Ueber die zusammengesetzten Metallbasen;

von

N. Kurnakow.

Zweite Abhandlung.¹⁾

Das in den vorhergehenden Capiteln²⁾ ausgeführte Studium der Metallbasen der Thiamide zeigt, dass an der Bildung des zusammengesetzten Salzes Metallatom und Säurerest gleichzeitig theilnehmen. Andererseits zwingt die ungewöhnliche Beständigkeit der Thiamidsalze von höherem Typus, in diesen Körpern eine nur durch Schwefel vermittelte Bindung jedes Thiamids mit dem Metallatom anzunehmen.

Weiterhin erkennen wir, dass bei Untersuchung der Isomerieerscheinungen unter den Metallammoniakderivaten sich die analoge Annahme machen lässt. Hieraus ist zu schliessen, dass die Structur solcher Salze, wie $\text{PtCl}_2 \cdot 4 \text{CSN}_2\text{H}_4$, $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2)_4$ durch dieselben Schemata ausgedrückt werden kann, welche die gegenseitigen Beziehungen der constituirenden Theile in den Verbindungen der Metallsalze mit Ammoniak, Wasser und anderen Körpern ausdrücken. Dem vergleichenden Studium dieser Frage ist nun der folgende dritte Theil vorliegender Arbeit gewidmet.

Kapitel III. Anschauungen über die Natur der zusammengesetzten Salze.

Im weiten Gebiet der bestimmten chemischen Verbindungen, deren Bildung mit den heute herrschenden Vorstellungen über die Valenz der Elemente nicht in Einklang zu bringen ist, sind hauptsächlich zwei besondere Klassen von Körpern zu unterscheiden, die durch zahlreiche Uebergänge unter einander verbunden sind. Zur ersten dieser Klassen sind die Derivate der sogenannten „zusammengesetzten Basen“,

¹⁾ Bei der Redaction eingegangen am 10. October 1894.

²⁾ Dies. Journ. [2] 50, 481 u. 51, 234; Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 25, 565.

zur anderen die Verbindungen der zusammengesetzten Säuren zu rechnen.

Die Salze der zusammengesetzten Basen entstehen durch directe oder indirecte Vereinigung der Metallsalze (MX_m) mit verschiedenen Körpern (A) und haben eine Zusammensetzung, ausgedrückt durch die allgemeine Formel:

Unter der Zahl der Körper A sind vor allem das Ammoniak und seine Derivate zu nennen, sodann die Metalloxyde, Phosphine und andere Verbindungen mit vorwaltend basischem Charakter. Vergleichende Untersuchungen thun dar, dass hierher auch viele scheinbar neutrale Körper zu rechnen sind, wie beispielsweise Wasser, Alkohole, einfache Aether, Schwefelalkyle, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Kohlendioxyd, einige Ketone und Chinone¹⁾, sowie andere Körper, deren basische Eigenschaften nicht klar ausgeprägt erscheinen.

Der Einschluss der salzartigen Verbindungen mit Wasser oder Hydraten erweitert den Begriff der zusammengesetzten Basen bedeutend und verleiht dem Studium der Verbindungen dieser Klasse ein ganz besonderes Interesse. Die Metallammoniaksalze und Hydrate stehen auf der Grenze der gewöhnlichen, sich dem Gesetz der multiplen Proportionen unterordnenden Verbindungen und dem unübersehbaren Gebiet der Lösungen, Schmelzen und ähnlichen Körper, welche die allgemeine Bezeichnung unbestimmter Verbindungen tragen.

Die immerwährende Wiederkehr gewisser Typen, vereint mit der grossen Beständigkeit einiger Derivate genannter Klasse erinnert an die sogenannten Atomverbindungen. Andererseits nähern sich die Salze der zusammengesetzten Basen ihren Eigenschaften und Reactionen nach in vielen Fällen so sehr den Lösungen, dass ihre Unterscheidung, besonders bei flüssigen Systemen, überaus schwierig, ja fast unmöglich wird. Als anschauliches Beispiel solchen Zusammentreffens der Eigenschaften können die Körper²⁾ dienen, die sich bei der Absorption

¹⁾ Fr. Japp a. Turner, Proceed. of the chem. Soc. 1889, Sitzungsber. vom 5. December. (Verbind. der Phenanthren- u. Naphtochinone mit den Chloriden von Zink und Quecksilber.)

²⁾ Siehe D. Mendelejew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 22, 510.

von Ammoniak durch salpetersaures Ammon (Divers und Raoult) und Bromammonium bilden und in letzter Zeit von W. Kurilow¹⁾ genauer untersucht worden sind. Unter der Zahl der allgemeinen Reactionen muss eine erwähnt werden, die recht charakteristisch erscheint. So verändert beispielsweise das Eintreten der Elemente des Wassers und Ammoniaks in das Mol. des Hydrates oder Metallammoniaksalzes nicht die basischen Fähigkeiten des Metalles, sich mit den Haloiden oder anderen Säuregruppen zu vereinigen. Wie bekannt, beobachten wir dieselbe unterschiedliche Eigenschaft in den Lösungen der Metallsalze.

