

44. Fritz Ephraim: Beiträge zum Löslichkeitsproblem (1.).

(Eingegangen am 29. November 1920.)

1. *Wann besteht Löslichkeit?* — Löslichkeit ist eine Art von Mischbarkeit. Mischbarkeit findet sich immer dann, wenn die Verbindungen miteinander weitgehende chemische Ähnlichkeit besitzen. So lösen (mischen) sich, um nur wenige Beispiele herauszugreifen, Metalle am besten in Metallen, Kohlenwasserstoffe in Kohlenwasserstoffen, Schwefel in anderen stark schwefelhaltigen Produkten (CS_2 , S_2Cl_2 , Sulfiden), hydroxylhaltige Körper in anderen hydroxylhaltigen, u. s. f. Dies Verhalten ist zu bekannt, als daß es hier ausführlich erörtert werden müßte. Zweifellos ist auch die Löslichkeit der Salze in Wasser dadurch beeinflusst, daß ihre Ionen Solvate zu bilden vermögen, d. h. sich mit einem Wassermantel umgeben, daher nach außen hin wasserähnlich und somit mit dem Wasser mischbar werden. Daß es nicht gelingt, schwerlösliche Ionen zu erhalten, etwa Ionen als Niederschläge, dürfte z. T. daher kommen, daß das Ion einen wesentlich dichteren Wassermantel trägt als das Molekül, daher viel wasserähnlicher ist als dies, so daß die nicht-ionisierten Moleküle die geringere Mischbarkeit mit dem Lösungsmittel, die leichtere Abscheidbarkeit besitzen.

Ist das ungespaltene Molekül gleichfalls fähig, Lösungsmittel anzulagern, z. B. in Form von Nebenvalenzverbindung, so wird es ebenfalls dem Lösungsmittel ähnlich und damit mischbar, d. h. auch in unionisierter Form löslich. Krystallwasserhaltige Verbindungen sind im allgemeinen geneigt, wäßrige Lösungen zu bilden, unter den unlöslichen Salzen dagegen finden wir eine große Anzahl wasserfreier. Es darf vermutet werden, daß auch in der Lösung der wasserfreien Salze vielfach eine lockere, solvat-ähnliche Wasserbindung besteht.

In Untersuchungen über die Natur der Nebenvalenzen konnte nun gezeigt werden, wie sehr die Anlagerungsfähigkeit, die Betätigung der Nebenvalenz-Affinität, durch räumliche Verhältnisse im Molekül beschränkt oder begünstigt wird. Hängen aber Anlagerungsfähigkeit und Löslichkeit zusammen, so muß auch letztere in Beziehung zum körperlichen Bau der Moleküle stehen. Wenn im Molekül ein kleines Kation von mehreren sehr großen Anionen umgeben ist, so besitzt dies Molekül um das Kation herum eine Höhle, die, wie früher¹⁾ gezeigt wurde, von Neutralteilen ausgefüllt werden kann. Ist die Höhlung groß, so kann auch die Zahl der eintretenden Neutralteile groß werden. Sind diese z. B. Wasser, so wird

¹⁾ B. 51, 644 [1918]; 53, 548 [1920].

das ganze Molekül dadurch wasserähnlich, somit löslich. Passen dagegen Anion und Kation räumlich gut aufeinander, so daß keine Höhlungen für die Anlagerung von Wasser übrig bleiben, so hat das Salz als solches keine Ähnlichkeit mit dem Wasser: es ist schwerlöslich. Eine größere Reihe von Beispielen hierfür habe ich in einer früheren Abhandlung¹⁾ gegeben. Für Salze voluminöser Anionen tritt, wie dort gezeigt wurde, die Schwerlöslichkeit dann ein, wenn auch das Kation voluminös ist oder durch Anbau von Neutralteilen voluminös gemacht wird. Voraussetzung dabei ist, daß nicht auch einzelne Teile (Seitenketten) der Ionen für sich noch die Fähigkeit haben, Wasser anzulagern.

