

### 153. Roland Scholl: Über die Bildung von Ammoniumsalzen in ihren basischen Komponenten als Lösungsmitteln und von Metall-Komplexsalzen mit Ammoniak und Aminen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. April 1941.)

#### 1) Über die Bildung von Ammoniumsalzen in ihren basischen Komponenten als Lösungsmitteln.

Die vorliegende Mitteilung ist aus den Beobachtungen und Betrachtungen der vorangehenden Mitteilung über die Struktur der Oxyanthrachinone in ihren Salzen hervorgegangen. Die dort untersuchten Oxyanthrachinone, nämlich 1- und 2-Oxy-, 1.2-, 1.4-, 1.5-, 2.6-Dioxy- und 1.2.4-Trioxy-anthrachinon, zeigen gegenüber wasserfreiem Ammoniak, Mono-, Di-, Trimethyl-, -äthyl- und -*n*-propylamin, *N*-Äthyl-piperidin und Pyridin, wenn man sie in diesen Stickstoffbasenanhydriden als Lösungsmitteln zur Reaktion bringt, ein verschiedenartiges Verhalten. Es stand zu erwarten, daß die Basenanhydride nach Maßgabe ihrer Stärke, d. h. ihrer Wasserstoff-Ionen-Affinität, gemessen an den Konstanten der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumhydroxyde in Wasser<sup>1)</sup>, mit den Oxyanthrachinonen verschiedene (neutrale oder saure) Salze bilden oder eine Verbindung ablehnen würden.

Diesen Erwartungen haben die Beobachtungen nicht entsprochen. Pyridin als schwächstes der Basenanhydride mit der Dissoziationskonstanten  $k = 2.3 \times 10^{-9}$  (Wasser von 25°) bildet z. B. mit Alizarin beim Einengen oder Abkühlen ein primäres, Tri-*n*-propylamin als eines der stärksten Basenanhydride mit  $k = 5.5 \times 10^{-4}$  dagegen kein Salz. Ammoniak, obwohl nächst Pyridin das schwächste Basenanhydrid mit der Konstanten  $k = 1.79 \times 10^{-5}$  bildet mit Alizarin sogar ein sekundäres Salz. Noch weniger der Erwartung entsprechend erscheint das Verhalten der Basenanhydride gegenüber 2.6-Dioxy-anthrachinon. Dieses bildet nicht nur mit Ammoniak, sondern auch mit Pyridin ein sekundäres Salz, mit Tripropylamin dagegen wiederum kein Salz. Ein Gesamtbild vom Verhalten der Basenanhydride gegenüber den Oxyanthrachinonen hinsichtlich der Bildung und Abscheidung von primären, sekundären und tertiären Salzen erhält man, wenn man die in der Tafel (S. 1174/75) dieser Mitteilung verzeichneten, der ausführlicheren Tafel 1 der vorangehenden Mitteilung (S. 1148/49) entnommenen Molekülzahlen, mit denen sich die Basenanhydride an der Salzbildung mit je 1 Mol. der verschiedenen Oxyanthrachinone beteiligt haben, addiert und die erhaltenen Summenwerte miteinander vergleicht. Diese Summenwerte sind von mir als Aktivitäten der Basenanhydride gegenüber den Oxyanthrachinonen bezeichnet und als  $A_{BA\ I}$  in die Tafel eingesetzt worden. Die Zahlen beziehen sich fast durchweg auf Salze, die bei gewöhnlicher Temperatur bei 1 Atm. Ammoniak- bzw. Amindruck oder, bei den höher siedenden Aminen, in gesättigter Aminatmosphäre (bei gewöhnlicher Temperatur) beständig sind. Wo diese Salze in einigen Fällen nicht bei Raumtemperatur, sondern bei etwas höher liegenden Temperaturen (etwa 20° über dem Siedepunkt des Amins) bereitet worden sind, läßt der Vergleich ein ganz zuverlässiges Bild nicht erwarten. Aber selbst

<sup>1)</sup> In Anilin und *p*-Toluidin ordnen sich tertiäre Amine nach ihrer Stärke in der gleichen Reihenfolge wie die Konstanten der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation ihrer Ammoniumhydroxyde in Wasser (H. Goldschmidt, Ztschr. physik. Chem. **29**, 89 [1898]; A. **351**, 108 [1907]).

wenn hier durch die Möglichkeit der Entstehung sekundärer Salze bei Raumtemperatur an Stelle von primären Salzen bei der erhöhten Versuchstemperatur Korrekturen erforderlich sein sollten, was nach meinen Erfahrungen unwahrscheinlich ist, würde an dem Gesamtbild nichts für die folgenden Betrachtungen Wesentliches geändert werden.

Die Aktivitäten der Basenanhydride gegenüber den Oxyanthrachinonen beziehen sich auf die im Sättigungspunkt der Lösungen abgeschiedenen Salze und deren Zusammensetzung (ob primär, sekundär oder tertiär), von denen angenommen werden darf, daß sie den Hauptbestandteilen in den Lösungen entsprechen. Wo sich beim Einengen oder Abkühlen an Stelle eines, bei dem großen Überschuß des Basenanhydrids zu erwartenden sekundären Salzes ein primäres Salz, an Stelle eines tertiären ein sekundäres oder primäres Salz ausscheidet, liegt die Versuchstemperatur oberhalb der Dissoziations-temperatur des erwarteten Salzes, und wo sich an Stelle eines Salzes das freie Oxyanthrachinon ausscheidet, da wird, sofern ein Salz überhaupt entitanden ist (siehe unten), der Sättigungspunkt der Oxyanthrachinone vor dem der Salze erreicht<sup>2)</sup>. Dieser Fall liegt auch bei den Arylaminen vor. 2-Oxyanthrachinon und Alizarin (ähnlich Purpurin) lösen sich in Anilin, Mono- und Dimethylanilin<sup>3)</sup> gelb bis orangefarben und werden aus konzentrierter heißer Lösung in Anilin beim Erkalten unverändert ausgeschieden. Die Lösungen werden durch Zugabe von Alkohol + Wasser dunkler orangefarben bis rotorange.

