

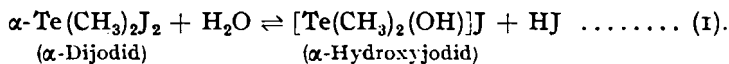
daß die Anionen tetraedrisch angeordnet sind. Die drei Salze d, e und f geben jedoch tetragonale Krystalle, und für ihre Anionen hat Dickinson eine ebene Konfiguration gefunden. Die Konfiguration, auf die Werner beim Studium der Isomerie gekommen war, ist daher heute durch direkte physikalische Messungen bewiesen, und es ist unwahrscheinlich, daß sie durch eine andere ersetzt werden wird.

University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

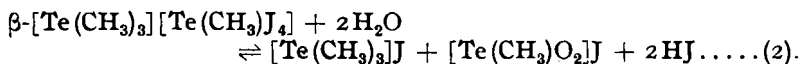
237. T. M. Lowry und J. H. Simons:
Halogenderivate des Trimethylstibins.

(Eingegangen am 15. April 1930; vorgetragen in der Sitzung am 14. April 1930
von Hrn. T. M. Lowry.)

Vernons α - und β -Dimethyl-telluroniumdihalogenide zeigen ein auffallendes Verhalten gegen Wasser¹⁾. Statt daß sie binären Salzen mit einer molekularen Leitfähigkeit von etwa 120 oder tertiären Salzen mit einer molekularen Leitfähigkeit von etwa 240 ähnlich sind, geben sie molekulare Leitfähigkeiten von über 500. Dieses Ergebnis kann man dadurch erklären, daß man annimmt, eines der Halogenatome sei fast vollständig hydrolysiert, das andere dagegen fast vollständig ionisiert. Die Hydrolyse der α -Salze kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

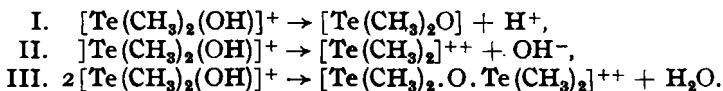


Im Falle des dimeren β -Salzes müssen wir dagegen nach Drew schreiben:



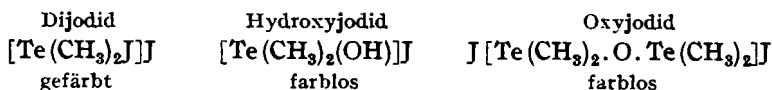
Die molekularen Leitfähigkeiten dieser Lösungen sind gleich denen eines binären Elektrolyten + 1 Mol. Halogenwasserstoff. Dieses Resultat weist darauf hin, daß die Hydroxysalze, $[\text{Te}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})]\text{J}$ usw., starke binäre Elektrolyte sind, welche in Lösung nicht hydrolysiert werden. Diese Annahme wurde bestätigt durch Messungen der molekularen Leitfähigkeit von Lösungen, in denen die Hälfte des Halogens durch Silberoxyd entfernt worden war, so daß die freie Halogensäure, wie in den voranstehenden Gleichungen gezeigt ist, nicht mehr vorhanden war.

Die Hydroxylgruppe der Hydroxyhalogenide kann durch starke Säuren entfernt werden, z. B. kann man die Dijodide mit einem Überschuß von Jodwasserstoff wieder ausfällen, wie es durch die Rückwärts-Pfeile in den Gleichungen angedeutet ist; aber diese Gruppe ist in Lösung nicht merklich ionisiert, da die Hydroxyhalogenide eher saure als basische Reaktion zeigen. Es ist daher leichter, ein Proton (I) als ein Hydroxyl (II) von dem Kation abzuspalten, obgleich durch Austritt von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser (III) ebenso leicht ein Oxysalz gebildet werden kann:

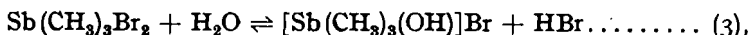


¹⁾ Lowry, Goldstein u. Gilbert, Journ. chem. Soc. London 1928, 307.