2. *Anwendungen dieser Betrachtungen.* — Es ist nicht ganz leicht, die Existenz lockerer Wasseradditionsprodukte in Lösung festzustellen, denn solche müssen nicht notwendig auch in festem Zustande isolierbar sein. Aber es gibt einige Fälle, in denen die Wasseraddition besonders unwahrscheinlich ist, und diese müssen zur Untersuchung herangezogen werden. Sie liegen bei denjenigen Verbindungen vor, deren für Wasser verfügbare Nebenvalezen bereits durch andere Neutralteile weitgehend abgesättigt sind, wie etwa bei Kobalt und Chrom durch Ammoniak in den Kobaltianen und Chromianen; andererseits bei solchen, die überhaupt keine wesentliche Neigung zur Wasseraddition zeigen, wie etwa der Benzol- oder Naphthalinkern.

Da nun diese Ringsysteme an räumlichem Umfang mit den Metallammoniakaten vergleichbar sind, so sollte man nach obigen Überlegungen ähnliche Löslichkeit vergleichbarer Derivate derselben erwarten. Zum Beispiel sollten aromatische Basen und positiv komplexe Kobaltianke mit verschiedenen Säuren Salze von ähnlicher Löslichkeit ergeben. Besonders Basen vom räumlichen Umfang der Alkaloide sollten dies tun, da deren Volumen mit dem der Metallammoniakate am besten vergleichbar ist. Obgleich die chemische Natur von Metallammoniakaten und Alkaloiden doch weitgehend verschieden ist, erwies sich die Voraussetzung, daß ihre Fällungsreaktionen ähnlich sind, in geradezu überraschender Weise bestätigt. Obgleich ich weit entfernt davon bin, hierin etwa schon einen Beweis für die oben geäußerten Anschauungen über Löslichkeit zu erblicken, erwiesen sich diese doch als Arbeitshypothese nützlich, denn daß die überaus starke Ähnlichkeit zwischen Alkaloiden und Metallammoniakaten in den Fällungsreaktionen ein bloßer Zufall ist, dürfte unwahrscheinlich sein. Sie beruht auch nicht etwa auf dem Stickstoffgehalt, der beiden Klassen gemeinsam ist, denn bei den Metallammoniakaten ist zweifellos das Ammoniak in seinen Amineigenschaften an den Fällungsreaktionen

¹⁾ B. 53, 548 [1920].

nicht schuld; das dürfte aus der Zusammensetzung der Verbindungen und aus ihrem Verhalten klar ersichtlich sein.

Schon früher habe ich die Fähigkeit der Alkaloide, gleich den voluminösesten Alkalien Polyjodide bilden zu können, auf ihre Raumerfüllung zurückgeführt. Diese Fähigkeit zur Polyjodid-Bildung kommt nun auch den Kobaltiakten und Chromiakten in weitem Umfange zu; vereinzelte Polyjodide derselben finden sich übrigens schon in der Literatur beschrieben. Aber auch die anderen Fällungsreaktionen der Alkaloide finden sich sämtlich bei den Kobaltiakten und Chromiakten wieder:

Fällbarkeit mit Kaliumquecksilberjodid.

Fällbarkeit mit Kaliumwismutjodid (Dragendorffs Reagens).

Fällbarkeit mit Ferri-, teilweise auch mit Ferro- und Kobaltcyanwasserstoffsäure.

Fällbarkeit mit Pikrinsäure und ähnlichen Nitro-Verbindungen.

Fällbarkeit mit Pikrolonsäure

Fällbarkeit mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure.

Fällbarkeit mit Platinchlorwasserstoffsäure.

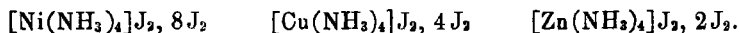
Außerordentlich starkes Fällungsvermögen für kolloide Lösungen (Au, Sb_2S_3 , Eiweiß) usw.

Einige der Verbindungen von Metallammoniakten, die sich bei diesen Reaktionen bilden, sind schon in der Literatur beschrieben (vergl. Handbücher). Der Anwendungsumfang dieser Reaktionen wurde aber nicht studiert und ihr gemeinsamer Sinn nicht erkannt. In den folgenden Abhandlungen ist eine größere Anzahl der dabei entstehenden Verbindungen beschrieben. Man kann sagen, daß keine einzige der bekannten Fällungsreaktionen der Alkaloide, z. B. bei den Luteokobaltverbindungen, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, versagt. Auch im Aussehen sind die Reaktionen der beiden Körperklassen von so überraschender Ähnlichkeit, daß es, wenn durch das Kobaltiak nicht gewisse Färbungen auf die Niederschläge übertragen würden, unmöglich wäre, sie mit dem Auge voneinander zu unterscheiden.