Die Aktivitäten der Basenanhydride sind natürlich abhängig von der Zahl und Auswahl der Oxyanthrachinone, was sich in ihrem absoluten Wert und in ihren Divergenzen auswirkt. Die Beschränkung, z. B. auf die 2 Mono-oxyanthrachinone, ergibt ein ganz unbrauchbares Bild. Die Auswahl ist für die Versuche der voranstehenden Mitteilung nach der präparativen Zugänglichkeit getroffen worden. Die Einzelwerte der Basenanhydride gegenüber den dort für Versuche nicht mit herangezogenen weiteren Vertretern der Dioxyanthrachinone, nämlich 1.3-, 1.6-, 1.7-, 1.8-, 2.3- und 2.7-Dioxyanthrachinon, d. h. also die Molekülzahlen, mit denen ein Basenanhydrid mit 1 Mol. dieser Dioxyanthrachinone bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Salz zusammen-treten wird, sofern das Basenanhydrid auch als Lösungsmittel dient, lassen sich aber auf Grund der mit den 7 ersten Oxyanthrachinonen gemachten Erfahrungen mit einiger Zuverlässigkeit schätzen<sup>4)</sup>. Diese durch Schätzung

<sup>2)</sup> Primäre Salze an Stelle von sekundären bzw. tertiären Salzen scheiden sich aus bei der Einwirkung von Triäthylamin und *N*-Äthyl-piperidin bei 20° auf 2.6-Dioxyanthrachinon, von Triäthyl- und Tripropylamin bei 20° auf Purpurin und von Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur auf Hystazarin. Freie Oxyanthrachinone an Stelle von Salzen scheiden sich aus bei der Einwirkung von Diäthylamin bei 77° (bei 20° entsteht primäres Salz), von Dipropylamin und tertiären Aminen bei 20° auf 1-Oxyanthrachinon, von Tripropylamin bei 20° auf Alizarin, von Diäthylamin bei 77° (bei 20° entsteht das primäre Salz), von Dipropylamin und den tertiären Aminen bei 20° auf Chinizarin, bei Einwirkung der sekundären und tertiären Amine bei 20° auf 1.5-Dioxyanthrachinon, von Triäthylamin und *N*-Äthyl-piperidin bei 110 bzw. 150° und von Tripropylamin bei 20° auf 2.6-Dioxyanthrachinon, von Triäthyl- und Tripropylamin bei 110° bzw. 175° auf Purpurin.

<sup>3)</sup> Anilin:  $DE = 7.14$  ( $14^\circ$ ,  $\lambda = 73$ ),  $k = 4 \times 10^{-10}$ ; Monomethylanilin:  $DE = 6.0$  ( $20^\circ$ ,  $\lambda = \infty$ ),  $k = 7.4 \times 10^{-9}$ ; Dimethylanilin:  $DE = 4.48$  ( $20^\circ$ ,  $\lambda = \infty$ ),  $k = 2.4 \times 10^{-10}$ .

<sup>4)</sup> Die Werte für Pyridin sind z. Tl. der Arbeit von P. Pfeiffer (A. 398, 149, 190 [1913]) entnommen.

erhaltenen Einzelwerte sind gleichfalls in die Tafel eingetragen, und die durch ihre Addition nach Basenanhydriden (senkrechte Addition in der Tafel) erhaltenen Summenwerte als Zusatz-Aktivitäten (Z. A.) gegenüber diesen 6 Dioxyanthrachinonen mit den Aktivitäten  $A_{BA}$  I zusammengezählt. So ergeben sich die in der Tafel als „Aktivitäten II“ ( $A_{BA}$  II) bezeichneten Gesamtwirkungswerte der Basenanhydride gegenüber allen Mono- und Dioxyanthrachinonen und gegenüber Purpurin. Die Divergenzen dieser Skala sind nicht nur gegen  $A_{BA}$  I stark vergrößert. Es haben sich auch Pyridin und Dipropylamin, die in der Skala  $A_{BA}$  I als „Isotope“ mit dem Werte 5 erscheinen, voneinander getrennt. Pyridin erscheint hier mit dem Wert 11, Dipropylamin mit 12. Die Divergenzen einer Aktivitätenskala werden nicht nur um so größer ausfallen je mehr, sondern auch vor allem je höherwertige Oxyanthrachinone sie umfaßt. Die Einbeziehung aller Trioxyanthrachinone<sup>5)</sup> und auch der noch höher hydroxylierten Anthrachinone würde den Betrachtungen eine gesichertere Grundlage geben.