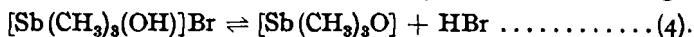
Absorptionsmessungen im Ultraviolett¹⁾ haben ferner bewiesen, daß wenigstens ein Teil des Halogens in dem gefärbten Dijodid direkt an 4-wertiges Tellur gebunden ist, während es in dem farblosen Hydroxyjodid und Oxyjodid vollständig ionisiert sein kann:



Das unerwartete Verhalten dieser Dihalogenide findet eine Parallele in den Eigenschaften der Alkylderivate von Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff, wie sie von Hantzsch und Hibbert²⁾ in den „Berichten“ von 1907 beschrieben wurden. Diese Verbindungen haben ebenfalls molekulare Leitfähigkeiten von über 500, entsprechend der Hydrolyse eines Halogenatoms unter Bildung eines Halogenwasserstoffs, z. B.:



aber die molekulare Leitfähigkeit des Hydroxybromids, welche über 200 steigt, ist höher als die der Tellursalze und läßt vermuten, daß das zweite Halogenatom ebenfalls teilweise hydrolysiert ist gemäß der Gleichung:



Der Gegenstand vorliegender Arbeit war, die Dihalogenderivate des Trimethylstibins mit denen des Dimethyltellurids zu vergleichen, um die Übereinstimmung oder den Unterschied zwischen den beiden Reihen von Verbindungen festzustellen. Die Versuchsmethoden waren die gleichen, wie sie für die Tellurium-³⁾ und Thalliumverbindungen⁴⁾ benutzt worden sind, und brauchen deshalb nicht nochmals beschrieben zu werden.

Beschreibung der Versuche.

Herstellung und Eigenschaften von Trimethylstibin-dihalogeniden.

Trimethylstibin wurde mittels einer Grignard-Verbindung dargestellt und dann nach Hibbert⁵⁾ in das Dichlorid, Dibromid und Dijodid verwandelt. Die Produkte sind farblose Salze, die sich bei 230° bzw. 200° und 128° (unkorr.) zersetzen. Im Gegensatz zu den analogen Tellurverbindungen sind sie in Wasser ziemlich löslich und können aus ihren wäßrigen Lösungen, besonders beim Hinzufügen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure, leicht umkrystallisiert werden. Sie sind auch löslich in Alkohol, Aceton, Methylcyanid und (in geringerem Maße) in Phenylcyanid; aber sie sind nur sehr wenig löslich in nicht-polaren organischen Lösungsmitteln, wie Cyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff. Im allgemeinen sind sie daher viel mehr salz-ähnlich als die analogen Tellurverbindungen.

Absorptionsspektrum des Dijodids.

Wir haben gefunden⁶⁾, daß eine große Anzahl gefärbter Jodide ein doppeltes Maximum der selektiven Absorption zeigt, welches für das Spektrum

²⁾ Hantzsch u. Hibbert, B. **40**, 1508 [1907].

³⁾ Lowry und andere, Journ. chem. Soc. London **1928**, 307, 1997, 2658, 3179, **1929**, 2076, 2867. ⁴⁾ Berry u. Lowry, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1748.

⁵⁾ Hibbert, B. **39**, 160 [1906].

⁶⁾ Lowry u. Miss Sass, Journ. chem. Soc. London **1926**, 622.

sowohl des Jodoforms, CHJ_3 , als auch des Trijodid-Ions, z. B. in KJ_3 , charakteristisch ist. So beobachtet man das doppelte Maximum in den Spektren von Vernons α - und β -Dijodiden¹⁾, ferner von Thalliumtrijodid⁴⁾ und auch in den Spektren von anderen Verbindungen, z. B. Arsen-, Antimon- und Wismuttrijodiden, deren Spektren noch nicht beschrieben worden sind.

