stoffe haben im flüssigen Zustande ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Lösevermögen für anorganische und organische Substanzen.

2) Die reinen Lösungsmittel leiten den elektrischen Strom nur in außerordentlich geringem Maße. Die nach weitgehender Reinigung übrigbleibende, schwache Restleitfähigkeit muß auf eine geringfügige elektrolytische Dissoziation zurückgeführt werden.

den, welche bei den einzelnen Solventien in analoger Weise erfolgt, z. B.



3) Die Auflösungen zahlreicher Substanzen in diesen Lösungsmitteln aber leiten den elektrischen Strom vielfach recht gut, wobei sich an den Elektroden Zersetzungsprodukte der gelösten Stoffe abscheiden.

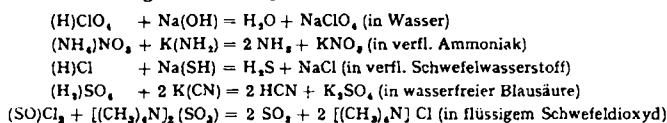
4) Wasser und die genannten, verschiedenartigen „wasser-ähnlichen“ Solventien haben – mehr oder weniger ausgeprägt – Neigung, sich an andere, bereits abgesättigt erscheinende Stoffe oder auch an Ionen anzulagern und mit ihnen Solvate zu bilden. Hierher gehören die in Lösungen solvatisierten geladenen oder ungeladenen Partikelchen und ferner die zahlreichen festen Solvate: die Hydrate, Ammoniakate, Thiohydrate, Schwefeldioxyd-Solvate u. s. f.

5) Im Zusammenhang mit der geringen Eigendissoziation des Wassers und der „wasserähnlichen“ Lösungsmittel steht ein ganz bestimmter Typ von Reaktionen in ihnen, nämlich die Neutralisationsreaktionen bzw. die „neutralisationsanalogen“ Umsetzungen. Gelöste Stoffe, welche den positiven Bestandteil der Lösungsmittelmolekeln abdissoziieren, sind Säuren bzw. „Säurenanaloge“; sie setzen sich um mit Substanzen, welche im gelösten Zustande den negativen Bestandteil der jeweiligen Lösungsmittelmolekeln abzuspalten in der Lage sind und als

<sup>1)</sup> Vorgetr. auf der Tagung der GDCh München, 19.–24. Sept. 1949; vgl. diese Ztschr. 62, 433 [1949]. Ausführlicher wird die Arbeitsfolge in der Z. f. anorg. Chem. publiziert werden.

<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung: G. Jander, „Die Chemie in wasser-ähnlichen Lösungsmitteln“, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 1949. Hier auch zahlreiche Literaturangaben.

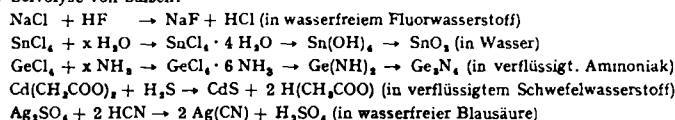
Basen bzw. „Basenanaloge“ fungieren. Dabei werden die wenig dissoziierenden Molekeln des Solvens gebildet und ferner Salze, wie die nachfolgenden Beispiele erkennen lassen.



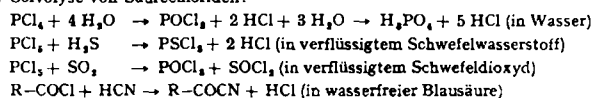
Der eindeutige Ablauf aller dieser „neutralisationen-analogen“ Umsetzungen ist chemisch präparativ – durch den Nachweis der Salzbildung – und mit physikochemischen Meßverfahren z. B. durch konduktometrische oder potentiometrische Titrations sichergestellt worden.

6) Charakteristisch für das Wasser und die „wasserähnlichen“ Lösungsmittel ist ferner die Mitwirkung bei der Solvolyse, welche in Abhängigkeit von der Menge der gelösten Substanz, der Temperatur und der Art des Solvens in qualitativer und quantitativer Hinsicht unterschiedlich verläuft. Bei dieser Solvolyse werden z. B. gewisse Salze oder salzartige Verbindungen durch das jeweilige Lösungsmittel in „Säureanalogue“ und „Basenanaloge“ gespalten, oder es werden Ester, Säurehalogenide usw. zerlegt.

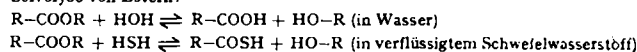
a) Solvolyse von Salzen:



b) Solvolyse von Säurechloriden:

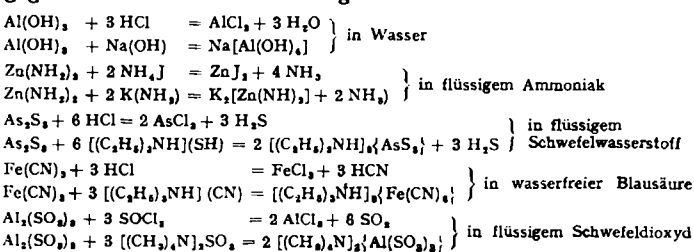


c) Solvolyse von Estern:



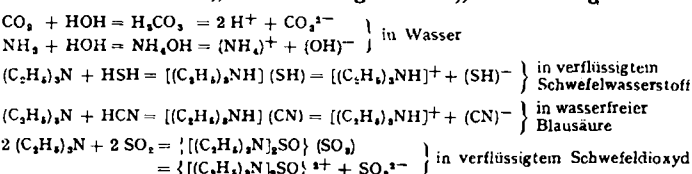
Es dürfte einleuchtend sein, daß die systematische und zielbewußte Verwendung gerade dieser Solvolysereaktionen für die präparative Chemie von besonderer Bedeutung ist.