Die Aktivitäten  $A_{BA}$  I und  $A_{BA}$  II fallen ab in der Reihenfolge:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \rightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (Pyridin)  $\rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (N-Äthyl-piperidin)  $\rightarrow (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ . Beim Vergleich dieser Reihen mit den Konstanten  $k$  der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumhydroxyde in Wasser von 25° (Tafel) ergibt sich, in Übereinstimmung mit früher Gesagtem und in weiterer Ausführung dazu, folgendes: Das stärkste und das schwächste Basenanhydrid, Dipropylamin ( $k = 102 \times 10^{-5}$ ) und Pyridin ( $k = 2.3 \times 10^{-9}$ ) stehen in den, 12 Glieder umfassenden Reihen der Aktivitäten I und II, wenn man diese nach abfallenden Werten ordnet, nebeneinander an 7. und 8. Stelle. Die nächst Pyridin schwächste Base, das Ammoniak ( $k = 1.79 \times 10^{-5}$ ) mit  $A_{BA}$  I = 11,  $A_{BA}$  II = 23, kommt dagegen nach dem Spitzenglied der Aktivitätenskalen, dem Methylamin ( $k = 43.8 \times 10^{-5}$ ) mit  $A_{BA}$  I = 13,  $A_{BA}$  II = 25 schon an 2. Stelle, andererseits Tritolylamin, eines der stärksten Basenanhydride ( $k = 55 \times 10^{-5}$ ) mit  $A_{BA}$  I und  $A_{BA}$  II = 1 an letzter Stelle. Es bildet nur mit dem am stärksten sauren Purpurin ein (primäres) Salz. Die übrigen Basenanhydride reihen sich mit zunehmender Zahl der Alkyle bzw. abnehmender Zahl der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome in den nach abnehmenden Werten geordneten Reihen der Aktivitäten ein (siehe unten). Es besteht somit zwischen den zwei Aktivitätenskalen und den Dissoziationskonstanten kein erkennbarer Zusammenhang. Dagegen besteht, wie ein Blick in die Tafel zeigt, offensichtlich ein Zusammenhang der Aktivitäten der Basenanhydride mit deren Dielektrizitätskonstanten (DE), und zwar ordnen sie sich in der gleichen Reihenfolge wie die Dielektrizitätskonstanten. Eine Ausnahme bilden Ammoniak und Pyridin. Es sind dies die Basenanhydride mit den größten Dielektrizitätskonstanten, aber den kleinsten Konstanten der elektrolytischen Dissoziation.

Man hat zur Erklärung dieser Erscheinungen folgende Überlegungen über die Vorgänge in den Lösungen anzustellen. Wären unsere Versuche in ein und demselben chemisch indifferenten Medium, z. B. Alkohol, bei gleichen

<sup>5)</sup> Den Einfluß schon eines einzigen Trioxyanthrachinons erkennt man am Purpurin. Mit Purpurin stehen die Aktivitäten I und II des Ammoniaks (11 und 23) zwischen denen des Methylamins (13 und 25) einerseits, des Äthyl- und Propylamins (je 10 und 22) andererseits, ohne Purpurin bleiben sie zwar noch hinter denen des Methylamins (10 und 22) zurück, fallen aber mit denen des Äthyl- und Propylamins (je 8 und 20) zusammen.

# Aktivitäten der Basenanhydride gegenüber den Oxyanthrachinonen.

ABA I = Beobachtete Aktivitäten der Basenanhydride gegenüber den Oxyanthrachinonen. Vergl. Tafel 1 der vorangehenden Mitteilung.  
 Z. A. = Durch Schätzung erhaltene Zusatz-Aktivitäten.

ABA II = ABA I + Z. A.

AOA = Aktivitäten der Oxyanthrachinone gegenüber den Basenanhydriden.

kBA = Konstanten der elektrolitischen Dissoziation der Basenanhydride†).

kOA = Konstanten der elektrolitischen Dissoziation der Oxyanthrachinone†).

DE = Dielektrizitätskonstanten der Basenanhydride.

$\lambda$  = Wellenlängen der benutzten Schwingung in Zentimetern. Näheres in den Fußnoten.

Oxyanthra- chinone	NH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N Pyridin††)	CH <sub>3</sub> .NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .NH <sub>2</sub>	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sup>††</sup> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	AOA	kOA††)
2.6-Dioxy ..	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	19	$8.8 \times 10^{-7}$
1.2.4-Trioxo	3	1	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	18	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 \text{ unbekannt;} \\ k_2 < 2 \times 10^{-11}, > 2 \times 10^{-16} \\ k_3 < 5 \times 10^{-16}, > 1 \times 10^{-16} \end{array} \right.$
( $\beta\alpha$ , $\alpha_e$ ) .....	( $\beta\alpha$ , $\alpha_e$ )	( $\beta$ )	( $\beta\alpha$ , $\alpha_e$ )	( $\beta\alpha$ )	( $\beta\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	(12+4+2)	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 6.6 \times 10^{-9} \\ k_2 1.1 \times 10^{-12} \\ k_3 2.4 \times 10^{-8} \end{array} \right.$
1.2-Dioxy ..	2	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	0	13	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 6.6 \times 10^{-9} \\ k_2 1.1 \times 10^{-12} \end{array} \right.$
( $\beta\alpha$ ) .....	( $\beta\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\beta\alpha$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	( $\beta$ )	0	(11+2)	$\left\{ \begin{array}{l} k_1 6.6 \times 10^{-9} \\ k_2 1.1 \times 10^{-12} \end{array} \right.$
2-Oxy .....	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0	11	$2.4 \times 10^{-8}$
1.4-Dioxy ..	1	0	2	1	1	1	1	0	0	0	0	0	7	$3.1 \times 10^{-10}$
1.5-Dioxy ..	1	0	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0	7	$4.4 \times 10^{-11}$
1-Oxy .....	1	0	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0	6	$3.2 \times 10^{-12}$
ABA I .....	11	5	13	10	10	7	7	5	4	4	4	1		
2.7-Dioxy ..	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	0	19	
1.3-Dioxy ..	2	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	17	
1.6-Dioxy ..	2	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	17	
1.7-Dioxy ..	2	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	17	

