

## Vorträge.

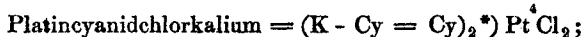
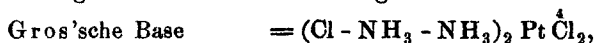
### 77. C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie.

(Mitgetheilt von Hrn. H. L. Buff.)

In meiner Schrift „Die Chemie der Jetztzeit“ habe ich den durchgreifenden Einfluß der qualitativen Beziehungen und ihren nahen Zusammenhang mit den rein quantitativen, deren volle Würdigung unserer Zeit vorbehalten war, durch Beispiele aus verschiedenen Gebieten der Wissenschaft nachzuweisen gesucht. Ich glaube gezeigt zu haben, daß wir bei unseren Versuchen, die Verbindungserscheinungen zu erklären, zwar viel weitgehender und vollständiger als früher die quantitativen Sättigungsgesetze berücksichtigen müssen, aber deshalb doch nicht den leitenden Ariadnefaden der älteren Chemie — das allgemeine Streben zum Ausgleich der chemischen Gegensätze — als überflüssig, oder gar unnütz außer Acht lassen dürfen. Namentlich habe ich die große Bedeutung der alten qualitativen Begriffe der Säuren und Basen, der Radicale, der Paarung u. s. w. hervorzuheben gesucht.

Bei Gelegenheit der Erörterung des Begriffes der Paarung habe ich erwähnt, daß ich einige Versuche über das Verhalten des Jods zum gelben Blutlaugensalz angestellt habe, aber wegen der großen Unbeständigkeit des entstehenden Productes seine nähere Untersuchung unthunlich fand.

Die ungemein große Beständigkeit der Ammoniakverbindungen des Platins ließ bei diesem Metalle einen besseren Erfolg der Versuche voraussehen. Bei denselben ging ich von der Annahme aus, das sogenannte Platincyandichlorkalium,  $2K\ Cl + Pt\ Cy_4$ , sei das vollkommene Analogon der Gros'schen Base, welcher Vorstellung man durch die folgenden Formeln Ausdruck geben kann:



hierbei nehme ich den Stickstoff fünfatomig und den Kohlenstoff zweierwerthig an.

Ueber die Ergebnisse meiner Untersuchung erlaube ich mir nun in größter Kürze zu berichten.

Platincyankalium,  $K_2\ Cy_4\ Pt$ , addirt Jod mit großer Leichtigkeit unter Bildung von Jodplatincyankalium,  $K_2\ Cy_4\ Pt\ J_2$ , welches in großen glänzenden braunen Krystallen erhalten wird. Dasselbe liefert bei Einwirkung der stärkeren Salzbilder die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen unter Abscheidung des Jods. Die

---

\*) = in der Klammer bedeutet doppelte Bindung.

Chlorverbindung ist das schon erwähnte, von Knop beschriebene Salz; die Bromverbindung liefert ähnliche grofse Krystalle von gelber Farbe.

Entsprechende Salze anderer positiver Metalle werden leicht erhalten. Die meisten sind löslich in Wasser und Alkohol und lassen sich in Krystallen darstellen.  $\text{Ba Cy}_4 \text{Pt Br}_2$  krystallisirt in grofsen, wie es scheint, quadratischen Tafeln, die Zinksalze in Kuben, das Kupfersalz,  $\text{Cu Cy}_4 \text{Pt Cl}_2$ , in kleinen quadratischen Pyramiden. Die Säure  $(\text{H} - \text{Cy} = \text{Cy})_2 \text{Pt Br}_2$  ist sehr leicht löslich und krystallisirt in Nadeln.