7) Als bemerkenswerte Eigentümlichkeit für das Wasser und die „wasserähnlichen“ Solventien ist weiterhin die Amphoterie bei gewissen Elementen bzw. gewissen Verbindungen hervorzuheben. Solche amphoteren Verbindungen enthalten den negativen Bestandteil des Lösungsmittels – sie sind ihm daher angepaßt, haben also je nach dem vorliegenden Solvens verschiedene Zusammensetzung – und verhalten sich stärkeren Säureanalogen gegenüber wie Basenanaloge, stärkeren Basenanalogen gegenüber aber als Säureanaloge.



Der Ablauf aller dieser und zahlreicher ähnlicher Reaktionen amphoterer Substanzen in den einzelnen „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln hat sich teils chemisch präparativ, teils durch konduktometrische oder potentiometrische Titrations feststellen lassen.

8) Schließlich sei noch als Charakteristikum für das Wasser und die „wasserähnlichen“ Solventien ihre Fähigkeit erwähnt, sog. „potentielle Elektrolyte“ in wahre Elektrolyte überzuführen und zwar unter Mitwirkung der Lösungsmittelmolekeln. Das Ammoniak und die Amine, ferner Kohlendioxyd u. a. Substanzen sind an und für sich keine Elektrolyte, löst man sie aber in einem wasserähnlichen Solvens auf, so werden sie durch Umsetzung mit den Molekeln des Solvens Elektrolyte, und zwar je nachdem entweder „Säureanalogue“ oder „Basenanaloge“.



Aus allen angeführten Merkmalen und charakteristischen Reaktionstypen ersieht man deutlich das Eingreifen und die entscheidende Bedeutung der Molekeln des Solvens bzw. seiner Dissoziationsprodukte. Man erkennt ferner aus der bisherigen Skizzierung der Prinzipien der Chemie in „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln bereits klar den Wert derartiger Untersuchungen für die Vorstellungen vom Wesen der Säuren und Basen sowie des Neutralisationsvorganges. Außerdem beeinflussen die Befunde bei den amphoteren Elementen bzw. Stoffen in den verschiedenen „wasserähnlichen“ Solventien unsere Auffassungen von einigen großen Klassen von Komplexverbindungen; sie sind in genetischer Hinsicht verwandt und müssen uns nunmehr unter einem neuen, umfassenderen Gesichtswinkel erscheinen. Weiterhin ergeben sich mancherlei neue Möglichkeiten für die präparative Chemie, z. B. bei der Ausnutzung der neutralisationen-analogen Umsetzungen und besonders der Solvolysereaktionen in zielbewußt ausgewählten Lösungsmitteln.

Mit den bisher genannten Solventien ist jedoch die Gruppe der nichtwäßrigen aber „wasserähnlichen“ Lösungsmittel noch keineswegs abgeschlossen. Analoge Verhältnisse trifft man auch an bei Untersuchungen über die Chemie in absoluter Salpetersäure, wasserfreier Essigsäure, Essigsäureanhydrid, in geschmolzenem Jod usw. Besonders bemerkenswert ist, daß auch in geschmolzenem Jod<sup>3)</sup> die gleichen Merkmale und Reaktionstypen vorherrschend sind. Denn Jod ist kein ausgesprochenes Nichtmetall mehr, es hat in mancher Beziehung schon metallischen Charakter, so z. B. den metallischen Glanz, die Abnahme des zwar geringen aber doch merkbaren elektrischen Leitvermögens mit steigender Temperatur u. a. m. Neben dieser kleinen Elektronenleitfähigkeit ist aber zweifellos in geschmolzenem Jod auch ein schwaches elektrolytisches Leitvermögen vorhanden, welches auf eine geringfügige Dissoziation gemäß dem Schema  $2 \text{J}_2 = \text{J}^+ + (\text{J}^-)_2 = \text{J}^+ + \text{J}_3^-$  zurückzuführen ist. Das haben eingehendere Experimentaluntersuchungen gelehrt. In das Gebiet der Salzschnmelzen nun führen Untersuchungen, welche über das chemische und physikochemische Verhalten der Stoffe in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid<sup>4)</sup> angestellt worden sind.

## II. Überblick über die Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid<sup>4)</sup>

Bearbeitet von Klaus Brodersen.