	2	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	15
	2	0	2	2	2	2	2	1	1	1	1	0	0	0	0	11
2.3-Dioxy ..	2															
1.8-Dioxy ..	2															
Z. A. ....	12	6	12	12	12	12	10	10	7	5	5	5	5	0		
ABA II ....	23	11	25	22	22	17	17	12	9	9	9	9	1			
$k_{BA} \times 10^{-6}$	1.79	$2.3 \times 10^{-4}$	43.8	34	47	52	96	102	5.45	56.5	—	—	55			
DE†††) ...	15.9	12.4	<10.5	6.17	>5.4	—	3.58	2.9	<2.9	<2.9	<2.9	<2.9	—			
t° .....	15	21	21	21	20	—	21	22	21	21	21	21	—			
$\lambda$ .....	72	84	84	84	84	—	84	84	84	84	84	84	—			

 $7.9 \times 10^{-9}$ 

†) Die Konstanten für Äthyl-, Propyl-, *n*-Dipropyl-, *n*-Tripropylamin und Pyridin sind noch auf Ionen-Konzentrationen, die übrigen auf Ionen-Aktivitäten bezogen, was für die vorliegende Betrachtung unwesentlich ist. Die Werte der Basenanhydride sind Landolt-Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen, 5. Aufl., Bd. 2 [1923], S. 1157 usw., und Bd. 8, III [1936], S. 2106, 2120—2123, entnommen (vergl. dazu T. S. Moore u. Th. F. Winnill, Journ. chem. Soc. London 101, 1635 [1912]), die Werte der Oxyanthracinone der Untersuchung von F. Hüttig, Ztschr. physik. Chem. 87, 129; 88, 172 [1914].

††) Die beobachteten Einzelwerte für Pyridin sind der Mitteilung von P. Pfeiffer, A. 398, 137 [1913], entnommen.

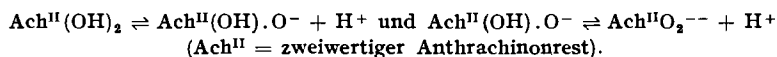
†††) Die Werte von DE sind, soweit nicht anders bemerkt, der Originalliteratur und Landolt-Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen, 4. Aufl. [1912], S. 1216, 1219, 1221, und 5. Aufl. [1923], S. 1037, 1041, 1042, entnommen.

\*) Für 20° und  $\lambda = 84$  muß DE für  $\text{NH}_3$  etwas kleiner sein als 15.9. Für 14° und  $\lambda =$  etwa 130 ist DE = 16, für —50° und  $\lambda = 72$  ist DE = 22.7. Man darf linear interpolieren, denn die DE-Werte von Äthylalkohol zwischen 50° und —120°, und von Methylalkohol zwischen 20° und —100° liegen nahezu auf einer Geraden.

\*\*) 5.4 ist die Konstante für *iso*-Propylamin. Die Konstante des bei den Versuchen verwendeten *n*-Propylamins ist nicht bekannt. DE wird aber durch einfache Verzweigung der Kette nur wenig verändert.

\*\*\*) H. Schlundt, Journ. physik. Chem. 5, 503 [1901] (C. 1902 I, 4), hat die Dielektrizitätskonstante des Trimethylamins zu 2.95 bei 40° und  $\lambda = 84$ , die des Triäthylamins zu 3.15 bei 21° und  $\lambda >$  etwa  $10^4$  bestimmt. Da die Dielektrizitätskonstanten mit abnehmender Temperatur und mit zunehmendem  $\lambda$  nicht unerheblich ansteigen (vergl. z. B. die DE des flüssigen Ammonlaks, Landolt-Börnsteins physikalisch-chemische Tabellen, 4. Aufl. [1912], S. 1221), sind diese Werte für den Vergleich mit den übrigen Aminen zu hoch. Sie liegen für 22° und  $\lambda = 84$  sicher unter 2.9, d. i. der Wert des Dipropylamins für 22° und  $\lambda = 84$ . Die Konstante des Triäthylamins für 22° und  $\lambda = 84$  dürfte nur wenig größer sein als 2.

Konzentrationen und mit stöchiometrischen Mengen der sauren und basischen Bestandteile ausgeführt worden, so daß der Dissoziationsgrad ein und desselben Oxyanthrachinons für sämtliche Basenanhydride praktisch derselbe gewesen wäre, dann würden die Aktivitäten sich wahrscheinlich in derselben Reihenfolge geordnet haben, wie die Basenanhydride nach ihrer Stärke. Die Besonderheit unseres Falles liegt nun aber darin, daß der basische Bestandteil der Salze zugleich als Lösungsmittel dient, mit anderen Worten, daß jedes Basenanhydrid für die Bildung seiner Salze ein von dem der anderen Basenanhydride verschiedenes Medium, nämlich sich selbst benutzt. Das Basenanhydrid hat somit eine doppelte Wirkung auf das Oxyanthrachinon, einmal als Lösungsmittel, dann als „chemisch“ wirksames, d. h. salzbildendes Agens. Soweit nur seine lösende Komponente in Betracht kommt, deren Wirkung der Wirkung der salzbildenden Komponente vorausgehen muß, so bildet ein und dasselbe Oxyanthrachinon in jedem Basenanhydrid ein anderes Dissoziationsgleichgewicht, z. B. jedes Dioxyanthrachinon die Gleichgewichte