Die Entstehungs- und Zersetzungs-Erscheinungen dieser Körper sind in electrochemischer, sowie in rein quantitativer Hinsicht sehr instructiv. Je stärker positiv nämlich das Metall ist, um so schwächer mufs der Salzbilder sein, wenn Addition eintreten soll. Chlor wirkt gegen das Bariumsalz,  $\text{Ba Cy}_4 \text{Pt}$ , noch so wie Knop für das Kaliumsalz angiebt; Brom zersetzt nur noch das Kaliumsalz, nicht aber das Bariumsalz. Das Zinksalz nimmt sogar Chlor ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf u. s. w. Wenn aber mit dem Kaliumsalz zuerst Jod verbunden wird, so läfst sich dieses hernach ohne weitere Zersetzung des Salzes durch Chlor substituiren; ohne Zweifel, weil die vorher schlummernden Verwandtschaften des Platins zunächst durch das Jod angeregt worden sind. Der wesentliche Unterschied zwischen Verbindungen durch Addition und durch doppelten Austausch tritt hierbei sehr deutlich hervor.

Es läfst sich gewifs nicht verkennen, dafs in den gepaarten Cyanüren des Platins die Zweiatomigkeit desselben entschieden vorwaltet. Nur Salzbilder können denselben addirt werden und sie lassen sich leicht wieder entfernen. Wird Chlorplatinecyanbarium mit Barytwasser erhitzt oder mit Silbersalz im Ueberschufs digerirt, so wird das Chlor einfach subtrahirt und nicht ersetzt. Kaum braucht erwähnt werden, dafs reducirende Agentien das Chlor abscheiden;  $\text{H}_2 \text{S}$  z. B. wirkt wie auf die Gros'sche Base, nur noch leichter.

Da es kaum zweifelhaft ist, dafs die anderen Metalle der Platingruppe ähnliche Verbindungen geben, so habe ich ihnen zunächst meine Aufmerksamkeit nicht zugewandt, sondern vielmehr das Verhalten des Goldes untersucht.

Nach Gerdy, welcher auch dargelegt haben soll, dafs Jod auf Blutlaugensalz keine Einwirkung ausübe, wird angegeben, dafs dieser schwache Salzbilder Goldcyanürkalium unter Abscheidung von Goldcyanür zersetze. Meine Versuche haben das Irrige dieser beiden Angaben festgestellt.

Die Reaction des Jods auf Goldcyanürkalium ist ungemein charakteristisch;  $\text{K Cy}_2 \text{Au J}_2$  entsteht aufserordentlich leicht und läfst sich ohne Schwierigkeit umkrystallisiren, indem die Verbindung in

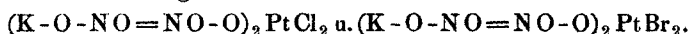
warmem Wasser viel leichter löslich ist als in kaltem. Sie bildet glänzende, braune, haarfeine, lange Nadeln. Die entsprechende Barytverbindung habe ich in braunen, stark glänzenden Schuppen erhalten.

Die Bromsalze sind röthlich gelb, die Chlorverbindungen fast farblos. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Uebrigens läßt sich über die Goldsalze fast alles sagen, was soeben über die Platinverbindungen bemerkt wurde; so nimmt das Kupfersalz,  $\text{Cu}(\text{Cy}_2\text{Au})_2$ , auch Brom ohne Zersetzung auf.

Ergebnisse einiger Versuche zur Darstellung der noch fehlenden Goldbase oder des positiven Analogons der Goldcyanürsäure lasse ich hier unberührt.

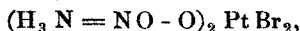
In Betreff der salpetrigsauren Salze soll nur Folgendes bemerkt werden.

Das salpetrigsaure Platinoxydalkali nimmt Chlor und Brom ohne bemerkenswerthe Zersetzung auf und giebt sehr leicht die gesuchten Salze des vieratomigen Metalls:



Jod wirkt kaum ein. Beide Salze krystallisiren sehr leicht in kurzen Prismen. Das chlorplatinosalpetrigsaure Kali ist hellgelb, während das Bromsalz dunkelgelb ist.