Überträgt man umgekehrt Reaktionen, die bisher für die Kobaltiakte als charakteristisch beschrieben wurden, auf die Alkaloide, so findet man sie dort in ganz gleicher Weise auftreten. Bekanntlich geben z. B. zahlreiche Kobaltiakte Niederschläge mit dem anionisch komplexen Ion $[\text{Co}(\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_2})_6]$ —, und Fällungen ganz gleicher Art konnten nun wirklich mit diesem Reagens bei den Alkaloiden festgestellt werden. In einer demnächst folgenden Abhandlung wird eine größere Reihe organischer Säuren als Fällungsreagenzien für die Luteokobaltiakte, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, gekennzeichnet werden; alle diese Säuren geben

auch entsprechende Fällungen mit Alkaloiden. Bei den Purpureo-
verbindungen, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{X}_2$, ist die Vergleichbarkeit noch kaum
abgeschwächt. Erst wenn in dem Komplex des Kobalts mehrere
 NH_3 -Gruppen durch andere vertreten sind, so kann die Vergleichbar-
keit dann geringer werden, wenn durch die speziellen Eigenschaften
dieser eintretenden Gruppen die Löslichkeit begünstigt wird.

Daß nicht etwa nur der stark komplexe Charakter der Kobaltiake
und Chromiake für diese Reaktionen wesentlich ist, ergibt sich daraus,
daß auch die relativ schwach komplexen Ammoniakate zweiwer-
tiger Metalle die gleichen Reaktionen, wenn auch mit etwas abge-
schwächter Intensität, ergeben. Besonders interessant ist, daß auch
diese Verbindungen, in deren wäßriger Lösung sich immer sehr viel
freies Ammoniak befindet, mit Jodjodkalium-Lösung Polyjodide er-
geben, ohne daß auch nur eine Spur von Jodstickstoff ge-
bildet wird. Solche Polyjodid-Ammoniakate haben z. B. die Formeln:



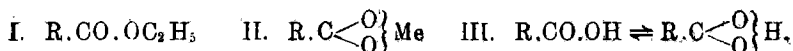
Fügt man Jodjodkalium-Lösung zur überschüssigen, stark ammo-
niakalischen Lösung eines Nickel-, Kobalt-, Zink-, Cadmium- usw.
-Salzes, so erhält man sofort einen kräftigen Niederschlag des Poly-
jodid-Ammoniakates. Diese Verbindungen werden in der folgenden
Abhandlung beschrieben.

Auch Kaliumwismutjodid gibt mit den Ammoniakaten zweiwer-
tiger Metalle so charakteristische Niederschläge, wie mit den Alka-
loiden, den Kobaltiaken und Chromiaken. Ferner gibt Kaliumqueck-
silberjodid mit ihnen die gleichen Reaktionen, wie mit den Alkaloiden
und den Ammoniakaten der dreiwertigen Metalle. Über die Einzel-
heiten dieser Reaktion berichtet die zweitfolgende Abhandlung.

Ein Salz, das aus einem kleinen Kation und einem sehr großen
Anion besteht, ist meist leicht löslich. Es kann aber dadurch in eine
niederschlagsbildende Form gezwungen werden, daß man das Volumen
des Kations durch Anlagerung von Neutralteilen vergrößert, also das
kleine Kation mit einer großen Hülle umkleidet, die ihrerseits zu dem
großen Anion paßt. Dann liefert das kleine Kation ähnliche Reak-
tionen, wie sonst die großen. Eine Eigenschaft großer Kationen ist
die Fähigkeit, mit Pikrinsäure Niederschläge bilden zu können;
die Pikrate kleinvolumiger Metalle sind dagegen leichter löslich. Um-
kleidet man nun kleinvolumige Metallkationen mit einem Mantel von
Ammoniakmolekülen, so werden sie nunmehr groß genug, um auch
die Pikrinsäure-Reaktion geben zu können: die Ammoniakate kleinvo-
lumiger Metalle geben schwerlösliche, übrigens schön krystallisierte
Pikrate. Solche werden in der drittfolgenden Abhandlung beschrieben.
Wieweit die Salze anderer aromatischer Säuren ebenfalls schwer-

lösliche Ammoniakate bilden, wird in einer bald folgenden Abhandlung besprochen werden.