Die Derivate der zusammengesetzten Säuren entstehen durch Vereinigung verschiedener Säuren und ihrer Salze unter einander. Die sogenannten Doppelsalze sind nach denselben Typen gebaut, welche der Klasse der zusammengesetzten Basen eigen sind, und mit den Derivaten letzterer durch eine ganze Reihe dazwischen liegender Körper verbunden. Die Schlacken, Gläser, isomorphen Gemenge und ähnliche unbestimmte Verbindungen erscheinen für die Salze zusammengesetzter Säuren als den Lösungen vollkommen analoge Körper.

Ueberhaupt liegen die Verbindungen der beiden genannten Klassen einander so nahe, dass wir es bei der Beurtheilung ihrer Constitution mit den gleichen Fragen zu thun haben, deren Lösung als tägliches Erforderniss der zeitgemässen chemischen Wissenschaft erscheint. Die bedeutenden im Laufe des letzten Jahrzehnts auf dem Gebiete der Lösungen erzielten Erfolge dienten gleichfalls dazu, das Interesse für das Studium der Hydrate und zusammengesetzten Salze zu wecken, die lange Zeit hindurch in eine besondere Klasse sogenannter Molekularverbindungen eingereiht worden waren. Heute jedoch ist es als unbedingt erwiesen zu erachten, dass die Scheidung in Atom- und Molekularverbindungen weder theoretische noch factische Grundlagen besitzt, sondern nur von unserer mangelhaften Bekanntschaft mit den höheren Typen chemischer Verbindungen zeugt.

Schon die Resultate der Arbeiten der letzten Jahre berechtigen uns zu der Annahme, dass die nähere Bekanntschaft

¹⁾ W. Kurilow, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 25, 170.

mit den zusammengesetzten Salzen unsere Vorstellungen über die Fähigkeit der einfachen Körper für beiderseitige Vereinigung bedeutend verändern und zugleich erweitern wird.

Die verhältnissmässige Einfachheit der Zusammensetzung und die Zugänglichkeit der Verbindungen, die durch solche Körper, wie Ammoniak und Wasser, gebildet werden, erscheinen als Ursache dafür, dass gegenwärtig die Derivate der zusammengesetzten Basen weit eingehender untersucht sind, als die den zusammengesetzten Säuren entsprechenden Verbindungen. Unter den Körpern der ersteren Klasse ihrerseits sind als die am meisten typischen Vertreter die Metallammoniaksalze anzusehen, deren eigenartiges Verhalten schon seit dem Anfange unseres Jahrhunderts die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich lenkte. Zur Erklärung der Beständigkeit, der Constanz der Typen, der Isomerieerscheinungen und anderer Eigenthümlichkeiten dieser Körper besitzen wir eine ganze Reihe theoretischer Vorstellungen, die gegenwärtig das schätzbarste Material zur Beurtheilung der Natur der zusammengesetzten Salze überhaupt bilden.

Unter Benutzung dieses Materials will ich in vorliegender Abhandlung eine kritische Uebersicht der zeitgemässen Anschauungen über die Constitution der zusammengesetzten Metallbasen bieten.

Vor dem Eingehen auf den dargelegten Gegenstand jedoch dürfte es nicht unzweckmässig sein, sich mit einigen allgemeinen Eigenschaften der Verbindungen der zu untersuchenden Klasse bekannt zu machen. Dabei sind folgende Hauptmerkmale im Auge zu behalten:

1. Zusammensetzung und Beständigkeit der Metallammoniakverbindungen.
2. Veränderung in den chemischen Functionen des Metalls und der mit demselben verbundenen Säuregruppen bei der Vereinigung des Metallsalzes mit Ammoniak (oder Wasser).
3. Beziehungen zwischen den Hydraten und Metallammoniaksalzen.

1. Die Fähigkeit zur Vereinigung mit Ammoniak erscheint als allgemeine Eigenschaft der Metallsalze, obgleich die Mengen des addirten Ammoniaks und die Beständigkeit der entstehenden

Produkte recht wechselnd sind. In den gegenwärtig bekannten Haloïdsalzen von der allgemeinen Formel:

kann der absolute Werth des Coëfficienten n von 1 bis 8 (auf 1 At. Metall) schwanken. Der grösste Werth $n = 8$ wird beobachtet in den Verbindungen:

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Ammoniak nicht nur auf Kosten des Metalls, sondern auch durch Vermittelung der Haloïde und anderer Säuregruppen in der Verbindung zurückgehalten wird. Wenn wir die Anzahl der auf 1 Atom Haloïd oder eine einwerthige Säuregruppe in den Metallammoniakverbindungen der höheren Typen entfallenden Ammoniakpartikeln berechnen, so gelangen wir zu folgendem Resultat: Die geringste Anzahl Ammoniakmoleküle (1—2) lässt sich in den beständigsten Salzen der Metalle der 6—8ten Gruppe des period. Systems (Chrom, Platin, Kobalt, Iridium) beobachten; die weniger beständigen Verbindungen der Metalle der ersten Gruppe enthalten die grösste Anzahl — bis zu 5 Mol. NH_3 (oder Amin), wie aus folgendem Vergleich erhellt:

Zu den Verbindungen der letzteren Gruppe gehören auch die bemerkenswerthen Körper:

die von Troost⁵) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlor-, Brom- und Jodammonium erhalten wurden. Diese Salze enthalten bis zu 6 Mol. Ammoniak auf 1 Atom Haloïd, die maximale, durch den Versuch gefundene Menge. Ihrem

¹) Rose, Pogg. Ann. 20, 154.

²) Joannis, Compt. rend. 112, 337. (Die Verbindungen $BaCl_2 \cdot 8 NH_3$, $NaCl \cdot 5 NH_3$).

³) Rammelsberg, Pogg. Ann. 48, 169; Gmelin-Kraut's Handb. der Chem. 3, 139.

⁴) Lachowicz, Monatsh. f. Chem., 1889, S. 843.

⁵) Troost, Compt. rend. 88, 1578; 92, 715.

Verhalten nach stehen Troost's Körper schon den entsprechenden flüssigen Systemen oder Lösungen nahe.

Es ist ziemlich wahrscheinlich, dass bei Anwendung niedriger Temperatur und hohen Druckes auch für die Elemente der 6—8ten Gruppe des periodischen Systems an NH_3 reichere Verbindungen zu erhalten sind. Die Existenz der Verbindungen mit sogenanntem Krystallisationswasser und -Alkohol:

rechtfertigt diese Voraussetzung durchaus und zeigt, dass in genannten Salzen die Fähigkeit, weiterhin Verbindungen einzugehen, noch lange nicht erschöpft ist.

Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach zeigen oben erwähnte Gruppen zwei Grenzen, zwischen denen alle übrigen Metallammoniakverbindungen liegen. Die Beständigkeit der letzteren erscheint ziemlich wechselnd und ändert sich in Abhängigkeit von ihrer Bildungswärme.

Die Untersuchungen Isambert's⁷⁾ haben gezeigt, dass mit der Zunahme der bei der Vereinigung der Haloïdsalze mit Ammoniak frei werdenden Wärme die Dissociationsspannung abnimmt, oder mit anderen Worten, die Temperatur, für welche die Dissociationsspannung einen bestimmten Werth, beispielsweise 760 Mm., erlangt, steigt. In der folgenden Tabelle sind die Daten für analog geordnete Verbindungen angegeben:

¹⁾ Claus, Bull. de l'Acad. des sciences de St. Pétersb. 1, 122; 4, 455.

²⁾ Siehe weiter unten „Die Verbindungen des Xanthogenamids“.

³⁾ Hedin, Om pyridinens platinbasen. Akademick Afhandling, Lund 1886, S. 30.

⁴⁾ Hedin, a. a. O. S. 32.

⁵⁾ Jørgensen, dies. Journ. [2] 30, 1.

⁶⁾ Jørgensen, das. 39, 8.

⁷⁾ Isambert, Compt. rend. 91, 768; Ann. scientif. de l'Ecole normale, 1868.

Tabelle I.

	Pro Mol. addirten NH_3 frei werdende Wärme	Temp. entspr. der Dissociationsspannung 760 Mm.
$\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$	31,35 Cal.	zersetzt sich üb. 210° unter Austritt v. HCl
$\text{PdJ}_2 + 2\text{NH}_3$	17,0 „	235°
$\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3$	14,0 „	180° (ca.)
$\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$	15,56 „	210°
$\text{PdJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$	12,88 „	110°
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 + 2\text{NH}_3$	11,9 „	84°

Der beständigsten Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, die durch Säuren nicht zerlegbar ist, entspricht die geringste Dissociationsspannung und die grösste Bildungswärme (31,35 cal.), die sogar die bei der Vereinigung von HCl mit NH_3 frei werdende Wärme (21,25 cal.) übersteigt. Die Palladiumsalze bilden den Uebergang zur Gruppe der Verbindungen, welche durch bedeutend geringere Beständigkeit ausgezeichnet sind. $\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{PdJ}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ werden durch Säuren leicht zersetzt, während die Verbindungen von niedrigerem Typus $\text{PdX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ nur mit grosser Mühe ihrer Einwirkung unterliegen. Aus diesen Daten schliesst Isambert ganz richtig, dass unter den Metallammoniaksalzen verschiedener Beständigkeit in Bezug auf ihr Verhalten gegen Säuren kein wesentlicher Unterschied besteht. Dieser Schluss wird durch vergleichende Untersuchung der übrigen Eigenschaften genannter Körper durchaus bestätigt.¹⁾