Diese doppelten Maxima liegen jedoch im Ultraviolett, und die Farbe wird in jedem Fall durch eine Ausdehnung des „Fußes“ der Absorptionsbanden in den sichtbaren Bereich des Spektrums hinein verursacht. Es war daher möglich, daß das Trimethylstibin-dijodid, obgleich es keine sichtbare Farbe zeigt, das gewöhnliche doppelte Maximum im Ultraviolett aufweisen würde. Die Molekular-Extinktionskoeffizienten einer Lösung in Cyclohexan wurden daher auf die gewöhnliche Weise gemessen und (in Figur 1) graphisch dargestellt.

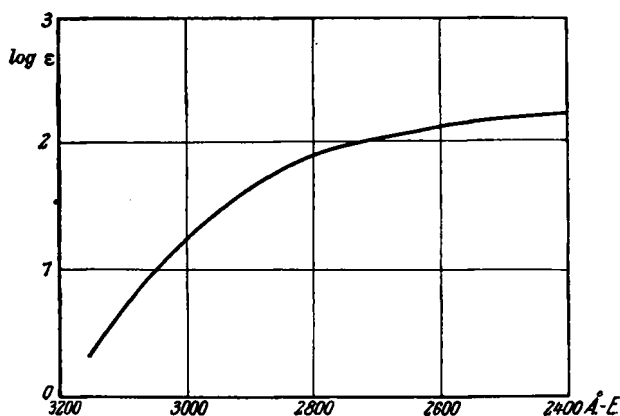


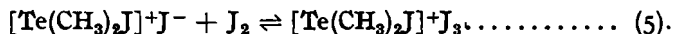
Fig. 1.

Absorptionsspektrum des Trimethylstibindijodids in Cyclohexan.

Die Kurve zeigt, daß kein Maximum, sondern nur eine „allgemeine“ Absorption des ultravioletten Lichtes vorhanden ist. Es besteht daher ein scharfer Gegensatz zwischen der farblosen Antimonverbindung, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$, und der tiefroten Tellurverbindung, $\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$. Dieser Gegensatz lehrt, daß das Jod an das Metall in verschiedener Weise gebunden ist, und läßt vermuten (beweist es aber nicht), daß alles Jod in der Antimonverbindung in Form von Jod-Ionen vorhanden ist, wie dies die Formel $\text{J}^-[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]^{++}\text{J}^-$ zum Ausdruck bringt.

Herstellung und Eigenschaften des Hexajodids.

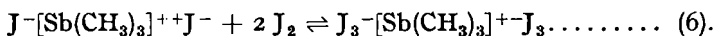
Die Bildung von Polyjodiden scheint eine charakteristische Eigenschaft des Jodid-Ions zu sein, denn kovalent gebundenes Jod bildet mit dem freien Halogen keine Komplexe; z. B. kann man das Dimethyltellurium- α -dijodid so formulieren, daß es ein kovalent gebundenes Atom Jod und ein Jod-Ion enthält:



Es bildet dementsprechend ein Tetrajodid, aber kein Hexajodid.

Andererseits enthält das dimere „ β -Jodid“, $[\text{Te}(\text{CH}_3)_3]^+[\text{Te}(\text{CH}_3)_3\text{J}_4]^-$, kein Jod-Ion und verbindet sich mit Jod überhaupt nicht. Trimethylstibin

jedoch bildet ein Hexajodid in Übereinstimmung mit den möglichen beiden Jod-Ionen in dem Molekül des Dijodids:



Trimethylstibin-hexajodid, $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_6$, wurde dargestellt durch Erhitzen einer wäßrigen Lösung des Dijodids mit Jod. Als man die heiße Lösung sich langsam abkühlen ließ, schieden sich lange, grünlich-schwarze, nadel-förmige Krystalle aus. Diese Krystalle schmelzen bei $68-70^\circ$ zu einer schwarzen, viscosen Flüssigkeit zusammen. Sie sind nicht sehr beständig, denn sie zersetzen sich in wenigen Wochen bei Zimmer-Temperatur und können nicht einmal in einer zugeschmolzenen Röhre ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Nicht-polare organische Lösungsmittel entziehen den Krystallen Jod, ohne sie aufzulösen.