Die Lagen dieser Gleichgewichte werden in erster Linie bestimmt durch die Konstitution der Oxyanthrachinone. So sind z. B. alle Oxyanthrachinone, die Hydroxyle nur in  $\alpha$ -Stellung enthalten, wie 1-Oxy-, 1.4-, 1.5-, 1.8-Dioxyanthrachinon, äußerst schwache Säuren, weil die Hydroxylwasserstoffe koordinativ an Carbonylsauerstoff gebunden und dadurch in Komplexringen festgelegt sind<sup>6)</sup>. Sie sind daher in allen neutralen Lösungsmitteln in sehr geringem Betrage ionisiert<sup>7)</sup>. In zweiter Linie werden die Lagen der Gleichgewichte bestimmt durch die Dielektrizitätskonstanten (lösende Komponenten) der Basenanhydride. Es besteht bei chemisch einander ähnlichen Lösungsmitteln angenähert Parallelität zwischen ihrem Dissoziierungsvermögen und ihren Dielektrizitätskonstanten<sup>8)</sup>. Je größer die Dielektrizitätskonstante des Basenanhydrids (insbesondere also in Ammoniak und Pyridin), um so größer sind die Ionenlöslichkeiten und damit die Dissoziationsgrade der Oxyanthrachinone, um so größer also auch bei mehrwertigen Oxyanthrachinonen die Konzentration der mehrwertigen Anionen.

Durch die salzbildende Komponente der Basenanhydride, ihre Wasserstoff-Ionen-Affinität (gemessen an den Konstanten  $k_{\text{BA}}$  der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumhydroxyde in Wasser), werden dann die Gleichgewichte durch Bindung von Wasserstoff-Ionen und Bildung kationischer Komplexe verschoben bis zu den für das Basenanhydrid charakteristischen Anionenkonzentrationen im Sättigungspunkt der Salze, den

<sup>6)</sup> P. Pfeiffer, A. **398**, 148 [1913].

<sup>7)</sup> Siehe die von F. Hüttig bestimmten Dissoziationskonstanten, Ztschr. physik. Chem. **87**, 129 [1914].

<sup>8)</sup> Siehe die Theorie der spezif. Lösungskräfte (spezif. Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff) von K. Fredenhagen und seine Ausführungen zur Nernst-Thomson'schen Regel und zur elektrostatischen Theorie der elektrolytischen Dissoziation von Debye und Hückel: K. Fredenhagen, Ztschr. physik. Chem. (A) **141**, 195 [1929], besonders **152**, 376 [1931] (C. **1929** II, 13; **1931** I, 2174); Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **186**, 1 [1930] (C. **1930** I, 1741); Ztschr. Elektrochem. **37**, 257 [1931] (C. **1931** II, 823); Trans. electrochem. Soc. **60** (Vortrag) [1931].

Ionenkonzentrationen der Löslichkeitsprodukte, oder bis zu den für das Basenanhydrid gleichfalls charakteristischen Werten der Anionenkonzentrationen im Sättigungspunkt der freien Oxyanthrachinone (Nullwerte der Tafel). Die Zahlen dieser in Form von komplexen Kationen gebundenen Wasserstoff-Ionen müssen Hand in Hand gehen mit den Konzentrationen der negativen elektrischen Ladungen. Je größer bei den Di- und Trioxyanthrachinonen die Konzentration der mehrwertigen Anionen, um so größer die Wahrscheinlichkeit der Ausscheidung sekundärer bzw. tertiärer Salze<sup>9)</sup>, um so größer auch die Aktivitäten der Basenanhydride, die ja nichts anderes sind als die Summe der Anionenwertigkeiten oder der auf die verschiedenen Anionen entfallenden Zahlen einwertiger Kationen der ausgeschiedenen Salze, bei deren Darstellung die Basenanhydride als Lösungsmittel dienen.

Die Dielektrizitätskonstanten in den homologen Reihen der Alkylamine nehmen, worauf schon H. Schlundt<sup>10)</sup> bei Bestimmung dieser Werte hingewiesen hat, mit steigendem Molekulargewicht und zunehmender Zahl der an Stickstoff gebundenen Alkyle (s. die Tafel) ab. Die Konstante des Tripropylamins dürfte kaum größer sein als 2. Hand in Hand mit dieser Abnahme geht die elektrolytische Dissoziation der Oxyanthrachinone<sup>11)</sup>, gehen also auch die Werte der Aktivitäten der Alkylamine zurück. Im Zusammenhang damit scheiden, mit Ausnahme von Purpurin, alle Oxyanthrachinone aus einzelnen sekundären und besonders tertiären Aminen beim Einengen oder Abkühlen keine Salze aus, werden vielmehr an deren Stelle selbst wieder ausgeschieden. Wo dies der Fall ist, und in der Tafel Nullwerte eingesetzt sind, da ist entweder die Konzentration des Salzes sehr klein, oder ein Salz unter den obwaltenden Bedingungen von Druck und Temperatur nicht entstanden, weil eben der durch die lösende Komponente (DE) des Basenanhydrids erreichbare Dissoziationsgrad des Oxyanthrachinons so niedrig liegt, daß die salzbildende Komponente ( $k_{BA}$ ) nicht genügt, um ein beständiges Salz zu bilden<sup>12)</sup>.

Es ist zu untersuchen, mit welchen Faktoren die lösenden Komponenten (Dielektrizitätskonstanten, DE) und die salzbildenden Komponenten (Wasserstoff-Ionen-Affinitäten,  $k_{BA}$ ) der Basenanhydride am Zustandekommen der Aktivitäten beteiligt sind. Sind die Wasserstoff-Ionen-Affinitäten annähernd gleich groß, dann werden die erzeugten Aktivitäten sich in der gleichen Reihenfolge ordnen wie die durch die Dielektrizitätskonstanten erzeugten und mit ihnen parallel gehenden Dissoziationsgrade der Oxyanthrachinone. Bestehen aber innerhalb der Wasserstoff-Ionen-Affinitäten erhebliche Unterschiede, dann muß mit der Möglichkeit eines Abweichens in der Reihenfolge gerechnet werden.