¹⁾ Laurie zeigte, dass die Menge der bei der Bildung der Haloïdsalze frei werdenden Wärme einer periodischen Abhängigkeit unterliegt. (Phil. Mag. [5] 15, 42). Hieraus geht hervor, dass auch die Fähigkeit zur Bildung von Metallammoniaksalzen in Abhängigkeit von der Stellung des Metalls im periodischen System stehen muss. Wenden wir unsere Aufmerksamkeit den grossen Perioden des natürlichen Systems der Elemente zu, so sehen wir in der That, dass die am meisten charakteristischen Ammoniakverbindungen mit Elementen der ungeraden Reihen gebildet werden, wobei die Beständigkeit der Vereinigungsprodukte je nach Maassgabe der Annäherung zur Mitte der Periode, in der sich die Metalle der 5. Gruppe befinden, zunimmt.

Bei der Untersuchung des Verhaltens der organischen Amine zu den verschiedenen Salzen fand Lachowicz¹⁾, dass die Verbindungsfähigkeit mit der Bildungswärme der Metallsalze zusammenhängt. Er formulirt seine Schlüsse folgendermaassen:

1. Für die Salze verschiedener Metalle mit einer und derselben Säure erweist sich die Fähigkeit zur Vereinigung mit Basen um so grösser, je geringer die bei der Bildung des Salzes frei werdende Wärme ist.

2. Für die Salze eines und desselben Metalls mit verschiedenen Säuren wächst die Fähigkeit zur Vereinigung mit der Bildungswärme des Salzes.

In der That, ordnen wir die wasserfreien Haloidsalze den Angaben Thomsen's gemäss je nach der Abnahme der Bildungswärme, gerechnet für die gleiche Menge Haloid, so erhalten wir folgende Reihe:

Tabelle II.

	Salze		
	Chloride	Bromide	Jodide
K_2X_2	211,22 cal.	190,62 cal.	160,26 cal.
Na_2X_2	195,38 "	171,54 "	138,16 "
BaX_2	194,25 "	169,46 "	—
CaX_2	170,23 "	141,25 "	135,3 "
ZnX_2	97,21 "	75,93 "	49,23 "
Ag_2X_2	58,76 "	45,40 "	27,60 "
CuX_2	51,63 "	32,58 "	—
PdX_2	<52,0 "	—	18,18 "
PtX_2	<42,0 "	<32,0 "	—
Au_2X_2	11,62 "	— 0,16 "	—11,04 "

¹⁾ Lachowicz, dies. Journ. [2] 39, 99. Wien. Mon. 1888, 510; 1889, 840. Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, dass die Lösungen der Amine in Aether oder Benzol der Einwirkung wässriger Lösungen der Metallsalze ausgesetzt wurden. Je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit der sich die Base aus ihrer Lösung ausziehen liess, wurden Schlüsse gezogen über die Fähigkeit des Metallsalzes zur Vereinigung mit den Aminen. Wie der Autor selbst zugesteht, führt eine solche Methode nicht zu richtigen Schlüssen. Von den Salzen des Zn, Pb, Cu, Hg und Ag, die von Lachowicz untersucht wurden, äussern die ersteren die geringste, letztere die grösste Fähigkeit zur Vereinigung mit den Aminen. Andererseits erwies sich die Fähigkeit der Chloride zur Vereinigung mit den Aminen grösser, als die der Nitrate.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Beständigkeit der Verbindungsprodukte der Salze mit Ammoniak nach dem Ende der Reihe hin gleichmässig wächst. Weiterhin bieten die oben in Tab. I aufgeführten Grössen der Dissociationsspannung für die von Isambert untersuchten Haloïdverbindungen $\text{MX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{MX}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ eine anschauliche Bestätigung der ersten Voraussetzung Lachowicz's. Je geringer also die bei der Bildung des Salzes ausgelöste Energie ist, um so mehr erweist sich letzteres fähig, bei der weiteren Vereinigung mit Ammoniak Wärme zu entbinden; demgemäss wächst auch die Beständigkeit der resultirenden zusammengesetzten Salze.

Was aber die zweite von Lachowicz ausgesprochene Annahme betrifft, so scheint die geringe Menge gegenwärtig vorhandener factischer Daten dieselbe nur für die beständigeren Metallammoniaksalze zu rechtfertigen.