### 1. Einschlägige Eigenschaften von Quecksilber(II)-bromid

Quecksilber(II)-bromid liegt bei Atmosphärendruck von +238° bis +320° C geschmolzen vor. Es löst dann eine erstaunlich große Anzahl anorganischer und organischer Substanzen teilweise recht gut, z. B. zahlreiche Quecksilber(II)-salze, Quecksilber(II)-oxyd und -sulfid, die Halogenide der Alkalimetalle sowie die von Silber, Thallium(I), Kupfer(II), Blei(II), Aluminium, Antimon(III), ferner die Nitrate von Silber und Thallium(I), die Sulfate und Perchlorate von Thallium(I) und Tetramethylammonium, die Phosphate von Kalium und Thallium(I), Schwefel, Selen u. a. m., also Vertreter sehr unterschiedlicher Verbindungsklassen. Von organischen Substanzen lösen sich viele von denen, welche noch bei einer Temperatur oberhalb 240° beständig sind, wie Anthrachinon, Phenanthrenchinon, Naphthalin-Derivate, Phthalsäureanhydrid u. a. m.

Quecksilber(II)-bromid selbst ist löslich in einigen organischen Solventien wie Aceton und Essigester, auch hat es schon bei relativ niederen Temperaturen (~240° C) einen höheren Dampfdruck. Es kann daher durch Umkrystallisation und vorsichtige Sublimation leicht weitestgehend gereinigt, von anderen anorganischen Verbindungen abgetrennt und so auch wiedergewonnen werden.

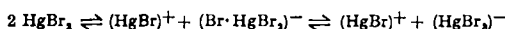
Quecksilber(II)-bromid, welches im festen Zustande ein Schichtengitter bildet, leitet nach vollständiger, wiederholter Reinigung im geschmolzenen Zustande den elektrischen Strom nicht erheblich; das spezifische Leitvermögen beträgt  $\kappa = 1,45 \cdot 10^{-4}$  rezipr.  $\Omega$  bei +242° C. Es leitet also um mehr als 3 Zehnerpotenzen besser als Leitfähigkeitswasser, erreicht jedoch

<sup>3)</sup> G. Jander u. K. H. Bandlow, Z. physikal. Chem. (A) 191, 321 ff. [1943].

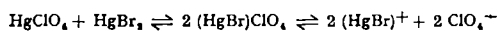
<sup>4)</sup> K. Brodersen: Die Chemie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid. Diplomarbeit, Greifswald 1949. Diese Arbeitenreihe wird demnächst in der Z. f. anorg. Chemie ausführlich publiziert werden.

nicht im Entferntesten die Leitfähigkeit der Schmelzen typischer Salze mit Ionengitter wie Kaliumnitrat, Silberbromid u. a. m. Die Auflösungen vieler Substanzen aber in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid, namentlich anorganischer Substanzen, leiten den elektrischen Strom vielfach so ausgezeichnet, wie Auflösungen starker Elektrolyte in Wasser. Sie liegen also elektrolytisch dissoziiert vor.

Die Restleitfähigkeit des geschmolzenen, weitestgehend gereinigten Quecksilber(II)-bromids ist auf eine geringfügige Dissoziation zurückzuführen:



Das Verhalten dieser primären Dissoziationsprodukte  $(\text{HgBr})^+$  und  $(\text{HgBr}_3)^-$  gegenüber den sekundären  $\text{Hg}^{2+}$  und  $2 \text{Br}^-$  bzw.  $(\text{HgBr}_2)^{2-}$  ist aus Analogiegründen äußerst wahrscheinlich; auch das Wasser dissoziiert überwiegend in  $\text{H}^+$  und  $(\text{OH})^-$  und nur höchst untergeordnet sekundär in  $2 \text{H}^+$  und  $\text{O}^{2-}$ . Außerdem ergibt die Elektrolyse von Quecksilber(II)-bromid, gelöst in Essigsäureanhydrid, an der Kathode die Abscheidung von Quecksilber(I)-bromid, also von entladener  $(\text{HgBr})^+$ . Ferner spricht das vielfache Auftreten der selbständigen Gruppe  $(\text{HgBr})$  in Verbindungen wie  $(\text{HgBr})\text{NH}_2$  usw. für dieses Dissoziationsschema. Es entspricht also die Gruppierung  $(\text{HgBr})^+$  in flüssigem Quecksilber(II)-bromid dem  $\text{H}^+$ -Ion in Wasser und das solvatisierte  $\text{Br}^-$ -Ion in dieser Salzschmelze, das  $(\text{HgBr}_3)^-$ -Ion, dem  $(\text{OH})^-$ -Ion bei der Chemie in wässrigen Lösungen. Alle Verbindungen, welche in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid  $(\text{HgBr})^+$ -Ionen geben, sind daher „Säureanalogue“. Das sind die Quecksilber-Salze!



Quecksilber(II)-bromoperchlorat ist übrigens auch als definierte Verbindung im festen Zustande bekannt. Und alle Substanzen, welche in flüssigem  $\text{Hg(II)}$ -bromid  $(\text{HgBr}_2)$ -Ionen bilden, sind „Basenanalogue“. Das sind die Bromide z. B.