Wir bezeichnen im folgenden die Faktoren, mit denen sich die Dielektrizitätskonstanten (lösende Komponenten) der Basenanhydride geltend machen,

<sup>9)</sup> Die ausgeschiedenen Stoffe — Salze und Oxyanthrachinone — müssen von einheitlicher Natur sein, weil sie, wenn ihrer gleichzeitig verschiedene in der Lösung sind, im Lösungsgleichgewicht miteinander stehen, und die Gleichgewichte sich mit unmeßbarer Geschwindigkeit wie bei Ionenreaktionen einstellen.

<sup>10)</sup> Journ. physik. Chem. 5, 503 [1901] (C. 1902 I, 4).

<sup>11)</sup> In Benzol mit der Dielektrizitätskonstanten 2.3 sind Phenole z. Tl. bekanntlich weitgehend assoziiert.

<sup>12)</sup> Siehe unten die Ausführungen Abschnitt 2: „Über die Bildung von Metall-Komplexsalzen mit Ammoniak und Aminen“.

mit  $d$ , die Faktoren, mit denen sich die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation (salzbildende Komponenten) der Basenanhydride geltend machen, mit  $e$  und ordnen die ersten, deren Wirkung der Wirkung der salzbildenden Komponenten vorausgeht, nach abnehmenden Werten in die Reihe

$$d_1 > d_2 > d_3 \dots > d_{12} \quad (1)$$

Dann wird durch Bildung der Produkte  $d \times e$  kein Wechsel in der Reihenfolge eintreten, vielmehr auch die Reihe

$$d_1 e_1 > d_2 e_2 > d_3 e_3 \dots > d_{12} e_{12} \quad (2)$$

bestehen, wenn

$$e_1 > \frac{d_2 e_2}{d_1} \text{ oder } e_1 < \frac{d_1 e_1}{d_2}, e_2 > \frac{d_3 e_3}{d_2} \text{ oder } e_2 < \frac{d_2 e_2}{d_3} \text{ usw.} \quad (3)$$

Die Konstanten der elektrolytischen Dissoziation der untersuchten primären, sekundären und tertiären Methyl-, Äthyl- und Propylamine zeigen, wenn man vom Trimethylamin absieht, nur geringe Unterschiede und bewegen sich zwischen  $34 \times 10^{-5}$  und  $102 \times 10^{-5}$ . Sie halten sich damit innerhalb der Begrenzungen von  $e$  in der vorstehenden Rangordnung (3). Auch die auffallend niedrige Konstante des Trimethylamins ( $5.45 \times 10^{-5}$ ) genügt noch den Beziehungen von  $e$ . Die Aktivitäten dieser Amine ordnen sich demgemäß in der gleichen Reihenfolge wie die Dielektrizitätskonstanten. Anders liegen die Dinge, wie die Versuche zeigen (siehe die Tafel), bei Ammoniak und Pyridin. Ammoniak hat (als Ammoniumhydroxyd in Wasser) die Dissoziationskonstante  $1.79 \times 10^{-5}$ , besitzt also eine erheblich geringere Wasserstoff-Ionen-Affinität als die angeführten Amine. Der Unterschied erscheint zwar im Vergleich mit Trimethylamin nicht allzugroß, entspricht aber offensichtlich den Beziehungen von  $e$  in der Rangordnung (3) nicht mehr. Während nämlich Ammoniak in der Reihe der Dielektrizitätskonstanten die erste Stelle behauptet, ist es in den Aktivitätenreihen  $A_{BA}$  I und  $A_{BA}$  II an zweite Stelle gerückt. Viel größer ist die Störung der Reihenfolge bei dem sehr schwach basischen Pyridin mit der kleinen Dissoziationskonstanten  $2.3 \times 10^{-9}$ . Von der zweiten Stelle in der Reihe der Dielektrizitätskonstanten ist es infolge seiner geringen Wasserstoff-Ionen-Affinität in den Reihen der Aktivitäten an achte Stelle gerückt. Es tritt also, wenn die Beziehung von  $e$  in der Rangordnung (3) infolge Herausspringens einer Dissoziationskonstanten aus den übrigen Werten nicht besteht, ein dem Sprung der Konstanten entsprechender Wechsel in der Reihenfolge der Aktivitäten ein.

Diese Untersuchung ist zur Beantwortung der für die vorangehende Mitteilung wichtigen Frage unternommen worden, ob die Ammoniumsalze der Oxyanthrachinone in ihren gelben Vertretern homöopolar, in ihren violetten bzw. roten Vertretern heteropolar seien. Die Antwort kann nicht mehr zweifelhaft sein. Die Aktivitäten der sowohl gelbe als auch violette bzw. rote Salze bildenden primären, sekundären und tertiären Methyl-, Äthyl- und Propylamine, zwischen deren Wasserstoff-Ionen-Affinitäten verhältnismäßig geringe Unterschiede bestehen, ordnen sich in der gleichen Reihenfolge wie ihre Dielektrizitätskonstanten. Das fast nur violette Salze gebende Ammoniak