Die Bildungswärme der Jodmetalle ist geringer als die der Bromide und Chloride (s. Tab. II); demgemäss ist die Beständigkeit der Verbindungen PtJ_2 und PdJ_2 mit Ammoniak und den Aminen geringer, als die der entsprechenden Chlorverbindungen. So giebt z. B. Isambert für die Palladiumverbindungen $\text{PdX}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ folgende Temperaturen an, als der Dissociationsspannung = 760 Mm. entsprechend:

Ebenso deutet die Bildung der Salze $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{NH}_2\text{R}$ (wo R der Kohlenwasserstoffrest) bei der Einwirkung von Jodkalium auf die Lösungen von $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{R}$ auf die verhältnissmässig geringe Beständigkeit der Jodtetraminverbindungen $\text{PtJ}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{R}$ im Vergleich mit den Chlorverbindungen.¹⁾

Die umgekehrte Reihenfolge der Beständigkeit lässt sich in der anderen, die Grenze bildenden Gruppe der Metallammoniaksalze beobachten. Ein Vergleich der Dissociationsspannung der Haloïdammoniumverbindungen $\text{NH}_4\text{X} \cdot n\text{NH}_3$, die von Troost untersucht wurden, liefert folgende Resultate:

Dissociationsspannung bei -27° :

¹⁾ Dieselbe Reaction geht bei der Einwirkung von KJ auf die Lösung der Tetrasulfidverbindungen $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{SR}$ (wo R das Alkyl) vor sich; hierbei fällt sofort die Verbindung $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{SR}$ aus (vergl. Blomstrand, dies. Journ. [2] 38, 501).

$\text{NH}_4\text{J} + \text{NH}_3$	10 Mm.	$\text{NH}_4\text{J} + 3\text{NH}_3$	130 Mm.
$\text{NH}_4\text{Br} + \text{NH}_3$	90 „	$\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NH}_3$	160 „
		$\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{NH}_3$	180 „
$\text{NH}_4\text{J} + 6\text{NH}_3$	ca. 470 Mm.		
$\text{NH}_4\text{Br} + 6\text{NH}_3$	„ 655 „		
$\text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{NH}_3$	„ 895 „		

Aus den Beobachtungen Isambert's finden wir (graphisch) folgende angenäherte, der Dissociationsspannung = 1000 Mm. entsprechende Temperaturen für die Verbindungen des Chlor- und Jodcalciums mit Ammoniak:

$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	gg. 37°
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	gg. 48°
$\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	gg. 168°

Die Grössen für die auf $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ entfallenden Dissociationsspannungen sind nicht unmittelbar bestimmt, müssen jedoch augenscheinlich zwischen den entsprechenden Grössen für $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ liegen. Es erweisen sich also für die Alkali- und Erdalkalimetalle die Jodverbindungen beständiger, als die Brom- und Chlorverbindungen.

Aehnliche Verhältnisse unter den Eigenschaften der Verbindungen, die zu den äussersten Gruppen der zusammengesetzten Salze gehören, sind nicht als zufällig anzusehen, da dasselbe sich bei Vergleichung der Beständigkeit der verschiedenen Salzhydrate wiederholt. Die Verschiedenheiten in den Eigenschaften stehen aller Wahrscheinlichkeit nach in Abhängigkeit von der Verschiedenheit des Aggregatzustandes, der dem Haloid eigen ist, welches mit einem Metall von stark basischem Charakter, wie K, Na oder von saurem Charakter, wie Pt, Cr verbunden ist.

2. Der Akt der Addition von Ammoniak ruft tiefgreifende Veränderungen in den Eigenschaften des Metallsalzes hervor. In der That, vergleichen wir die Glieder der fortlaufenden Reihe:

1	2	3	4	5
PtCl_2 ,	$\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$,	$\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$,	$\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$,	$\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$,

so beobachten wir eine fortlaufende Veränderung in der chemischen Beweglichkeit des Chlors. Aus dem wenig beweglichen, inaktiven, als welches das Chlor im PtCl_2 erscheint, wird es im Endgliede der Reihe $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, zum leicht beweglichen, indem es in den aktiven (dissociirten) Zustand übergeht, in

welchem es leicht in Wechselersetzung mit den Silbersalzen tritt. Das Chlor im $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ erinnert schon in vielen Eigenschaften an das Haloïd, wie es sich im KCl , NaCl und anderen Chloriden der Alkalimetalle findet.

Parallel hiermit ruft der beständige Zuwachs an Ammoniak eine charakteristische Veränderung in den Funktionen des Platins selbst hervor; PtCl_2 entspricht einem Metalloxyde mit gleichzeitig entwickeltem schwach saurem und basischem Charakter, während das $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, analog dem Aetzkali und Aetznatron, als Derivat einer ziemlich starken Base erscheint.

An den Uebergangsformen vom PtCl_2 bis zu $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ sind deutlich die fortschreitenden Wandlungen in den Funktionen von Metall und Haloïd zu verfolgen.