## 2. Neutralisationenanalogue Umsetzungen in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid

Quecksilber(II)-Salze wie  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  müssen also als „Säureanalogue“ in geschmolzenem  $\text{Hg(II)}$ -bromid mit den „basenanalogen“ Bromiden z. B. den Alkalibromiden oder dem Thallium(I)-bromid eine „neutralisationenanalogue“ Reaktion eingehen und sich zum wenig dissoziierenden Solvens Quecksilber(II)-bromid umsetzen; daneben entsteht dann ein Salz. Chemisch-präparative Ansätze und die konduktometrische Verfolgung solcher Umsetzungen zeigen dies.

Bild 1 läßt die konduktometrische Titration einer Quecksilber(II)-bromid-Schmelze, welche Quecksilber(II)-perchlorat gelöst enthält ( $\sim 1 \text{ n}$ ), mittels Thallium(I)-bromid, welches portionsweise hinzugesetzt wurde, erkennen. Man sieht, wie das vorerst verhältnismäßig hohe Leitvermögen der Auflösung von Quecksilber(II)-perchlorat in  $\text{Hg(II)}$ -bromid durch den wachsenden Zusatz von Thallium(I)-bromid, also den Ablauf der Reaktion

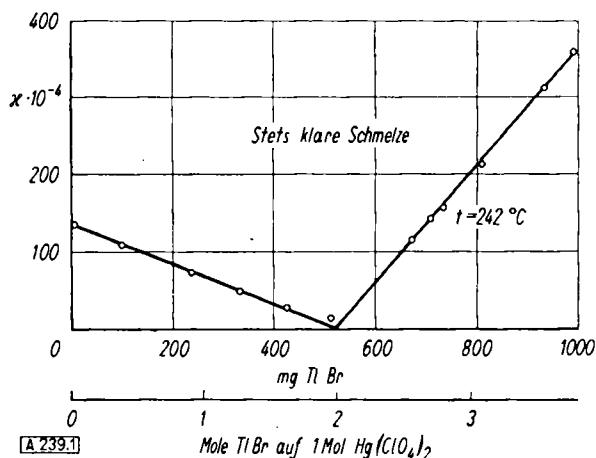
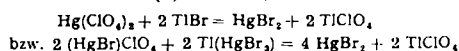


Bild 1  
Titration von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  mit  $\text{TlBr}$ .  
Vorgelegt: 468 mg  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 20,0 g  $\text{HgBr}_2$

zunächst abnimmt, bis der Äquivalenzpunkt ( $\text{TlClO}_4$ ) erreicht ist, dann steigt es durch den Überschuß des stark „basenanalogen“ Thallium(I)-bromids wieder erheblich an. Der Kurvenzug hat die gleiche Form wie der einer konduktometrischen Titration von wässriger Perchlorsäure mittels Natronlauge. Setzt man hierbei als Basenanalogue nicht Thallium(I)-bromid, sondern Kaliumbromid hinzu, so bildet sich als Salz Kaliumperchlorat, das in der Schmelze schwer löslich ist und als „Aufstieg“ nach oben strebt; er ist spezifisch leichter als die Schmelze. Kaliumperchlorat kann so unschwer präparativ erhalten und identifiziert werden.

In gleicher Weise wie Quecksilber(II)-perchlorat fungieren andere Quecksilber(II)-salze wie  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  als potentielle Elektrolyte saurer Natur, als „Säureanalogue“, und setzten sich mit „basenanalogen“ Bromiden in „neutralisationenanalogen“ Reaktionen um. Bild 2 gibt die konduktometrisch verfolgte

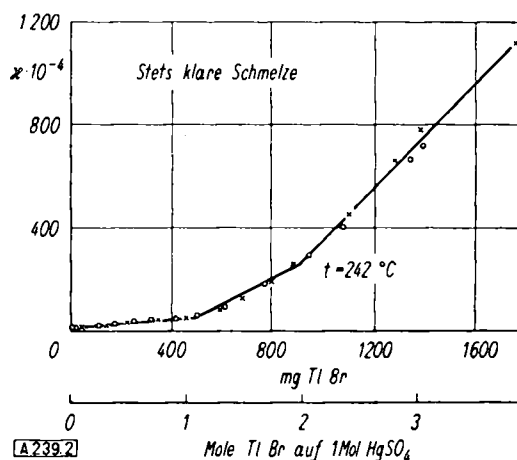
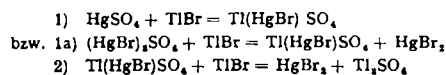


Bild 2  
Titration von  $\text{HgSO}_4$  mit  $\text{TlBr}$ .  
Vorgelegt: 480,8 mg  $\text{HgSO}_4$  in 20,0 g  $\text{HgBr}_2$

Umsetzung zwischen vorgelegtem Quecksilber(II)-sulfat und portionsweise hinzugesetztem Thallium(I)-bromid wieder.