Als Uebergangsglied zwischen den gepaarten Nitrosyl- und Ammoniakverbindungen betrachte ich das sogenannte salpetrigsaure Platinoxydulammoniak von Lang und gebe demselben die Formel:  $(\text{H}_3\text{N}=\text{NO}-\text{O})_2\text{Pt}$ . Nach dieser Auffassung muß dasselbe Additions-Verbindungen liefern. Solche entstehen nun auch sehr leicht und sie krystallisiren ausgezeichnet hübsch, das Bromsalz,



in rothgelben, das Chlorsalz in glänzenden strohgelben Prismen. Es sind dieses Salze einer wirklichen Base. In ihnen läßt sich das Chlor und Brom leicht gegen Sauerstoffsäuren vertauschen, was bei den negativen Complexen von NC und NO nicht ausführbar ist. Das Sulphat  $(\text{H}_3\text{N}=\text{NO}-\text{O})_2-\text{Pt}-\text{O}_2-\text{SO}_2$  krystallisirt in gelben Nadeln.

Ich habe von Anfang an auf diese Reaction ein ganz besonderes Gewicht gelegt, indem ich damit einen indirecten Beweis gegen die Paarungstheorie von Claus gewinnen wollte. Nach dieser Hypothese ist bekanntlich das Ammoniak in den normalen Metallbasen als inactiver Paarling enthalten. Hier nun liegt ein solcher Fall wirklich vor. Das Ammoniak wirkt als solches nicht direct, aber es theilt seine positive Kraft dem ganzen Complex mit, indem das chemisch thätige Platin der Verbindung entschieden positiv wirkt und leichter als sonst den doppelten Austausch zugiebt, während in der wahren

Ammoniakbase,  $(\text{Cl} - \text{NH}_3 - \text{NH}_3)_2 \text{Pt Cl}_2$ , das Ammoniak selbst vorzugsweise die chemische Wirksamkeit nach außen übernimmt.

Man kann das Platonitrosamin,  $(\text{H}_3 \text{N} = \text{NO} - \text{O})_2 \overset{\text{vi}}{\text{Pt}}$ , mit dem Aethylen,  $\text{H}_4 \overset{\text{vi}}{\text{C}_2}$ , vergleichen, wie seine additiven Verbindungen mit denjenigen des Aethylens, dem Chloräthylen, Glycol u. s. w.

Es lag nahe bei dem Rhodan und der Cyansäure ein ähnliches Paarungsvermögen wie bei den bis jetzt erwähnten Stickstoffcomplexen vorauszusehen. Ja rücksichtlich des Rhodans wissen wir schon, daß dem so ist.

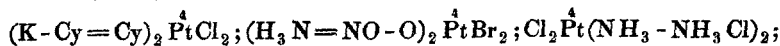
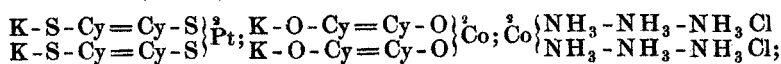
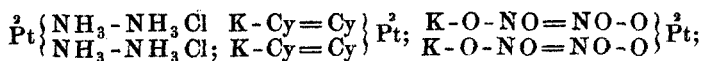
Die Rhodanplatinverbindungen zeigen darin einen wesentlichen Unterschied von den Cyanverbindungen, daß auch die Rhodanidsalze leicht entstehen; vielleicht weil hier das Platin an Schwefel und nicht an Stickstoff gebunden ist. Es ist also wenig bemerkenswerth, daß Brom oder Chlor zur Lösung des Rhodanürsalzes gesetzt, nur das Entstehen des Rhodanidsalzes,  $(\text{K} - \text{S} - \text{Cy} = \text{Cy} - \text{S})_2 - \text{Pt} - (\text{S} - \text{Cy})_2$ , hervorrufen. Möglich ist es jedoch, daß bei Anwendung eines schwächer positiven Metalls als Kalium auch hier die Addition des Salzbilders ausführbar wird.