3. *Konstitutionsänderung als Ursache der Niederschlagsbildung.* — Die Schwerlöslichkeit der bei oben besprochenen Fällungsreaktionen entstehenden Verbindungen wurde darauf zurückgeführt, daß durch räumlichen Ausgleich zwischen Anion und Kation der Platz für weitere Wasseranlagerung genommen war, die als wesentliche Ursache für die Löslichkeit angesehen wurde. Eine zweite mögliche Ursache der verschiedenartigen Salzlöslichkeit liegt vielleicht in einer bisher nicht beobachteten Isomerisierbarkeit der Salze, durch die gleichfalls ihr Wasseradditionsvermögen beschränkt wird. Schäfer sowie Hantzsch¹⁾ haben gezeigt, daß Ester und Salze einer Säure oft weitgehend verschiedenes optisches Verhalten zeigten, während die Säure selbst in ihren optischen Eigenschaften zwischen Ester und Salz liegt. Durch Hantzsch wurde überzeugend dargetan, daß der Grund hierfür in einem Gleichgewichtszustand zu suchen ist, den das Säurewasserstoffatom zwischen zwei verschiedenen Positionen einnimmt. Im Ester ist die Alkylgruppe ausschließlich an ein Sauerstoffatom gekettet (I.), im Salz unterhält das Metall unter Umständen Beziehungen zu mehreren Sauerstoffatomen (II.) und die freie Säure kann ein Gemisch dieser beiden Extremformen darstellen (III).



Diese Untersuchungen gründen sich aber nur auf Beobachtungen an gelösten Salzen. Es ist nun nur ein Schritt weiter, anzunehmen, daß im ungelösten Salz auch die dem Ester entsprechende Form, R.CO.OMe, vorkommen kann und es scheint mir möglich, daß gerade bei vielen unlöslichen Salzen diese Form bevorzugt ist. Ihre Entstehung aus der Esterform der Säure oder auch durch Umlagerung der wahren Salzform wäre ja wohl denkbar und ihre Unlöslichkeit wäre gerade aus dieser Konstitution besonders leicht erklärlich, denn die Hydratisierung des Metallatoms, die ja nach Obigem für die Löslichkeit recht wesentlich ist, ist in der Esterform, in der das Metall gewissermaßen komplex gebunden ist, sicherlich stärker erschwert, als in der »ionenbildenden« wahren Salzform II. Beobachtungen an Benzoaten²⁾ lassen es mir sogar wahrscheinlich erscheinen, daß das gleiche Salz in beiden Formen auftreten kann. Vermischt man die Lösung des Natriumbenzoates mit derjenigen des Salzes eines Schwermetalls, wie Nickel, Kobalt, Mangan oder zweiwertigen Eisens (Zink und Kupfer verhalten sich anders), so bleibt die Lösung auch bei

¹⁾ z. B. B. 50, 1422 [1917].

²⁾ B. 51, 651 [1918].

stärkerer Konzentration zunächst längere Zeit, manchmal tagelang, vollkommen klar, und erst recht allmählich scheidet sich das Schwermetall-Benzooat in Form eines sehr matt gefärbten, oft fast weißen Pulvers aus, selbst wenn das Metall sonst farbige Salze liefert. Besonders das fast farblose, nur etwas schmutzig erscheinende Kobaltsalz ist äußerst charakteristisch. Die Mutterlauge behält die viel dunklere Farbe der Metallsalzlösung bei. In ihr besteht das Salz jedenfalls in der »Salz«form weiter, im Niederschlag ist es vielleicht in der »Ester«form vorhanden. Die Annahme autokomplexer Verbindungen würde die Farbänderung nicht erklären, denn wenn etwa ein bimolekulares Benzoat, wie $[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2)_2]\text{Me}$ entstände, so hätte dies doch immer noch die Hälfte des Me in der »Ionenform« und müßte noch dessen Farbe erkennen lassen, denn der bloße Ionisationsvorgang ändert, wie Hantzsch gezeigt hat, die Farbe nicht¹⁾. Farblosigkeit des Kobaltsalzes könnte bei obiger Komplexverbindung nur dann vorliegen, wenn die Färbung des Komplexes $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2)_2]''$ gerade komplementär derjenigen des Ions Co'' wäre, was nicht gerade sehr wahrscheinlich ist. Natürlich müßte man annehmen, daß auch in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der ionisierbaren und der Esterform der Salze besteht; aber wenn so viel der Esterform gebildet wird, daß dieselbe zum Ausfallen kommt, so wird die ionisierbare Form aufgezehrt. Wenn die Esterform bei der optischen Beobachtung der Salzlösungen nicht aufgefunden wird, so liegt dies eben an ihrer Schwerlöslichkeit. Schon geringe Mengen von ihr genügen, das Salz als »unlöslich« erscheinen zu lassen, in den Lösungen ist der Betrag an Esterform so gering, daß er sich der Beobachtung entzieht.