Das Platindichlorid vereinigt sich leicht mit 2 Mol. KCl ; der Körper $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ indessen ist fähig, nur 1 Mol. KCl zurückzuhalten, wobei sich das bekannte Doppelsalz

bildet. Dieses von Cossa¹⁾ erhaltene Salz entsteht aus $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ bei Vertretung der Elemente von KCl durch NH_3 . Nehmen wir an, dass beide im PtCl_2 enthaltenen Chloratome sich in gleicher Weise an der Bildung des Chlorplatinats $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ betheiligen, so müssen wir in der Verbindung von Cossa annehmen, dass unter dem Einflusse des Ammoniaks das eine der Chloratome die Fähigkeit, die Elemente der Alkalihaloïde zurückzuhalten, verliert. Dieselbe Veränderung in der Zusammensetzung der Doppelsalze lässt sich bei der Verbindung von PtCl_2 mit den Aminen, dem Kohlenoxyd und den Aethylenkohlenwasserstoffen beobachten; hierbei resultirt eine ganze Reihe von Körpern, die nach dem Typus des oben-erwähnten Cossa'schen Salzes gebaut sind:

Das M ist durch einwerthige alkalische Radicale vertreten.

¹⁾ Cossa, Ber. 23, 2503.

²⁾ Cossa, Ztschr. f. anorg. Chem. 2, 182.

³⁾ Mylius u. Förster, Ber. 24, 2424.

⁴⁾ Birnbaum, Ann. Chem. 145, 69.

Das dritte Glied der von uns betrachteten Reihe ist bekannt in Gestalt zweier isomerer Verbindungen von der Zusammensetzung:

des sog. Platosemidiamminchlorid und Platosamminchlorid. Diese Körper entsprechen bereits ziemlich starken Basen und gehen keine beständigen Verbindungen mit den Haloïdsalzen ein¹⁾, obgleich in ihnen noch die dem PtCl_2 zukommende Fähigkeit, schwefligsaure Doppelsalze zu bilden, erhalten ist.²⁾ Nach

¹⁾ Die rothe krystallinische Verbindung

erhalten von Grimm (Ann. Chem. 99, 25) beim Eindampfen der Lösungen von Platodiamminchlorid mit Chlorammonium, stellt aller Wahrscheinlichkeit nach Platindiamminchlorid dar:

welches durch spurenweise vorhandene Beimengungen roth gefärbt ist. Der Unterschied in den angeführten Formeln besteht nur in 2 At. H und kann nicht durch die chemische Analyse festgestellt werden. Die krystallinische Form und die Löslichkeit erscheinen bei beiden Körpern als die gleichen. Ausserdem schlägt salpetersaures Silber aus der Verbindung Grimm's ungefähr die Hälfte des Chlors nieder — wie bekannt, eine charakteristische Eigenschaft der Salze der Gros'schen Base $\text{PtX}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Andererseits bietet die Geschichte der Platinbasen viele Beispiele dafür, dass der Unterschied in der Farbe allein nicht als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal gelten kann.

Nichtstdestoweniger zeugt die unzweifelhafte Existenz des von Ritthausen (dies. Journ. 59, 368) erhaltenen Salzes $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ von der Fähigkeit der Verbindungen vom Typus $\text{MX}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, Haloïddoppelverbindungen zu bilden.

²⁾ Besonders bemerkenswerth sind die schwefligsauren Doppelsalze, die dem Platosemidiammin entsprechen (Cleve: On ammon. platinum bases, S. 50). Ein Vergleich zeigt, dass sie zu denselben Typen gehören, welche in den schwefligsauren Verbindungen des Platinoxyduls beobachtet werden. (S. Lang, Jahresber. 1861, 317; Birnbaum, Ann. Chem. 139, 164.) So haben beispielsweise die gegenwärtig bekannten Vertreter der höheren Typen folgende Zusammensetzung:

Hieraus ist ersichtlich, dass im Platosemidiamminsalz 2NH_3 das Mol. SO_3M_2 ersetzt haben, das äquivalent ist 2MX , wo X ein einbasischer Säurerest ist. Auf solche Weise lässt sich auch in diesen Körpern eine gleiche Aequivalenz in der Vertretung zwischen NH_3 und RX beobachten, wie früher bei dem Uebergange von den Haloïddoppelsalzen des Platins zu den entsprechenden Ammoniakverbindungen. Andererseits bieten die

den Beobachtungen von Werner und Miolati¹⁾ sind frisch bereitete Lösungen der isomeren Verbindung $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ fast nicht leitend. Eine unbedeutende Leitfähigkeit äussert sich erst beim Stehen der Lösung, wahrscheinlich bedingt durch einen Hydratationsprocess, d. h. durch Bildung von Salzen von höherem Typus.

