

ein Kohlenwasserstoff, der früher schon einen Gemengtheil von Mössmer's Oel gebildet zu haben scheint. Was das Product der Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure angeht, ein farbloses, kräuterartig riechendes Oel, welches sich ganz unter den von Mössmer angegebenen Erscheinungen bildet, so ist es offenbar durch Entziehung von Wasser aus dem blauen Oel entstanden:

$$\frac{n(C_{10}H_{18}O) - n(H_2O)}{n(C_{10}H_{14})} = \begin{array}{cc} \text{aus Galbanumöl} & \text{aus Chamillenöl} \\ \text{Kachler} & \text{Kachler} \end{array}$$

C — 89,6	89,2	88,8
H — 10,4	10,4	10,8

Ich würde die analytischen Resultate der blauen Oele des Galbanums und der Chamillen, die, wie man sich bei der Untersuchung überzeugt, ausserordentlich schwierig rein darzustellen sind, nicht als völlig beweisend für die Identität derselben halten, wenn es mir nicht gelungen wäre, noch einige charakteristische Reactionen aufzufinden, die mir jeden Zweifel über dieselbe zu beheben scheinen. Versetzt man eine verdünnte ätherische Lösung des Productes der Kaliumbehandlung des blauen Chamillenöles mit einer ätherischen Bromlösung, so wird die Flüssigkeit beim Schütteln nach kurzer Zeit azurblau; die Farbe hält sich inzwischen nicht lange, mit dem Verdunsten des Aethers, den man mit Wasser gesättigt anwenden muss, wird sie grün und schliesslich braun. Genau dieselbe Erscheinung zeigt auch das Produkt der Kaliumbehandlung des Galbanumöles, sowie die Produkte der Behandlung der blauen Oele beider Abstammung mit wasserfreier Phosphorsäure.

Eine ähnliche Farbenreaction erhält man, wenn man dieselben Produkte mit gewöhnlicher Salpetersäure ( $d = 1,25$ ) schüttelt. Die bräunliche Färbung, die das Oel anfänglich annimmt, geht bald in eine tief violettrothe über. Weiterhin tritt eine Oxydation ein, wobei die Farbe verschwindet.

Wien. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

## 16. C. W. Blomstrand: Ueber die Metallammoniake oder die Metallammine.

(Eingegangen am 13. Januar.)

In meinem ersten durch diese Berichte\*) veröffentlichten Aufsätze: „Zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie“, handelte es sich eigentlich nur um einige thatsächliche Belege für die früher\*\*) von mir ausgesprochene Ansicht, dass die Cyandoppelsalze

\*) 1869, S. 202.

\*\*) Chemie der Jetztzeit 35, 280, 303, 350.

und die Doppel- und Tripelsalze der salpetrigen Säure, gleichwie die Metallammoniake, und diesen vollständig entsprechend, gepaarte Verbindungen seien des fünfatomigen Stickstoffs, in dessen Existenz neben dem dreiatomigen die erste Bedingung dieser durch ihre Beständigkeit auffallenden Verbindungen zu suchen wäre. Man vergleiche z. B. die  $\text{NH}^3$ -,  $\text{NC}$ - und  $\text{NO}$ -Verbindungen des Platins und Rhodiums, des Nickels und Kobalts u. s. w.

Ich erlaube mir jetzt, meine Auffassung der Metallammoniakbasen, die mir also auch für die negativen Cyan- und Nitrosylcomplexe maassgebend sind, etwas vollständiger, als mir damals der beschränkte Raum zulies, darzulegen. Die interessanten Untersuchungen von P. F. Cleve, worüber ich in nachfolgender Correspondenz Bericht erstatte, geben mir dazu die nächste Veranlassung, abgesehen davon, dass während der letzteren Zeit schon mehreres vorgekommen ist, was mir zur Wiederaufnahme dieser theoretisch nicht unwichtigen Fragen Anlass geben konnte. Besonders berücksichtigte ich dabei die in diesen Berichten (III., S. 682) von Gerstl mitgetheilten Ansichten des Dr. Odling „über die Platinverbindungen des Ammoniak“, weil sie von den bisher über diesen vielbesprochenen Gegenstand dargelegten jedenfalls den meinigen am nächsten kommen.