Quecksilber(II)-sulfat ist ein ziemlich schwacher „säureanalogue“ Elektrolyt in geschmolzenem  $\text{Hg(II)}$ -bromid, daher ist die Anfangsleitfähigkeit relativ gering. Der Kurvenzug läßt die Bildung des in diesem System „saurer“ Salzes  $\text{Tl}(\text{HgBr})\text{SO}_4$  klar erkennen. Der Reaktionsablauf ist bei der Bildung von  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  beendet, der starke Anstieg des letzten Astes der Leitfähigkeitskurve ist durch den Reagensüberschuß bedingt. Das gebildete Thallium(I)-sulfat ist auch auf chemisch-präparativem Wege durch vorsichtiges Sublimieren oder Lösen des Quecksilber(II)-bromids in Aceton leicht zu erhalten und zu identifizieren.

Aus diesen und zahlreichen weiteren, ähnlichen Umsetzungen zwischen „säureanalogen“ Quecksilber(II)-Salzen und „basenanalogen“ Bromiden ergibt sich mit völliger Eindeutigkeit die Richtigkeit des eingangs diskutierten Dissoziationsschemas, welches die geringfügige Eigenleitfähigkeit des weitestgehend gereinigten, geschmolzenen Quecksilber(II)-bromids erklärt



Die Analogie zu den Verhältnissen bei der Chemie in wässrigen Lösungen ist überraschend.

## 3. Das Verhalten von Quecksilber(II)-oxyd in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid

Interessant ist das Verhalten des Quecksilber(II)-oxyds in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid. Überraschenderweise löst sich Quecksilber(II)-oxyd sehr reichlich in der Schmelze, und Molekulargewichtsbestimmungen haben ergeben, daß es monomolekular verteilt in ihr vorliegt. Quecksilber(II)-oxyd ist aber darüber hinaus ein schwacher Elektrolyt; die Auflösung leitet etwas schlechter als eine solche von Ammoniak in Wasser. Eingehendere Untersuchungen haben gelehrt, daß es in flüssigem  $\text{Hg(II)}$ -bromid ein potentieller, schwach basischer Elektrolyt ist,

welcher sich mit „säurenanalogen“ Quecksilber(II)-Salzen –  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HgSO}_4$  usw. – in „neutralisations-analogen“ Reaktionen umsetzt, z. B.

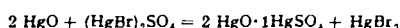


Bild 3 gibt die graphische Darstellung der konduktometrischen Verfolgung des Vorganges wieder.

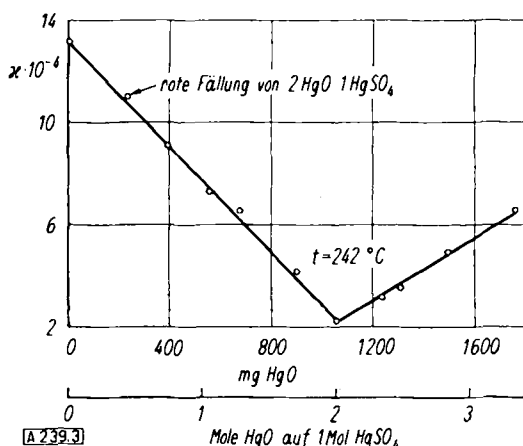


Bild 3  
Titration von  $\text{HgSO}_4$  mit  $\text{HgO}$ .  
Vorgelegt: 721 mg  $\text{HgSO}_4$  in 20,0 g  $\text{HgBr}_2$

Es wurde hierbei zu einer 0,4 n Auflösung von  $\text{HgSO}_4$  bzw.  $(\text{HgBr})_2\text{SO}_4$  in geschmolzenem  $\text{Hg}(\text{II})$ -bromid portionsweise  $\text{HgO}$  hinzugesetzt. Die anfängliche, relativ geringe Leitfähigkeit der Quecksilber(II)-sulfat-Lösung nimmt mit fortschreitendem Zusatz von Quecksilber(II)-oxyd ab. Es entsteht nämlich als schwerlösliches Salz die bekannte, in der Kälte gelbe aber in der Schmelze rot aussehende Verbindung  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ . Ist die Verbindungsbildung beendet, steigt die Leitfähigkeit der Schmelze infolge des Überschusses von  $\text{Hg}(\text{II})$ -oxyd, welches löslich ist und schwach leitet, wieder an. Die Verbindung  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  wird im allgem. als basisches Quecksilber(II)-sulfat angesprochen – vom Standpunkt der Chemie wäßriger Lösungen! –, sie erscheint aber in diesem Lösungsmittelsystem als ein völlig normales Salz, ebenso wie beispielsweise Ammoniumsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  in Systemen mit Wasser als Solvens. Dieser Befund läßt demnach die basischen Quecksilber(II)-Salze von einem ganz anderen, ungewohnten Standpunkt aus betrachten und eröffnet darüber hinaus neue Perspektiven bezüglich der Auffassung von basischen Salzen allgemein, welche keine Hydroxyl-Gruppen, sondern nur das Sauerstoff-Radikal enthalten.