Die Krystalle geben mit Wasser eine dunkelrote Lösung. Diese Lösung wurde gekocht, bis sie unter Verlust von Jod farblos wurde. Konz. Chlorwasserstoffsäure fällte dann Trimethylstibin-dichlorid aus und bewies dadurch, daß das Stibin-Radikal noch intakt war, obgleich keine quantitative Ausbeute erzielt wurde.

Die Analysen zeigen, wie man vielleicht erwarten konnte, einen kleinen Verlust an Jod im Vergleich zu den berechneten Werten:

Ber. C 3.9, H 1.0, Sb 13.0, J 82.2. Gef. C 4.1, H 1.1, Sb 13.3, J 80.9.

Elektrometrische Titration der Base.

Trimethylstibin-dibromid wurde $\frac{1}{2}$ Stde. mit einer Paste von Silberoxyd verrieben und das Hydroxyd dann mit einer kleinen Menge Wasser extrahiert.

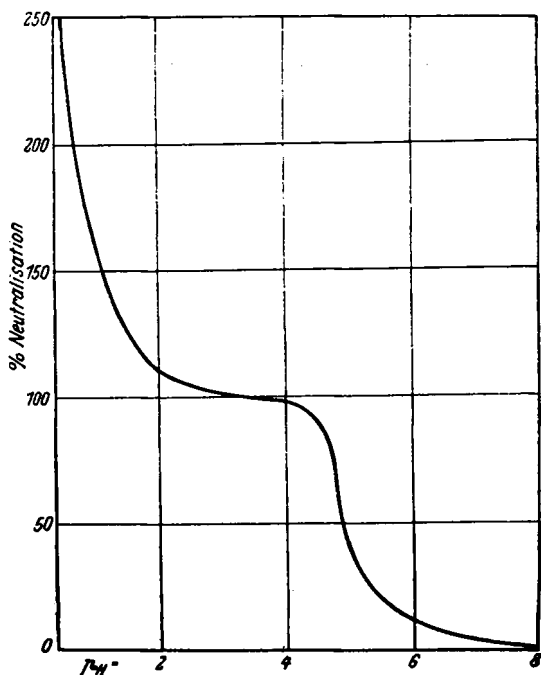


Fig. 2.

Titration des Trimethylstibindihydroxyds mittels einer Glas-Elektrode.

Die wäßrige Lösung, ca. 0.16-molar, wurde mit Salzsäure titriert und ihre Wasserstoff-ionen-Konzentration mittels einer Glas-Elektrode bestimmt. Die p_H -Werte in den verschiedenen Neutralisationsstufen sind in Figur 2 angegeben.

Die Base, $Sb(CH_3)_3O$ oder $Sb(CH_3)_3(OH)_2$, ist sehr schwach, denn sie gibt bei einer Konzentration von $M/7$ ein $p_H = 8$, im Vergleich von etwa 13 für Alkali. Die Dissoziationskonstante, berechnet aus dem p_H bei halber Neutralisation, ist:

$$K = \frac{[Sb(CH_3)_3(OH)] + [OH]^-}{[Sb(CH_3)_3(OH)_2]} = 1.38 \times 10^{-5}.$$

In der Kurve ist ein deutlicher Knick an der Stelle erkennbar, wo die Zusammensetzung einem Hydrochlorid, $Sb(CH_3)_3(OH).Cl$, entspricht; dieses Salz aber hat schon eine stark saure Reaktion $p_H = 3.4$, und die Kurve zeigt nicht die Bildung eines Dichlorids in wäßriger Lösung an.

Diese Beobachtungen lehren, daß das 2-wertige Kation, $[Sb(CH_3)_3]^{++}$, in den wäßrigen Lösungen nicht sehr beständig ist, in welchen sogar die erste Hydroxylgruppe der Base nur schwach und die zweite Hydroxylgruppe praktisch überhaupt nicht dissoziiert ist.

Leitfähigkeit in wäßrigen Lösungen.