Ich könnte allerdings rücksichtlich meiner allgemeinen Beweisführung auf die oben citirte Arbeit (S. 280 ff.) hinweisen; weil ich aber keine grössere Verbreitung dieses Werkes voraussetzen kann, muss ich die wesentlicheren Momente meines Ideenganges hier von Neuem anführen.

Man fand sich bekanntlich ziemlich früh (1838) veranlasst, neben den von Alters her aus der anorganischen Chemie bekannten Haloid- und Amphidverbindungen der einfachen und zusammengesetzten Radikale, auch sogenannte gepaarte Verbindungen anzunehmen.

Seitdem es für die jüngere Typentheorie durch die gemischten und condensirten Typen möglich geworden war, auch die complicirteren Verbindungen typisch zu formuliren, fand man es unnöthig, auf diesen Unterschied Rücksicht zu nehmen. So lesen wir z. B. im Lehrbuche von Kekulé (I, S. 209): „Alle Bemühungen, dem vor jetzt zwanzig Jahren eingeführten Wort „gepaart“, von welchem man sich allmählig überzeugte, dass es eigentlich keinen Begriff hat, und dass die Unterschiede, die es ausdrücken sollte, in der That nicht stattfinden, wieder einen Begriff beilegen zu wollen, sind vergeblich geblieben und werden voraussichtlich vergeblich bleiben, weil solche Unterschiede nicht vorhanden sind.“ Besonders fand man es geeignet, die Bedeutungslosigkeit von Berzelius' Ansichten über die Paarung hervorzuheben.

Die Ausnahme einer Bindung durch Paarung war zwar kein Er-  
IV/1/6

gebniss der chemischen Speculation. Neu entdeckte Thatsachen (die Benzolschwefelsäure u. s. w.). aus deren Erklärung sich allmählig die ganze neuere Anschauungsweise entwickelt hat, nöthigten unbedingt dazu.

Bleiben wir dann bei dem Paarungsbegriffe stehen, wie ihn einst Berzelius aufstellte, so bietet sich von selbst folgender Vergleich zwischen den alten und neuen Paarungsformeln dar.

Berzelius schrieb als gepaarte Körper:

die Essigsäure:  $\text{HO}, \overset{\text{IV}}{\text{C}^2\text{O}^3} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{C}^2\text{H}^3}$

das Anilinchlorid:  $\overset{\text{IV}}{\text{C}^{12}\text{H}^4} \cdot \overset{\text{V}}{\text{NH}^4} \cdot \text{Cl}$ .

Wir unsererseits schreiben zunächst:

$\overset{\text{IV}}{\text{HO}}, \overset{\text{IV}}{\text{C}^2\text{O}^3} \cdot \overset{\text{IV}}{\text{C}^2\text{H}^3} \cdot \overset{\text{V}}{\text{O}}$  und  $\overset{\text{IV}}{\text{C}^{12}\text{H}^5} \cdot \overset{\text{V}}{\text{NH}^3} \cdot \text{Cl}$ ,

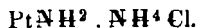
richtiger aber mit frei wirkenden Atomen der Wasserstoffgruppe wirklich atomistisch:

$\overset{\text{IV}}{\text{H} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}^3}$  und  $\overset{\text{V}}{\text{C}^6\text{H}^5} \cdot \overset{\text{V}}{\text{NH}^3} \cdot \text{Cl}$ .