und das nur gelbe bis orangefarbene Salze gebende Pyridin, die die größten Dielektrizitätskonstanten, aber die kleinsten Wasserstoff-Ionen-Affinitäten aufweisen, müßten, wenn die Dielektrizitätskonstanten allein für das Zustandekommen der Aktivitäten maßgebend wären, in der Aktivitätenreihe an erster, wenn die Wasserstoff-Ionen-Affinitäten allein maßgebend wären, in der Aktivitätenreihe an letzter Stelle stehen. In Wirklichkeit steht Ammoniak hinter dem die Spitze haltenden Methylamin an zweiter, Pyridin neben dem stärksten Basenanhydrid, dem Dipropylamin, an achter Stelle. Die Dielektrizitätskonstanten sind also in allen Fällen von maßgeblichem Einfluß auf das Zustandekommen der Aktivitäten der Basenanhydride. Da die Aktivitäten als Summen der in den Formeln der Salze auftretenden Molekülzahlen des betr. Basenanhydrids aus der Zusammensetzung der Salze hervorgehen, muß auch die Zusammensetzung der Salze durch die Dielektrizitätskonstanten maßgeblich beeinflußt sein. Hieraus und aus dem Umstand, daß die Aktivitäten  $A_{BA\ I}$ , die den Salzen von 7 verschiedenen Oxyanthrachinonen entsprechen, und die Aktivitäten  $A_{BA\ II}$ , die den Salzen von 13 verschiedenen Oxyanthrachinonen entsprechen, den gleichen Gang haben, muß geschlossen werden, daß die Salze ohne Ausnahme heteropolar sind. Wären von verschiedenfarbigen Salzen ein und desselben Basenanhydrids die einen, z. B. die gelben Salze, homöopolar, die anderen, z. B. die violetten Salze, heteropolar, dann würde die Übereinstimmung im Gange der Aktivitäten  $A_{BA\ I}$  und  $A_{BA\ II}$  kaum zu verstehen sein. Ein Gleiches würde gelten, soweit die Aktivitäten  $A_{BA\ I}$  und  $A_{BA\ II}$  den gleichen Gang haben wie die Dielektrizitätskonstanten der Basenanhydride. Die Salze sind daher ausnahmslos als heteropolar zu betrachten, und zwar sowohl im festen Zustand als auch in den mit ihnen gesättigten Lösungen, wie viel mehr also in den verdünnten Lösungen. Ob in den Lösungen daneben homöopolare (Pseudo-)Salze im Dissoziationsgleichgewicht vorhanden sind, wissen wir nicht.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß die Untersuchung von Ammoniumsalzen anderer schwacher Säuren bei Verwendung der basischen Komponenten als Lösungsmittel zu der gleichen Rangordnung der Aktivitäten der Basenanhydride führen wird wie die Untersuchung der Ammoniumsalze der Oxyanthrachinone, die allerdings durch die große Zahl ihrer zur Auswahl stehenden mehrbasischen Vertreter besonders günstige Versuchsobjekte dargeboten haben. Es liegt aber weiterhin kein Grund vor, anzunehmen, daß die Auffindung von Zusammenhängen der Aktivitäten von Basenanhydriden mit ihren Dielektrizitätskonstanten und Dissoziationskonstanten auf schwache mehrbasische Säuren beschränkt sei. Starke mehrbasische Säuren werden allerdings weniger geeignete Versuchsobjekte darstellen, weil mit zunehmender Stärke die für die Erzielung größerer Divergenzen der Aktivitäten wichtigen Nullwerte (Ausscheidung von Säure an Stelle von Salz) und Einerwerte (Ausscheidung primärer Salze) verschwinden oder sich durch bevorzugte Bildung der höherwertigen Salze stark vermindern werden.

Wir können nun den Aktivitätensatz folgendermaßen fassen, wobei unter Aktivitäten wieder die nach Basenanhydriden (senkrechte Summierung in der Tafel) gebildeten Summen der Anionenwertigkeiten der durch Lösen der Säuren in den Basenanhydriden erhaltenen Salze verstanden sind, und  $d_1, d_2, d_3 \dots$  wieder die nach abnehmenden Werten geordneten Faktoren der lösenden

Komponenten,  $e_1, e_2, e_3 \dots$  die Faktoren der salzbildenden Komponenten darstellen, mit denen die Basenanhydride am Zustandekommen der Aktivitäten beteiligt sind. Die Aktivitäten der Basenanhydride gegenüber Säuren ordnen sich in der Reihenfolge der Dielektrizitätskonstanten der Basenanhydride, soweit die Konstanten der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der entsprechenden Ammoniumhydroxyde nicht einen von den Dielektrizitätskonstanten über gewisse Grenzen hinaus, insbesondere sprunghaft abweichenden Gang haben oder, mit anderen Worten, soweit in den Produkten  $d_1e_1, d_2e_2, d_3e_3 \dots$  die Beziehungen bestehen:

$$e_1 > \frac{d_1e_2}{d_1} \text{ oder } e_2 < \frac{d_1e_1}{d_1}, e_2 > \frac{d_2e_3}{d_2} \text{ oder } e_3 < \frac{d_2e_2}{d_2} \text{ usw.}$$

Andernfalls tritt eine der Abweichung oder dem Sprung der Dissoziationskonstanten entsprechende Abweichung in der Reihenfolge der Aktivitäten von der Reihenfolge der Dielektrizitätskonstanten ein.

Wenn man die Anionenwertigkeiten der Tafel nach Oxyanthrachinonen (in der Waagerechten) addiert, erhält man Summenwerte, die als Aktivitäten der Oxyanthrachinone ( $A_{OA}$ ) gegenüber den Basenanhydriden bezeichnet werden können. Es ist klar, daß für die Bestimmung der Rangordnung dieser Aktivitäten die Dielektrizitätskonstanten und Dissoziationskonstanten der Basenanhydride ausschneiden, weil sie an allen diesen Aktivitäten mit den gleichen Faktoren beteiligt sind. Es ist weiterhin klar, daß die Dielektrizitätskonstanten der Oxyanthrachinone praktisch keine Rolle spielen können, weil die Oxyanthrachinone nur als gelöste Stoffe und nicht zugleich als Lösungsmittel auftreten. Die Rangordnung ihrer Aktivitäten ist daher nur von ihrer Stärke abhängig, weist also die gleiche Reihenfolge auf wie die von F. Hüttig<sup>7)</sup> bestimmten Konstanten ihrer elektrolytischen Dissoziation (Spalten  $A_{OA}$  und  $k_{OA}$  der Tafel). Im Übrigen ist diese Aktivitätenskala für unsere Untersuchung ohne Bedeutung.