Die Leitfähigkeiten des Dibromides, $Sb(CH_3)_3Br_2$, und des Hydroxybromides, $Sb(CH_3)_3(OH).Br$, in wäßrigen Lösungen wurden bereits von Hantzsch und Hibbert²⁾ gemessen. Ihre Daten sind zusammen mit unseren eigenen Werten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Molekulare Leitfähigkeit in wäßrigen Lösungen bei 25°.

(I) Zellen-Konstante 0.224.

$Sb(CH_3)_3Cl_2$	$\nu = 64.3$	128.6	257	514	1028	2056 l	
	1000 $\Lambda^{25} = 493$	502	521	532	536	544	
	$\nu = 49$	98	196	392	784	1568	
	1000 $\Lambda^{25} = 472$	496	510	523	527	529	
	$\nu = 64$	128	256	512	1024		
	1000 $\Lambda^{25} = 500.0$	509.3	513.2	518.0	521.0		} Hantzsch u. Hibbert, 1907
$Sb(CH_3)_3Br_2 - HBr$ (ber.) .	98.0	104.3	108.2	112.0	115.0		
$Sb(CH_3)_3Br(OH)$	201.2	211.8	220.6	231.2	240.9		

(II) Zellen-Konstante 0.125.

$Sb(CH_3)_3Cl(OH)$										
$\nu = 13.63$	26.06	52.1	104.2	208.4	416.9	834	1666	3366	6672	
$\Lambda^{25} = 91$	98.8	103.3	108.5	114	119	123.3	131.4	135.5	141	
$Sb(CH_3)_3(OH)_2$	$\nu = 10.78$	21.56								
oder $Sb(CH_3)_3O$	$\Lambda^{25} = 0.79$	0.93								

Wäßrige Lösungen der Dihalogenide haben eine Leitfähigkeit, die ziemlich nahe übereinstimmt mit der eines starken binären Elektrolyten + 1 Mol. Halogenwasserstoff. Wenn dieser Überschuß an Säure entfernt wird, scheint das Hydroxybromid eine weitgehende Hydrolyse zu erleiden; diese kann aber ihre Ursache vielleicht in der Anwesenheit einer kleinen Menge des

Dibromids haben, denn es ist nicht leicht, genau die Hälfte des Halogens aus der Lösung zu entfernen. Die weniger verdünnten Lösungen des Hydroxychlorids weisen jedoch die Leitfähigkeit eines binären Elektrolyten auf, und nur in ganz großer Verdünnung geben sie Anzeichen von Hydrolyse.

Die freie Base ist ein äußerst schwacher Elektrolyt: ihr Ionisationskoeffizient ist nur von der Größe 0.003.

Leitfähigkeit in Acetonitril.

Um die Hydrolyse zu vermeiden, wurden auch Leitfähigkeitsmessungen der drei Dihalogenide in Acetonitril ausgeführt. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle. 2

Molekulare Leitfähigkeiten in Acetonitril bei 25°.

$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$	$\nu = 4.55$	9.1	18.2	36.4	63.7	127.4	255	382	5700
Λ	0.0166	0.0245	0.0363	0.0641	0.01007	0.181	0.232	0.3075	0.37
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}_2 \dots$	$\nu = 7.18$	14.36	28.72	57.44	107.7				
Λ	0.0646	0.0825	0.1078	0.152	0.239				
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2 \dots$	$\nu = 8.81$	17.62	35.24	70.5	140.1	280.2	560.4		
Λ	2.35	2.72	3.08	3.58	4.63	5.57	7.46		

Die für das Dijodid gefundenen Werte sind nicht zuverlässig, da der Widerstand sich Schritt für Schritt vergrößerte und sich in der Lösung eine gelbe Farbe zeigte. Die Werte für das Dichlorid und Dibromid zeigen, daß, wenn kein Wasser zugegen ist, die beiden Dihalogenide äußerst schwache Elektrolyte sind.