In Betreff der Cyansäure war es Hauptaufgabe, die Existenz von Doppelsalzen, ungeachtet der Einbasicität der Säure, zu beweisen.

Das Platinkaliumsalz existirt zwar, aber es zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung eines braunen amorphen Körpers.

Wenn die Cyansäure, wie es mir wahrscheinlich erscheint, eine wirkliche Amphidsäure,  $\text{H} - \text{O} - \text{NC}$ , ist, und nicht die Haloidsäure  $\text{H} - \text{NCO}$ , so mußte ein besonders paarungsfähiges unedles Metall einen guten Erfolg erwarten lassen. Und in der That das Kobaltsalz,  $(\text{K} - \text{O} - \text{Cy} = \text{Cy} - \text{O})_2 \text{Co}$ , ist wirklich viel beständiger als das Platinsalz. Es krystallisirt leicht in ausgezeichnet schönen, lazurblauen, großen, quadratischen Tafeln oder Pyramiden. Bemerkt zu werden verdient, daß die Paarung hier bei zwei Resten Cy stehen bleibt, was auf eine geringe Verbindungsfähigkeit des Metallcyanürsäurecomplexes hindeuten scheint. Bei den Nitrosylverbindungen des Kobalts kennen wir bekanntlich neben dem zweifach gepaarten Salze auch dreifach gepaartes.

Die oben erwähnten Versuche sollten zum Beweise dienen, daß die von mir benutzten Formeln:



der wirklichen Anordnung der Atome einen wahreren Ausdruck ge-

ben, als die sonst aufgestellten; mögen dieselben nun lediglich empirisch molecular sein, wie die von Berzelius noch sein mußten, oder, nach der modernen Hypothese der constanten Atomigkeit, aus wirklichen Gründen molecular aufgefaßt werden.

Meiner Ueberzeugung nach kann und muß die electrochemische Auffassung jetzt auch streng atomistisch sein. Sie sieht in dem thatsächlich gegebenen Wechsel des Verbindungswerthes, im Gegensatze des Positiven und Negativen, im Einfluß der verschiedenen Lagerung u. s. w. nur besondere Aeußerungen der Eigenschaften der Elementaratome.

Lund, April 1869.

### 78. C. A. Martius und H. Wichelhaus: Ueber Binitrokresol.

Seit einiger Zeit kommt unter dem Namen Victoria-Gelb oder Anilin-Orange ein rothes Pulver als Farbstoff in den Handel, welches intensiv gelbe Lösungen liefert und im allgemeinen Verhalten Aehnlichkeit mit Binitronaphtol-Verbindungen zeigt.

Wir haben diese Substanz untersucht und gefunden, daß sie beinahe reines Binitrokresol-Salz ist. .

Das daraus abgeschiedene Binitrokresol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, sowie in heißem Wasser, und wird bei langsamem Erkalten oder Verdunsten dieser Lösungen in nur schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, die bei nicht hinreichender Menge der Lösungsmittel unter den letzteren zu öligen Massen zusammenschmelzen, aber bald wieder erstarren.

Im trocknen Zustande schmilzt die Substanz erst bei 109—110°.

Das Silbersalz ist ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei langsamem Erkalten einer Mischung von Binitrokresol in Ammoniak-Lösung und salpetersaurem Silber in wohlausgebildeten, orangerothern Nadeln ab.

Die Eigenschaften dieses Binitrokresols stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein.

Nach Duclos\*) ist das aus Kresolsulfosäure zu gewinnende Binitrokresol ein gelbes, in Alkohol lösliches, durch Wasser fällbares, aber nicht erstarrendes Oel.

Beilstein und Kreusler\*\*) dagegen erhielten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol neben Toluylsäure, Terephthal-säure und Nitrotoluylsäure ein krystallisiertes Binitrokresol, welches bei 85° schmolz.

\*) Ann. Chem. Pharm., CIX, 185.

\*\*) Jahresber. f. 1866, 360.