

340. Fritz Ephraim: Ueber Regelmässigkeiten in der  
Zusammensetzung der Halogendoppelsalze.

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Juni 1903.)

Gegen die Gültigkeit der von mir<sup>1)</sup> kürzlich aufgestellten Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze hat Hr. H. Grossmann<sup>2)</sup> im letzten Hefte dieser Zeitschrift einige Einwände erhoben, welche ich nicht als stichhaltig anerkennen kann.

1. In erster Reihe vermisst Hr. Grossmann in meinen Betrachtungen die Berücksichtigung des Molekularvolumens der Componenten, speciell bei den Ammoniumsalzen. Eine Bezugnahme auf das Molekularvolumen des Ammoniums wäre jedoch geradezu fehlerhaft, da überhaupt nicht das Volumen des ganzen Ammoniummoleküls für die sterische Behinderung in Betracht kommt, sondern nur dasjenige des Stickstoffs und eines unbekanntes Theiles der an diesem Stickstoffatom sitzenden Wasserstoffatome. Ich kann hier zu meiner Vertheidigung einige Worte anführen, mit welchen Victor Meyer in seinen berühmten Arbeiten über den sterischen Einfluss der Orthosubstituenten auf die Esterificirbarkeit von Säuren eine Berücksichtigung des zahlenmässig ausgerechneten Molekularvolumens der Substituenten ablehnt. Er schreibt<sup>3)</sup>:

»Noch muss ich darauf hinweisen, dass die relativen Raumerfüllungen der Radicale und Gruppen hier direct der Grösse ihrer Atomgewichte entnommen sind, abweichend von der Methode, dieselben aus dem beobachteten, specifischen Volumen der Verbindung abzuleiten. Eine weitgehende Uebereinstimmung zwischen der einen und der anderen Betrachtungsweise ist nicht zu erwarten. Denn . . . . . [es] bleibt zu erwägen, dass bei der Berechnung der Raumerfüllung der Radicale aus dem specifischen Volumen sich die gesammte Raumerfüllung derselben ergibt; im vorliegenden Falle aber kommt es auf diese garnicht an, sondern nur auf die Raumerfüllung der dem Benzolkern nahe stehenden Atome. So erscheint es z. B. sehr wohl möglich, dass Methyl und seine normalen Homologen ganz den gleichen Wirkungswerth haben, da doch vor allem nur das erste, direct an den Benzolkern gebundene Kohlenstoffatom in Betracht kommt, weniger oder garnicht aber die anderen, welche räumlich weit von der Carboxylgruppe entfernt sind und daher vermuthlich einen erschwerenden Einfluss auf die Esterbildung ebenso wenig ausüben werden, wie Substituenten, welche sich in *m*- oder *p*-Stellung befinden.«

Nicht anders liegen die Verhältnisse im Fall der Halogendoppelsalze. Der Einfluss des Volumens eines einzelnen Atoms, z. B. des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 1177 [1903].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1600 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 28, 1261 [1895].

Kaliums, lässt sich mit dem einer mehratomigen Gruppe wie des Ammoniums überhaupt nicht direct vergleichen, denn vom Ammonium befindet sich nur das Stickstoffatom in nächster Nähe des Centralkerns, in wie weit aber die Wasserstoffatome, welche an diesem Stickstoffatom sitzen, einen Einfluss auf die sterischen Verhältnisse des übrigen Complexes ausüben, lässt sich theoretisch, auch unter Berücksichtigung des Molekularvolumens, garnicht voraussehen. Praktisch aber ergiebt die Erfahrung, dass das Ammonium seiner Einwirkung nach ungefähr zwischen der des Natriums und des Kaliums die Mitte hält.

2. Ein anderer Einwand des Hrn. Grossmann besagt, dass sich die Cyandoppelverbindungen nicht in mein System einfügen. Dieser Einwurf erledigt sich von selbst dadurch, dass ich an keiner Stelle das Gegentheil behauptet habe. Ich habe die Cyanverbindungen mit Vorbedacht überhaupt nicht in Betracht gezogen. Denn mögen dieselben auch chemisch die grösste Aehnlichkeit mit den Halogendoppelsalzen zeigen, so müssen in ihnen insofern die physikalisch-sterischen Verhältnisse ganz andere sein, als das »Halogen« nicht aus einem, sondern aus mehreren Atomen besteht. Die an und für sich schon erhebliche Anzahl der Factoren, welche die Zusammensetzung der Salze regelt, wird daher um einen recht complicirten erhöht, welcher sehr wohl eine Abweichung von den bei reinen Halogendoppelsalzen geltenden Regelnässigkeiten zur Folge haben kann.