Besprechung:

Die mitgeteilten Beobachtungen führen zu folgenden Schlüssen:

1. Das farblose Dijodid hat kein Absorptionsband im Ultraviolett und läßt sich daher am besten als ein vollkommen ionisierter tertiärer Elektrolyt, $\text{J}^-[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]^{++}\text{J}^-$, darstellen; die molekularen Leitfähigkeiten der Dihalogenide in Acetonitril zeigen jedoch, daß diese Verbindungen nur sehr schwache Elektrolyte sind, wenn ihre Hydrolyse durch Abwesenheit von Wasser verhindert wird.

2. Das farblose Hydroxychlorid hat alle Eigenschaften eines starken binären Elektrolyten, den man durch die Formel $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})]^+\text{Cl}^-$ wiedergeben kann; in Gegenwart eines sehr großen Überschusses an Wasser wird aus ihm Chlorwasserstoff frei; es hat aber nur eine äußerst geringe Tendenz, Hydroxyl-Ionen abzuspalten, denn es zeigt in Lösung saure und nicht basische Reaktion.

3. Die farblose Base ist ein sehr schwacher Elektrolyt, obgleich beide Hydroxyle ersetzt werden können, wenn man Säure in genügendem Überschuß hinzufügt, um das Dihalogenid auszufällen.

Wie bei den Tellurverbindungen haben wir daher auch die hier folgende seltsame Reihe von Eigenschaften:

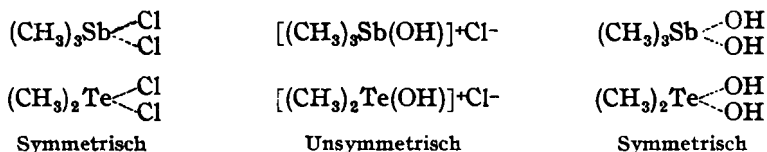
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{X}_2$	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{OH}) \cdot \text{X}$	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})_2$ oder $\text{Sb}(\text{CH}_3)_3\text{O}$
$\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{X}_2$	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{X}$	$\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})_2$
Schwache Elektrolyte. Leicht hydrolysierbar.	Starke binäre Elektrolyte. Beständig gegen Wasser.	Schwache Elektrolyte. Schwache Basen.

Wenn man die Hydroxyhalogenide als binäre Elektrolyte $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3(\text{OH})]^+\text{X}^-$ und $[\text{Te}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})]^+\text{X}^-$ formuliert, so tragen die metallischen Atome der einwertigen Kationen jedes ein vollständiges Oktett von Valenz-Elektronen, und mittels dieser Formeln ist es leicht, die Eigenschaften der Verbindungen zu erklären. Auf der andern Seite würden, wenn man die Dihalogenide als tertiäre Elektrolyte $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]^{++}\text{X}_2^{--}$ und $[\text{Te}(\text{CH}_3)_2]^{++}\text{X}_2^{--}$ ansieht, die 2-wertigen Kationen jedes ein Sextett von Valenz-Elektronen enthalten. Wenn schließlich die Dihalogenide oder die Base als neutrale, nicht-ionisierte Moleküle formuliert werden, so müssen diese Moleküle jedes ein Dezett von Valenz-Elektronen enthalten.

Sogar wenn man das Oktett als viel stabiler als das Sextett oder das Dezett ansieht, kann man die Existenz einer Spur der 2-wertigen Kationen $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]^{++}$ und $[\text{Te}(\text{CH}_3)_2]^{++}$ zugeben, um die Ausfällung der Dihalogenide durch Einwirkung von Säuren zu erklären. Aber die Absorptionsspektren stellen ein schwieriges Problem dar, denn sie weisen darauf hin, daß das 2-wertige Kation des Trimethylstibins mit seinem Sextett von Valenz-Elektronen (aber nicht das 2-wertige Kation der Tellurverbindungen) die stabile Form des Radikals im festen Zustand oder in nicht-polaren Lösungsmitteln sein kann. Auf der andern Seite läßt die schwache Leitfähigkeit der Dihalogenide in Acetonitril und der Basen in Wasser vermuten, daß die neutralen Moleküle mit ihre Dezetten von Valenz-Elektronen die stabilen Formen dieser Metallradikale sind.