Das weitere Hinzutreten von NH_3 zu $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ verstärkt den basischen Charakter des Platinammoniakcomplexes bedeutend. In dem von Cleve²⁾ erhaltenen Platomonodiamminchlorid:

erlangt das eine von den Chloratomen die Eigenschaften eines an ein stark alkalisches Metall gebundenen Haloids. In diesem Körper erscheint die Fähigkeit, Haloïddoppelsalze zu bilden, von neuem, jedoch bereits mit Chlormetallen sauren Charakters, wie z. B. mit PtCl_2 . Hierbei resultiren röthliche Krystalle:

deren Zusammensetzung ausdrückt, dass bei der Bildung des Doppelsalzes nur die Hälfte des im $\text{PtCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ enthaltenen Chlors theil hat.

Wie oben bemerkt, entspricht das letzte Glied der Reihe — $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ — einer ziemlich energischen Base und enthält beide Haloïdatome in leicht beweglichem Zustande. Im Einklange damit ist das Platodiamminchlorid in Lösung ein guter Leiter, und bildet mit PtCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 und anderen Chloriden der Schwermetalle ziemlich beständige und charakteristische Doppelsalze von der Zusammensetzung:

Analoge Veränderungen in den Eigenschaften treten auch bei der vergleichenden Untersuchung der grossen Gruppe der Ammoniakderivate von Kobalt, Chrom, Iridium und Rhodium auf, die folgender allgemeinen Reihe entsprechen:

schwefligsauren und unterschwefligsauren Platindoppelsalze einen anschaulichen Beleg für die Voraussetzung, dass in den einfachsten Typen der Chlorplatiniten und Chlorplatinate die Fähigkeit des Platins zu weiterer Vereinigung noch lange nicht erschöpft erscheint.

¹⁾ Werner u. Miolati, Z. phys. Chem. 12, 42.

²⁾ Cleve, On ammoniacal platinum bases S. 64.

³⁾ Magnus, Pogg. Ann. 14, 239 (1828); Buckton, Jahresber. f. Ch. 1852, S. 426.

Die ersten Glieder dieser Reihe — wasserfreie Salze — enthalten die Säurereste ausserordentlich fest gebunden und wenig disponirt zur Wechselersetzung. Die hierbei beobachteten Reactionen unterscheiden sich in Vielem von denen, die den genannten Salzen im gelösten Zustande eigen sind. Die Geneigtheit, beständige Doppelsalze zu bilden, erscheint ziemlich stark entwickelt, und lässt sich hierbei am häufigsten folgender Typus beobachten:

wo M ein einwerthiges Alkalimetall ist.

Körper von der Zusammensetzung $\text{MX}_3 \cdot \text{NH}_3$ sind noch nicht genau bekannt, Vertreter der Verbindung $\text{MX}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ jedoch sind als Doppelsalze erhalten worden:

Diese Verbindungen entsprechen den Salzen von Cossa $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{MCl}$ in der Platinreihe und gehen analog aus den Doppelsalzen vom Typus $\text{MX}_3 \cdot 3\text{XM}_3$ durch Eintritt von 2NH_3 für 2XM hervor.

Bei der Vertretung von 3XM durch Ammoniak resultiren Zwischenprodukte mit neutralem Charakter $\text{MX}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, als deren Vertreter wir die salpetrigsauren und schwefligsauren Salze von Erdmann und Künzel³) anzusehen haben:

Die Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, verschwindet in den Körpern von diesem Typus vollständig; wenigstens kennen wir bis jetzt kein einziges Doppelsalz, das einer solchen Verbindung entspräche. Gleich dem $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ist Erdmann's Salz, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{NH}_3$, in wässriger Lösung Nichtleiter (Werner und Miolati).

¹) Erdmann, dies. Journ. 97, 405.

²) Reinecke, Ann. Chem. 126, 113; Curtius, dies. Journ. [2] 45, 213, 356.

³) Künzel, dies. Journ. 72, 217. Geuther (Ann. Chem. 126, 113) betrachtet Künzel's Salz, $\text{Co}_2(\text{SO}_2)_3 \cdot 6\text{NH}_3$, als Doppelverbindung des schwefligsauren Kobaltoxydes mit dem Luteosalz.

Ein weiterer Hinzutritt von Ammoniak giebt Derivate, die den Salzen der Alkalimetalle entsprechen. Diese Wandlung schreitet consequent fort, und jedes neu eintretende Mol. Ammoniak ertheilt einem Haloïdatom (oder Säurerest) Beweglichkeit, so dass dieses die Fähigkeit, in Wechselwirkung zu treten und Doppelverbindungen mit PtCl_4 und anderen Salzen sauren Charakters zu bilden, erlangt. Bei den Haloïdsalzen des Kobalts lässt sich folgende ziemlich instructive Reihe beobachten:

	Wasserfr. Tetraminsalze ($\text{CoCl}_2.4\text{NH}_3$) Cl ,	Pentapurpureosalze ($\text{CoCl}_2.5\text{NH}_3$) Cl_2 ,	Luteosalze ($\text{Co}.6\text{NH}_3$) Cl_3 ,
Anzahl activer Hal.-Atome:	1.	2.	3.
Zusammens. der Chlorplatinate:	($\text{CoCl}_2.4\text{NH}_3$) $_2\text{PtCl}_6$,	($\text{CoCl}_2.5\text{NH}_3$) PtCl_6 ,	($\text{Co}.6\text{NH}_3$) $_2(\text{PtCl}_6)_3$.