Als schwaches Basenanalogs läßt sich Quecksilber(II)-oxyd natürlich in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid durch stärkere Basenanalogs wie z. B.  $\text{KBr}$  oder  $\text{TlBr}$  aus seinen Salzen verdrängen. Das zeigt sich deutlich beim Versetzen einer Thallium(I)-bromid-Lösung in flüssigem  $\text{Hg}(\text{II})$ -bromid mit gelbem  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ .



Diese Verdrängungsreaktion läßt sich ebenfalls ausgezeichnet konduktometrisch verfolgen.

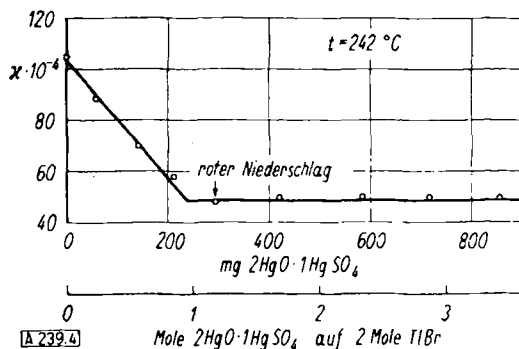
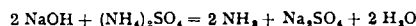


Bild 4  
Titration von  $\text{TlBr}$  mit  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$ .  
Vorgelegt: 203,3 mg  $\text{TlBr}$  in 20,0 g  $\text{HgBr}_2$ .

Das relativ hohe Leitvermögen einer vorgelegten Thallium(I)-bromid-Auflösung nimmt beim portionsweise erfolgenden Zusatz von  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  ab, weil  $\text{HgO}$  und  $\text{Ti}_2\text{SO}_4$  nur schwache Elektrolyte sind. Die Schmelze bleibt bis zum Äquivalenzpunkt klar. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes wird das zugesetzte  $2\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4$  nicht mehr umgesetzt und aufgelöst, es bleibt als rote Suspension in der Schmelze; die Leitfähigkeit ändert sich jetzt nicht mehr. Das ist der völlig gleiche Vorgang, wie die Verdrängung des Ammoniaks aus Ammonsalzen beim Eintragen derselben in eine starke, wäßrige Lauge z. B. Natronlauge:



#### 4. Molekulargewichte und Leitfähigkeiten der in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid gelösten Substanzen

Von grundlegender Bedeutung ist natürlich die Frage nach dem molekularen Verteilungszustand und der Art des elektrischen Leitvermögens bei den in flüssigem Quecksilber(II)-bromid gelösten Substanzen. Die bisher dazu vorliegenden Experimentaluntersuchungen geben zwar noch kein völlig abgerundetes, widerspruchsfreies Gesamtbild, lassen aber doch manche tieferen Einblicke zu.

Die molekulare Gefrierpunktsdepression des  $\text{Hg}(\text{II})$ -bromids ist erfreulicherweise recht hoch; sie beträgt  $37,45^\circ \text{C}$  pro 1 Mol auf 1000 g Quecksilber(II)-bromid. Man kann daher Molekulargewichtsbestimmungen nicht nur nach dem Verfahren von Beckmann, sondern auch bequem nach Rast vornehmen.

Es hat sich zunächst eindeutig gezeigt, daß die Gruppe der Nichtelektrolyte wie Anthrachinon, Phenanthrenchinon und  $\alpha$ -Nitronaphthalin sowie die Gruppe der ganz schwachen Elektrolyte wie Quecksilber(II)-oxyd und Quecksilber(I)-bromid in den  $\text{Hg}(\text{II})$ -bromid-Schmelzen über den ganzen untersuchten Konzentrationsbereich hinweg einfach molekular vorliegen und der Schwefel erwartungsgemäß als  $\text{S}_8$ -Molekel. Der  $i$ -Faktor hat stets den Wert  $\sim 1$ . Aber bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit basenanalogen und säurenanalogen Elektrolyten sowie mit Salzen:  $\text{KBr}$ ,  $\text{TlBr}$ ,  $\text{NaBr}$ ;  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  bzw.  $(\text{HgBr})(\text{ClO}_4)$ ,  $\text{HgSO}_4$ ;  $\text{AgNO}_3$  und  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ClO}_4$  ergab sich, daß sie in der  $\text{HgBr}_2$ -Schmelze allem Anschein nach vielfach mit wachsender Konzentration assoziiert vorliegen, gleichzeitig aber auch stark elektrolytisch dissoziiert sind. Die konzentrierteren Lösungen haben nämlich ein sehr gutes Äquivalentleitvermögen. Die Abhängigkeit der *van't Hoff* Faktoren

$$i = \frac{\text{theoretisch berechenbares, einfaches Molekulargewicht}}{\text{praktisch gefundenes Molekulargewicht}}$$

von der Verdünnung gibt hierüber nähere Auskunft. Bild 5 zeigt die Verhältnisse im Einzelnen. Es sei daran erinnert, daß bedeutet  $i < 1$  = Assoziation,  $i > 1$  = Dissoziation.