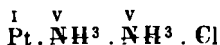
Berzelius sah eben deshalb in den Paarungsformeln einen sehr grossen Gewinn für die Wissenschaft, weil die damit beabsichtigte Abscheidung des chemisch thätigen Bestandtheils von dem chemisch ganz unwirksamen (dem sogenannten Paarling) einen viel tieferen Einblick in die innere Lagerung der Atome, als früher das blosses Abscheiden der Radikale, ermöglichte. Wir rühmen uns, den allgemeinen Gesetzen der Lagerung näher auf die Spur gelangt zu sein, und sprechen überall von aneinander gebundenen Atomen, statt wie früher von aneinander geworfenen Molekülen. Wie jetzt  $\overset{\text{V}}{\text{C}^6\text{H}^5}$  und  $\text{Cl}$  an  $\overset{\text{V}}{\text{NH}^3}$ , so waren früher  $\overset{\text{IV}}{\text{C}^{12}\text{H}^4}$  und  $\text{Cl}$  an  $\overset{\text{V}}{\text{NH}^4}$  beide in ganz derselben Weise gelagert. Der Unterschied betraf nur die ganz verschiedene chemische (oder, wie man noch sagen dürfte, electrochemische) Wirkungsart der beiden Membra. Ich glaube, es wird auch jetzt kaum behauptet werden, dass im Anilinchloride  $\overset{\text{V}}{\text{C}^6\text{H}^5}$  und  $\text{Cl}$  in derselben Weise chemisch wirken.

Der Name „Paarung“ kann allerdings sehr gern vermieden werden. Der Begriff bleibt doch da.

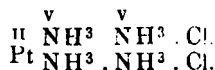
Was zur Entwicklung von Berzelius' Paarungstheorie vor Allem beitrug, war eben die Platinbase Reiset's. Er gab dafür die Formel



Halten wir auch hier das chemisch thätige Ammonium fest, so wird diese Formel nach den Gesetzen der Atomigkeit verändert:



oder mit aufgelösten Atomen:



Wenn wir noch jetzt von einer Paarungstheorie sprechen hören wollen, so liesse sich sagen: sie liegt in dieser Formel für die erste Base Reiset's vollständig eingeschlossen.

Gepaart können wir also Verbindungen mehratomiger Elemente nennen, die chemisch als gemeinschaftliches Ganzes wirken.

<sup>IV</sup> Co. <sup>IV</sup> Co, <sup>IV</sup> Pt. <sup>IV</sup> Pt, <sup>IV</sup> C. <sup>VI</sup> S, <sup>IV</sup> C. <sup>IV</sup> C, <sup>IV</sup> C. <sup>IV</sup> C u. s. w. sind Beispiele dieser im weiteren Sinne des Wortes gepaarten Körper. CH<sup>3</sup>.Cl verhält sich als eine gewöhnliche Chlorverbindung. Wenn sich CH<sup>3</sup> mit CH<sup>3</sup> verbindet, so sagen wir, es entsteht eine Aethylverbindung, worin nicht C sondern C<sup>2</sup> die Grundlage ist.

Dass übrigens auch hier die Unterschiede nur relativ sind, liegt in der Natur der Sache selbst. So bildet z. B. der dreiatomige Stickstoff einen natürlichen Uebergang zwischen dem entschieden als Radical wirkenden einatomigen Cl und dem mit H und O vor anderen radikalbildenden fünfatomigen Stickstoff.

Um mit den Gesetzen der Paarung, in dieser Weise aufgefasst, einigermaassen in's Reine zu kommen, können wir nicht umhin, den Wechsel des Atomwerthes damit in nächsten Zusammenhang zu stellen, gleichwie umgekehrt beim Längnen der Möglichkeit eines solchen auch die Annahme der fraglichen Bindung bei vielen Elementen von vornherein unmöglich wird.

Es zeigt uns die Erfahrung, dass in den beiden Hauptgruppen der Elemente, des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, die Steigerung des Atomwerthes regelmässig nach geraden Zahlen vor sich geht, wie

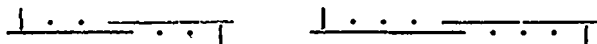
in Cl, <sup>I</sup> Cl, <sup>III</sup> Cl, <sup>V</sup> Cl, <sup>VII</sup> Cl, in N und <sup>III</sup> N, <sup>V</sup> N, <sup>II</sup> C und <sup>IV</sup> C, <sup>II</sup> S, <sup>IV</sup> S und <sup>VI</sup> S, <sup>II</sup> Pt, <sup>IV</sup> Pt, <sup>II</sup> Co und <sup>IV</sup> Co u. s. w.