Als Vertreter der Tetraminverbindungen treten die von Gibbs und Genth¹⁾ entdeckten Praseosalze auf; bei Gegenwart von Wasser hydratisiren sich die letzteren leicht und gehen in Roseotetraminsalze über. Daher ist ihr Verhalten einstweilen nicht genau bekannt, doch lassen die Eigenschaften der entsprechenden beständigen, von Jörgensen²⁾ eingehend untersuchten Pyridin- und Aethylendiaminsalze des Rhodiums und Kobalts

keinen Zweifel, dass sich nur ein Drittel des im Ganzen vorhandenen Chlors im activen Zustande befindet.

Das Endglied genannter Reihe, das $\text{CoCl}_3.6\text{NH}_3$, entspricht gleich dem Platodiaminchlorid einer ziemlich starken Base; in ihm sind alle drei Chloratome zur chemischen Wechselwirkung fähig, und so fort.

Auf solche Weise zeigt uns der Vergleich beider typischen Reihen der Metallammoniaksalze, dass die Veränderung der Eigenschaften als Folge der Anhäufung von Ammoniak im Molekül des zusammengesetzten Salzes die gleichen allgemeinen Stadien durchläuft. Anfangs wird die den Salzen sauren Charakters der Metalle der 6.—8. Gruppe des periodischen

¹⁾ Gibbs u. Genth, *Researches on the ammoniacobalt bases*, *Smiths contrib.* 9, 13; Fr. Rose, *Unters. üb. ammon. Kobaltverb.* S. 44.

²⁾ Jörgensen, *dies. Journ.* [2] 27, 478. (Tetrapyridinsalze des Rhodiums); *das.* 39, 1; 41, 440 (Praseoäthylendiaminsalze).

Systems eigene Fähigkeit, Doppelsalze zu bilden, schwächer oder schwindet gar ganz; darauf erscheint nach einer Anzahl von Uebergangsprodukten eine Reihe von Verbindungen, die ihrem chemischen Charakter nach an die Salze der Alkalien und alkalischen Erden der 1. und 2. Gruppe erinnern. Hieraus ist zu schliessen, dass eine vorherige Verbindung der Salze dieser Art mit Ammoniak als unumgängliche Bedingung dafür erscheint, dass die Haloide oder Säurereste chemisch activ (zur elektrolytischen Dissociation geeignet) werden.

Mit welchen Elementen haben wir die basischen Complexe, wie $\text{Pt} \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{Co} \cdot 3\text{NH}_3$, die sich in den genannten Uebergangsprodukten finden, zu vergleichen? Ihrem chemischen Charakter nach erinnern diese Complexe bis zu einem gewissen Grade an die einfachen Körper der 4. Gruppe (Kohlenstoff, Silicium u. a.), oder sog. mittleren Elemente (meso-elements) in den von Reynolds und Crookes¹⁾ vorgeschlagenen Schemata des periodischen Systems. In der That sehen wir bei der Betrachtung einer dieser natürlichen Reihen:

$\text{Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,}$

dass das Silicium mittelständig ist: nach rechts hin liegen die sauren, nach links die basischen Elemente, dabei wachsen mit der Entfernung vom Mittelgliede die sauren, resp. basischen Eigenschaften. Wie oben gezeigt, lässt sich ein angenähertes Verhältniss bei der vergleichenden Untersuchung der den zusammengesetzten Salzen entsprechenden Metallcomplexe beobachten.

Es ist bemerkenswerth, dass die Anzahl Ammoniakmoleküle in den Uebergangsprodukten und höchsten Verbindungen der betrachteten Reihen mit der Anzahl der Haloïdatome im Molekül des zusammengesetzten Salzes, oder der Werthigkeit des gegebenen Metalls zusammenhängt, wie aus folgendem Vergleich ersichtlich:

In den Uebergangstypen entfällt auf je 1 Atom Haloïd 1 Mol. Ammoniak, in den höchsten Typen die doppelte Menge.

3. Recht wichtige Ergebnisse für die Kenntniss der Natur der Metallammoniaksalze bietet ihr Vergleich mit den Hydratsalzen. Unter diesen beiden Klassen giebt sich ein so enger Zusammenhang kund, dass ihre Unterscheidung unmöglich wird.

(Fortsetzung folgt.)

¹⁾ W. Crookes: Ueber die Abstammung der chemischen Elemente. Moskau 1886, S. 18.