3. Dass der Gesamtwassergehalt der Doppelsalze mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls fällt, wie Hr. Grossmann mir unterschiebt, habe ich gleichfalls nicht behauptet, sondern nur, gestützt auf die Pfeiffer'sche<sup>1)</sup> Tabelle, wie dies bereits Werner in beschränkterem Umfange gethan hat<sup>2)</sup>, ausgesprochen, dass das an Metall gebundene Wasser sich mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls vermindert.

4. Dass vom Kobaltbromür ausschliesslich Caesiumverbindungen bekannt sind, erklärt sich sehr einfach dadurch, dass man bisher, meines Wissens nach, Verbindungen mit anderen Metallhalogeniden garnicht darzustellen versucht hat. Doppelrhodanide des Kobalts sind übrigens bekannt<sup>3)</sup>.

5. Nur ein einziger Einwand des Hrn. Grossmann bedarf einer ausführlicheren Besprechung. Es ist dies derjenige, dass eine Reihe von Caesiumverbindungen existirt, in welchen das Caesium eine die Alkalimetalle mit niederem Atomgewicht übersteigende Additionsfähig-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 191 [1902].

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 175.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, 1111 [1900], Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 280.

keit zeigt. Dieser Einwand wäre allerdings vom Standpunkt der Werner'schen Theorie der Halogendoppelsalze nicht zu widerlegen. Ich habe jedoch selbst auf eine ähnliche Unregelmässigkeit hingedeutet, und zwar in der zweiten Mittheilung<sup>1)</sup>, anlässlich der Besprechung des Ammoniumsalzes,  $\text{SbJ}_3 \cdot 4\text{NH}_4\text{J}$ . Dieselbe findet sich nicht nur bei Caesiumsalzen, sondern überhaupt vielfach bei Doppelverbindungen, in welchen die Anzahl der positiven Metallhalogenide die Anzahl der am negativen Metall sitzenden Halogenatome übersteigt. Alle sechs, von Grossmann als Ausnahmen angeführten Caesiumverbindungen gehören aber in diese Klasse.

So viele Vorzüge nun auch die Werner'sche Theorie vor der Remsen'schen besitzt, so ist die Letztere doch noch zum Verständniss einer ganzen Anzahl von Doppelsalzen unentbehrlich. Pfeiffer zählt 13 Ausnahmen auf, welche sich nach Werner's Anschauungen nicht, nach denen Remsen's jedoch leicht erklären lassen. Dass auch von den unbedingten Anhängern Werner's die Remsen'sche Theorie noch berücksichtigt werden muss, ergibt sich z. B. daraus, dass Pfeiffer auf eine Discussion der Fluorverbindungen vom Werner'schen Standpunkte aus von vorn herein verzichtet, wegen der »Eigenthümlichkeit der Alkalifluoride, in bimolekularer Form sich mit Metallfluoriden zu vereinigen«. Was bedeutet dies aber anders, als eine Anerkennung einer der Remsen'schen wenigstens ähnlichen Theorie?

Darum glaubte ich auch, keinen Anstand nehmen zu müssen, mir die Theorie Remsen's für diesen Fall nutzbar zu machen. Nach seiner Anschauung gehören nämlich Salze, wie z. B.  $\text{PbBr}_2 \cdot 2\text{KBr}$  und  $\text{PbBr}_2 \cdot \text{CsBr}$ , zwei ganz verschiedenen Typen an, indem der erstere Körper 2-werthiges, der letztere aber 3-werthiges Halogen enthält. Beide Salze repräsentiren mit Alkalibromid gesättigte Formen, das Caesiumdoppelsalz würde also hier keine Ausnahmestellung einnehmen. —

Die ersten vier Einwände Grossmann's sind also unter keinen Umständen anzuerkennen. Den Letzten habe ich bereits selbst erhoben; jedoch auch dieser kann nicht dazu dienen, die entwickelten Ansichten von dem sterischen Einfluss der Componenten auf die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze vorläufig als irrig erscheinen zu lassen.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

<sup>1)</sup> S. 1815; referirt in der Sitzung vom 25. Mai.