Was nun hier für Carbonsäuren ausgeführt wurde, läßt sich natürlich auch auf andere sauerstoffhaltige Säuren übertragen und möglicherweise ist auch die Unlöslichkeit vieler Salze anorganischer Säuren auf deren Bevorzugung der Esterform zurückzuführen. Neigen doch gerade die Salze schwacher Säuren zur Unlöslichkeit, d. h. solcher, bei denen auch das Wasserstoffatom die Esterform bevorzugt.

Noch wahrscheinlicher als die »Esterform« $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{OMe}$ erscheint mir die Koordinationsform $\left[\text{R}\cdot\text{C} \begin{array}{c} \text{O}_1 \\ \text{Me} \end{array} \right]$ für die schwerlöslichen Salze. Auch die bei der Grignardschen Reaktion auftretende Verbindung $\left[\text{C} \begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{Mg} \end{array} \right]\text{J}$ gehört diesem Typus an. Näheres darüber später.

¹⁾ Solche Komplexe dürften in »sauen« Benzoaten vorliegen. Hr. cand. chem. A. Pfister hat ein »saurer« Kupferbenzoat erhalten, dem die Formel $[\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2)_2]\text{Cu}$ zukommen dürfte und das die normale grüne Kupfersalzfärbung zeigt.

Auch unter den Salzen der ionisierbaren Form gibt es noch schwerlösliche. Das sind diejenigen, bei denen Anion und Kation so gut aufeinander passen, daß die Anlagerung des Krystallwassers wegen des Mangels an Lücken erschwert wird (vergl. oben). Es besteht aber ein prinzipieller und kein gradueller Unterschied zwischen der Unlöslichkeit der Salze vom Estertyp, zu denen vielleicht die Schwermetall-Carbonate und Phosphate gehören, und der Schwerlöslichkeit der Salze vom Ionentyp, zu denen K_2PtCl_6 , $KClO_4$ und ähnliche Verbindungen zu rechnen sind. Besitzt das Salz die Esterform, so besteht praktisch gar keine Aussicht auf Löslichkeit in dieser Form (es sei denn, daß dieselbe durch spezielle Eigenschaften des Säurerestes bedingt wird); besitzt es aber die ionisierbare Form, so ist Löslichkeit immer noch in mehr oder weniger hohem Maße vorhanden.

Der Bedeutung dieser beiden Faktoren nachzugehen, sei die Aufgabe einiger experimenteller Untersuchungen, von denen die drei folgenden Abhandlungen die ersten bilden.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

45. Fritz Ephraim und Paul Mosimann: Polyjodide von Ammoniakaten. (2. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit.)

(Eingegangen am 29. November 1920.)

Die folgende Untersuchung gibt experimentelle Belege für einige der in der vorstehenden, einführenden Abhandlung mitgeteilten Tatsachen. Sie behandelt Darstellung neuer Polyjodide und wird ergänzt durch Messungen ihrer Stabilität. Diese Stabilitätsprüfungen wurden durch Ausschüttelungsversuche nach dem Verteilungsprinzip unternommen. Sie ergaben Rückschlüsse auf die Anlagerungsart der Jodmoleküle.

Polyjodide von Ammoniakaten zweiwertiger Metalle.

Nickel-tetramminpolyjodid, $[Ni(NH_3)_4]J_2$, 1 bis ca. $6J_2$.

Versetzt man eine etwa 15-proz. wäßrige Lösung von Nickelhexamminchlorid, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, oder auch einfach eine Lösung von Nickelchlorid in Ammoniak mit einer solchen von Jod in Jodkalium, derart daß auf 1 Mol. Nickelsalz 1 Mol. J_2 angewandt wird, so fällt sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop im reflektierten Licht als dunkel-rötlichbraune Krystallkörner, nach dem Trocknen auf Ton als Krystallmehl von der dunkelvioletten Farbe des käuflichen »roten« Phosphors erscheint.