Will man die Ergebnisse der Untersuchung kurz zusammenfassen, dann kann man etwa folgendes sagen. Bei der Bildung von Ammoniumsalzen in ihren basischen Komponenten als Lösungsmitteln wird die Zusammensetzung der Salze in erster Linie durch die Dielektrizitätskonstanten der basischen Komponenten bestimmt in dem Sinne, daß diese mit ihrem Anwachsen die Entstehung von Salzen mit höherwertigen Anionen begünstigen und bei starkem Absinken keine Salze mehr entstehen lassen. Durch die Wasserstoff-Ionen-Affinitäten der basischen Komponente wird die Wirkung der Dielektrizitätskonstanten verstärkt in einem Verhältnis, das den überwiegenden Einfluß der Dielektrizitätskonstanten deutlich erkennen läßt.

## 2) Über die Bildung von Metall-Komplexsalzen mit Ammoniak und Aminen.

Durch die vorangehenden Betrachtungen findet eine wenig bekannte und ihren Ursachen nach unbekannte Erscheinung eine einfache Erklärung.

Nach einer brieflichen Mitteilung von Hrn. P. Pfeiffer ist es eine allgemeine, schon von A. Werner bei den Kobaltianen, von P. Pfeiffer auch an den Kupfer- und Nickelverbindungen festgestellte (nicht veröffentlichte Beobachtung), später auch von J. Meisenheimer<sup>13)</sup> an Kobaltsalzen beobachtete Erscheinung, daß die Additionsfähigkeit der Stickstoffbasen-anhydride mit zunehmender Zahl der an Stickstoff gebundenen Alkylreste abnimmt, so daß die Trialkylamine und Dialkylaniline fast kein Anlagerungsvermögen mehr besitzen. Die Annahme, daß der Stickstoff durch die Bindung von Kohlenwasserstoffresten in seiner Affinität so stark beansprucht und dadurch in seiner Nebenvaleanzkraft für die Bildung von komplexen Metallkationen geschwächt werde, würde, wenigstens für die Alkylamine, im Widerspruch stehen zu der Erfahrung, daß die Wasserstoff-Ionen-Affinität des Stickstoffs im Ammoniak durch den Eintritt von Alkylresten nicht geschwächt, sondern gestärkt wird. Denn die Alkylamine sind, wie aus den Konstanten der scheinbaren elektrolytischen Dissoziation der Ammoniumhydroxyde hervorgeht, stärker basisch als Ammoniak. Die Ursache der Abnahme der Anlagerungsfähigkeit des Stickstoffs in den (wasserfreien) Basen-anhydriden an Metallsalze mit zunehmender Zahl der Alkyle ist vielmehr, wie im Fall der Oxyanthrachinone, im Absinken der Dielektrizitätskonstanten zu suchen. Die genannten Metallsalze sind in wasserfreiem, flüssigem Ammoniak mit der hohen Dielektrizitätskonstanten  $\sim 16$  ( $20^\circ$ ) weitgehend ionisiert und werden daher in diesem Medium leicht Ammoniakate bilden. In Dialkylaminen mit schon recht kleinen Konstanten von  $\sim 3$ — $5$  sind sie sehr wenig, in Trialkylaminen mit den sehr kleinen Konstanten von  $\sim 2$ — $3$  (siehe die Tafel) fast nicht mehr ionisiert, bilden daher mit diesen auch keine komplexen Kationen mehr. Ähnliches gilt für die aromatischen Amine. Von Anilin mit der relativ hohen Dielektrizitätskonstanten  $DE = 7.14$  ( $14^\circ$  und  $\lambda = 73$ ) sind zahlreiche Schwermetallkomplexsalze bekannt. Dimethylanilin mit der relativ niedrigen Konstanten  $4.48$  bei  $20^\circ$  und  $\lambda \infty$ <sup>14)</sup> ist zur Bildung solcher Salze nicht befähigt. Nach Br. Lachowicz und Fr. Bandrowski<sup>15)</sup> bildet Kupfersulfat, worauf mich Hr. R. Wizinger<sup>16)</sup> aufmerksam gemacht hat, mit Anilin und Monomethylanilin ( $DE = 6.0$  bei  $20^\circ$  und  $\lambda \infty$ )<sup>14)</sup>, nicht aber mit Dimethylanilin schwer lösliche Niederschläge. Besonders beachtenswert ist, daß von Pyridin trotz seiner Natur als tertiärem, sehr schwach basischem Amin ( $k = 2.3 \times 10^{-9}$ ) infolge der hohen Dielektrizitätskonstanten ( $DE = 12.4$  bei  $21^\circ$  und  $\lambda = 84$ ) überaus zahlreiche Schwermetall-Komplexsalze mit den verschiedensten Schwermetallen bekannt sind<sup>17)</sup>.

<sup>13)</sup> A. 488, 241 [1924].

<sup>14)</sup> P. Walden, Ztschr. physik. Chem. 70, 569 [1909]; vergl. H. Schlundt, Journ. physic. Chemistry 5, 503 [1901].

<sup>15)</sup> Monatsh. Chem. 9, 516 [1888].

<sup>16)</sup> Vergl. R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933, S. 75.

<sup>17)</sup> Siehe z. B. A. Werner u. P. Pfeiffer, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorgan. Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1923, S. 157—219.