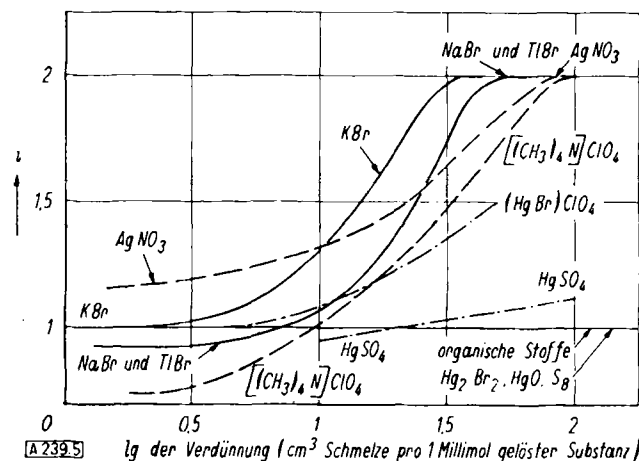


Bild 5  
 $i$ -Faktoren in Abhängigkeit vom log der Verdünnung ( $\text{cm}^3$  Schmelze/Millimol gelöster Substanz) in geschmolzenem  $\text{HgBr}_2$ .

Danach sieht es so aus, als lägen die basenanalogen einwertigen Elektrolyte  $\text{KBr}$ ,  $\text{TlBr}$  und  $\text{NaBr}$  sowie die Salze  $\text{AgNO}_3$  und  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{ClO}_4$  in verdünnten Lösungen einfach molekular und darüber hinaus vollständig dissoziiert vor,  $i$  nähert sich dem

Wert 2. In konzentrierteren Lösungen aber sind sie offenbar assoziiert, die i-Faktoren liegen z. T. erheblich unterhalb 1, wobei man berücksichtigen muß, daß solche Lösungen vielfach recht gut leiten, daß also die gelösten Elektrolyte trotz der Assoziation dissoziiert sein müssen.

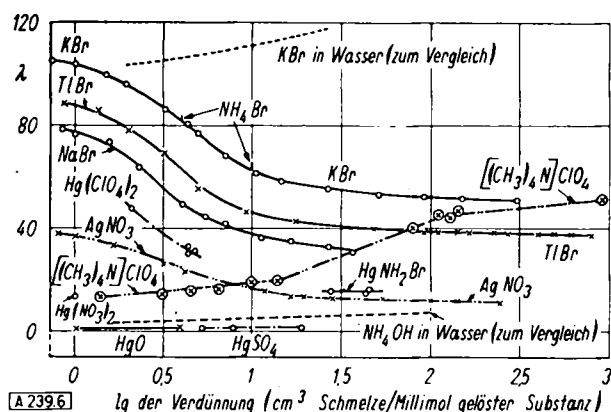


Bild 6

Äquivalentleitfähigkeit einiger Basenanalogen, Säurenanalogen und Salze in Abhängigkeit vom log der Verdünnung bei 242° in HgBr₂.

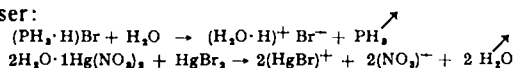
Bild 6 zeigt die Abhängigkeit des Äquivalentleitvermögens der behandelten säurenanalogen und basenanalogen Elektrolyte sowie der Salze vom log der Verdünnung. Zum Vergleich ist das Äquivalentleitvermögen von Kaliumbromid und von Ammoniumhydroxyd in Wasser von Zimmertemperatur ebenfalls eingetragen. Bei zunehmender stärkerer Verdünnung streben nun die einwertigen Elektrolyte, z. B. KBr, NH₄Br, TlBr und [(CH₃)₄N] ClO₄, welche in diesem Konzentrationsbereich monomolekulardispers und vollständig dissoziiert vorliegen, offenbar einen Grenzwert des Äquivalentleitvermögens zu, der – wie bei wäßrigen Lösungen – u. a. von der Temperatur, Solvation und Beweglichkeit der Ionen abhängt. Die meisten Elektrolyte außer Tetramethylammoniumperchlorat jedoch lassen mit zunehmender Konzentration bis zu 1 n Lösungen trotz der durch Molekulargewichtsbestimmungen festgestellten Assoziation eine Zunahme des Äquivalentleitvermögens erkennen. Die Assoziationsprodukte der Elektrolyte sind also teilweise weitgehend dissoziiert. Hier liegen allem Anschein nach kompliziertere Zusammenhänge zwischen Konzentration, Assoziation, Dissoziation, Solvation, Viscosität u. ä. m. vor, denen durch weitere Experimentaluntersuchungen noch nachgegangen werden muß. Ähnliche Verhältnisse werden übrigens auch in anderen nichtwäßrigen aber wasserähnlichen Lösungsmitteln wie z. B. in verflüssigtem Ammoniak, Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff angetroffen.