Es wird schon durch das Vorhandensein dieses regelmässigen Wechsels an sich sehr wahrscheinlich, dass die Angriffspunkte z. B. eines zwei- oder dreiatomigen Elementes nicht ganz einerlei Art sein können, wie diejenigen, welche beim Erheben zur Vier- und Fünfatomigkeit von Neuem thätig werden.

Man könnte diese letzteren, rücksichtlich der unabweisbaren Erfahrung, dass die Elemente überhaupt nur auf den niederen Verbindungsstufen als Radikale wirken, extraradikale Angriffspunkte nennen und, z. B. für Kohlenstoff und Stickstoff, der Atomigkeit in folgender Weise Ausdruck geben:



Bei gegenseitiger Bindung zweier Atome erhielte der als Ganzes wirkende Complex den entsprechenden graphischen Ausdruck:

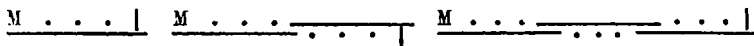


Denken wir uns in derselben Weise drei oder mehrere Atome aneinander gereiht, so erhalten wir überall, nach dieser Bezeichnungsweise, die extraradikalen oder die dem vier- oder fünfatomigen Elemente angehörenden Angriffspunkte nach aussen wirkend.

Wir nennen die, allem Anscheine nach, nach diesem Schema gebauten Kohlenstoffverbindungen, wie  $H \cdot CH^2 \cdot H$ ,  $H \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot H$ ,  $H \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot CH^2 \cdot H$  u. s. w., die vor anderen normalen.

Natürlich kann uns nur die Erfahrung lehren, ob und in wie fern jedes besondere Element fähig ist, in dieser Weise, so zu sagen, zu polymerisiren. Bei den meisten vieratomigen scheint also die Bindung bei zwei Atomen stehen zu bleiben, und übrigens bisweilen mit besonderer Leichtigkeit, wie bei Fe, Co, Rh, bisweilen mehr oder minder schwierig, wie bei Pb, Sn, Mn, Pt u. s. w., vor sich zu gehën. Bei keinem Elemente macht sich dieses Vermögen, sich selbst zu binden, so unbeschränkt geltend wie beim Kohlenstoff.

Bei anderen Grundstoffen, wie beim fünfatomigen Stickstoff, wo von eigentlich hier die Rede ist, scheint diese Fähigkeit gewissen äusseren Bedingungen unterworfen zu sein. Mit wenigstens äusserst seltenen Ausnahmen scheint sie nämlich hier das Gebundensein des Elementes an ein gewissermaassen als Grundlage des Ganzen dienendes Metall vorzusetzen. Die Metallammoniake, mit dem allgemeinen graphischen Ausdrucke;

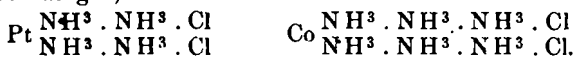


wären also die einzigen sicher bekannten Beispiele dieser Art Stickstoff-complexe.

Ist das Metall durch ein organisches Radikal, d. h. durch Kohlenstoff, vertreten, so scheint sich das Ammoniak nie zu verdoppeln. Es entstehen nur einfache Ammoniakverbindungen, welche dagegen bei den Metallen weniger normal zu sein scheinen. Auch ist bemerkenswerth, dass bei den Metallammoniakten bei weitem schwieriger das nach Aussen wirkende Ammonium in frei wirkendes dreiatomiges Ammoniak sich überführen lässt. Die, meines Wissens, wenigen Beispiele hiervon sind uns durch Cleve bekannt geworden (vgl. die Correspondenz).