Um die anomalen Eigenschaften dieser Verbindungen zu erklären, kann man sie von drei Gesichtspunkten aus betrachten:

1. Der Gegensatz zwischen den Basen und Dihalogeniden mit schlechter Leitfähigkeit einerseits und den Hydroxyhalogeniden mit guter Leitfähigkeit andererseits könnte möglicherweise mit ihrer Symmetrie in Verbindung gebracht werden. So könnte man mit Sugden⁷⁾ die symmetrischen Verbindungen mit 2 Einzel-elektronen-Bindungen, die unsymmetrischen Verbindungen jedoch mit einer Kovalenz und einer Elektrovalenz schreiben:

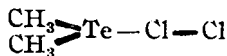
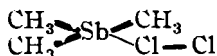
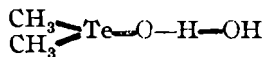
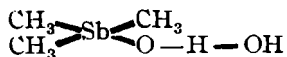


Im Falle des Telluriums werden die symmetrischen Formeln gestützt durch Beweise, die auf dem Studium des Parachors der Dihalogenide beruhen. Aber man weiß, daß der Parachor nicht zwischen einer dreifachen

⁷⁾ Sugden, Journ. chem. Soc. London 1927, 1173.

Bindung und zwei Doppelbindungen oder zwischen einer semi-polaren Bindung und zwei Einzel-elektronen-Bindungen unterscheiden kann. So darf man diesen Beweis noch nicht als abgeschlossen betrachten.

2. Andererseits haben Moore und Winmill⁸⁾ angenommen, daß die schwache Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd auf der Tatsache beruht, daß die negative Gruppe unter dem Einfluß des Wasserstoffatoms verbleibt, mit dem sie ursprünglich verbunden war. Man könnte daher die nicht-ionisierten Moleküle der Base und der Dihalogenide des Antimons und des Tellurs wie folgt als Additionsverbindungen darstellen:



3. Endlich kann man einwenden, daß die Leitfähigkeit kein zuverlässiges Maß der Ionisation ist. So ist Natrium-oleat, das in Wasser eine große Leitfähigkeit besitzt, in Alkohol 16000-mal weniger leitfähig, und viele andere Salze, die in Wasser starke Elektrolyte sind, werden in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln sehr schwache Elektrolyte. So hat A. R. Martin⁹⁾ gezeigt, a) daß, wenn man Debyes und Hückels Korrektion der Elektrostriktion auf die Leitfähigkeiten anwendet, das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz gültig ist für Benzonitril-Lösungen von Salzen wie KJ, NaJ, LiJ, LiBr und AgNO₃, die, wie man glaubt, im festen Zustand vollkommen ionisiert sind; b) daß der Grad der Dissoziation dieser Salze viel weniger als 100 % beträgt, so z. B. für Silbernitrat, $\text{AgNO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$, bei einer Verdünnung von 100 l nur 23%.

Ein Salz kann daher ganz aus Ionen-Paaren bestehen, ohne vollkommen dissoziiert zu sein; es wird sich dann wie ein schwacher Elektrolyt verhalten, wenn das Lösungsmittel nicht in der Lage ist, zwischen den Komponenten-Ionen einzudringen und sie voneinander zu trennen. Es ist daher möglich, daß die Dimethyltellur- und die Trimethylstibin-dihalogenide vollkommen ionisiert sind, wie binäre oder tertiäre Salze, $[\text{Te}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ und $[\text{Sb}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2$, ohne in nicht-polaren Lösungsmitteln dissoziiert zu sein, und daß ihre schwache Leitfähigkeit in Acetonitril auf einen Faktor zweiter Ordnung zurückzuführen ist, wie die Konfiguration oder die Deformierung des Kations.

University Chemical Laboratory, Cambridge, England.

⁸⁾ Moore u. Winmill, Journ. chem. Soc. London **101**, 1674 [1912].

⁹⁾ Martin, Journ. chem. Soc. London **1928**, 3270.