## 5. Bemerkungen über die Rolle des Wassers bei einigen wasser-haltigen, säurenanalogen Quecksilber(II)-Salzen

Im Zusammenhange mit den vorliegenden Untersuchungen sind gewisse Befunde bemerkenswert, welche den Wassergehalt einiger Quecksilber(II)-Salze sauerstoff-haltiger Säuren betreffen. Es gibt eine ganze Reihe von Schwermetallsalzen starker, sauerstoff-haltiger Säuren, bei welchen die letzten Molekeln ihres Krystallwassers z. B. durch starke Trocknung oder thermisch nicht entfernt werden können, ohne daß gleichzeitig vollständige Zersetzung und Überführung in das Metalloxyd oder ein basisches Salz eintritt. Hierher gehören auch Quecksilber(II)-nitrat und Quecksilber(II)-perchlorat. Quecksilber(II)-nitrat beispielsweise geht in ein sogenanntes basisches Salz über, wenn man die Entwässerung weiter als bis zum Hg(NO₃)₂·2H₂O durchführt; es bildet sich 2HgO·1Hg(NO₃)₂. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Quecksilber(II)-perchlorat; hierbei entsteht 2HgO·1Hg(ClO₄)₂. Bringt man aber diese krystallwasser-haltigen

Quecksilber(II)-Salze zusammen mit reichlich Quecksilber(II)-bromid zum Schmelzen, so entweicht das Wasser quantitativ, und die nunmehr wasserfreien Quecksilber(II)-Salze gehen unzerlegt als säurenanaloge Elektrolyte in Lösung. Das beweisen u. a. konduktometrische Titrations solcher Schmelzen mittels basenanalogen Bromide wie KBr oder TlBr. Hierbei werden Werte erhalten, welche den erwarteten entsprechen, die also mit den aus den Einwaagen der wasserhaltigen Salze berechneten in bester Übereinstimmung stehen. Auf diese Weise sind die oben besprochenen Auflösungen von säurenanalogen Quecksilber(II)-perchlorat und -nitrat in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid präparativ dargestellt worden.

Die Entwässerungsreaktion beim Eintragen von wasserhaltigen Quecksilber(II)-Salzen in schmelzendes HgBr₂ ist wohl letzten Endes wesentlich mit dem Entweichen von Phosphorwasserstoff beim Eintragen von Phosphoniumsalzen, z. B. (PH₄)Br in Wasser:

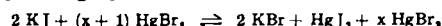


Hierbei wird das Salz der äußerst schwachen Base „Phosphoniumhydroxyd“ durch das Lösungsmittel „Wasser“ solvolysiert, Phosphoniumhydroxyd zerfällt und der in Wasser wenig lösliche Phosphorwasserstoff entweicht.

Im Rahmen der Chemie in geschmolzenen Quecksilber(II)-halogeniden zeigen nun die letzten, schwer entfernbaren Wassermolekeln von säurenanalogen Quecksilber(II)-Salzen starker, sauerstoff-haltiger Säuren allem Anschein nach in ähnlicher Weise den Charakter einer schwachen, flüchtigen Base wie Phosphorwasserstoff in den Phosphoniumsalzen.

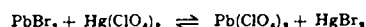
## 6. Erscheinungen der Solvolyse und der Amphoterie in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid. Schlußbemerkungen

Quecksilber(II)-jodid ist in flüssigem HgBr₂ nur ein äußerst schwaches Säurenanaloges, ähnlich wie Schwefelwasserstoff oder Acetylen bei der Chemie in wäßrigen Lösungen. Demgemäß sind die in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid löslichen Jodide stark solvolytisch gespalten:



Beim vorsichtigen Absublimieren einer Auflösung von Kaliumjodid in flüssigem Quecksilber(II)-bromid hinterbleibt reines, basenanalogenes Kaliumbromid, und das Sublimat ist durch Quecksilber(II)-jodid gelb gefärbt. Umgekehrt setzt sich basenanalogenes Kaliumbromid mit Quecksilber(II)-jodid in flüssigem HgBr₂ nicht in einer „neutralisationen-analogen“ Reaktion um! – Ähnlich liegen die Verhältnisse bezüglich des schwach säurenanalogen Quecksilber(II)-chlorids und der löslichen Chloride in geschmolzenem Quecksilber(II)-bromid.

Auch die Amphoterie, welche von der Chemie wäßriger Lösungen her allgemein bekannt ist, trifft man in geschmolzenem HgBr₂ als Solvens an. Blei(II)-bromid z. B. ist eine solche, dem Lösungsmittel angepaßte, amphotere Verbindung. Es reagiert mit den stark „säurenanalogen“ Quecksilber(II)-Salzen zu Bleisalzen:



und mit den stärker basenanalogen Bromiden zu komplexen Bromosalzen:



Durch die vorstehend wiedergegebenen Untersuchungen und ihre Ergebnisse scheinen uns Möglichkeiten aufgezeigt zu sein, in das Studium des chemischen und physikochemischen Verhaltens der Stoffe, welche in den Schmelzen von Halbsalzen vorliegen, prinzipiell ebenso einzudringen und eine Systematik zu gewinnen, wie das bei den bisher untersuchten nichtwäßrigen aber „wasserähnlichen“ Solventien der Fall gewesen ist.

Eingeg. am 7. Dezember 1949.

[A 239]