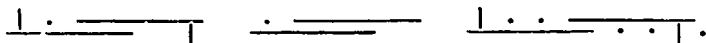
Die besondere Bedeutung des Metalles als erste Grundlage des ganzen positiven Complexes tritt auch darin sehr deutlich hervor, dass augenscheinlich die Beschaffenheit des Metalles nicht nur über den mehr oder minder festen Zusammenhang des ganzen Complexes (vgl. z. B. einerseits Pt, Co, andererseits Ag, Cu, Zn, Ni), sondern auch über die höchste Zahl von Stickstoffatomen, die sich gelegentlich binden können und in der Regel binden, entscheidet; vgl. z. B. Cu und Pt, bei denen höchstens zwei Stickstoffatome einander binden, Ni,

Co, Jr, Rb, die in der Regel zur gegenseitigen Bindung dreier Stickstoffatome anregen, wie in

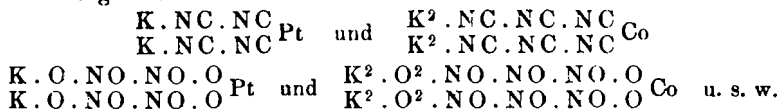


Dass mittlerweile auch die, unserer Anschauungsweise nach, intraradikalen Angriffspunkte bei dieser Art gegenseitigen Bindung thätig sein können, folgt schon daraus, dass gewisse Elemente schon auf der niedrigsten Verbindungsstufe mit zwei oder mehreren gemeinschaftlich wirkenden Atomen auftreten können.

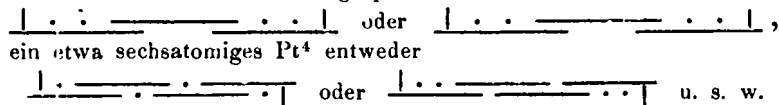
wie nach der gewöhnlichen Auffassung  $\overset{\text{II}}{\text{Hg}} \cdot \overset{\text{II}}{\text{Hg}}$  im Quecksilberchlorür, wie der Schwefel in den Polysulfiden der Radikale und in den Polythionsäuren u. s. w. Die doppelte Bindung des Kohlenstoffs in der aromatischen Reihe, des dreiatomigen Stickstoffs im Azobenzide und verwandten Körpern, des drei- und fünfatomigen Stickstoffs im Azoxybenzide, so wie, meiner Auffassung nach, des Chlors in den Haloiddoppelsalzen und des fünfatomigen Stickstoffs in den Cyan- und Nitroxyldoppelsalzen, wären also Beispiele dieser gewissermaassen abweichenden aber gewiß nicht seltenen Bindungsart, und graphisch etwa in folgender Weise auszudrücken:



Es gehörten also hierzu z. B.:



Es folgt von selbst, dass es bei Combinationen dieser Art öfters sehr schwierig sein muss, über die nähere Art der Bindung mit einiger Sicherheit zu entscheiden, weil nicht selten die Möglichkeit vorliegt, statt der doppelten oder einfachen Bindung niedere Verbindungsstufen anzunehmen. Z. B. das Trimolybdän in Chloromolybdänchloride  $\text{Mo}^3 \text{Cl}^4 \cdot \text{Cl}^2$  könnte graphisch entweder



gezeichnet werden. Wir wissen, wie im organischen Gebiete derartige, schwierig zu entscheidende Fragen wiederholt vorkommen (z. B. die Fumarsäure, die Zimmtsäure u. s. f.).

Hiermit hängt auch zusammen, dass zuweilen auch bei einfacher Bindung die intraradikalen Angriffspunkte thätig sein können. Dass dies bei den Kohlenstoffradikalen häufig eintritt, ist hinreichend bekannt. Die zahlreichen sogenannten Isokörper sind davon Beispiele. Dass die Kohlenstoffradikale ebenso, um so zu sagen, in's Innere des

Ammoniaks eintreten können, ist ebenfalls mehr als hinreichend bewiesen. Ob in ähnlicher Weise auch Stickstoff, fünfatomig wirkend, Stickstoff binden kann, ist dagegen sehr zweifelhaft.

Es wird uns hier nöthig, unsere sogenannten extraradikalen Angriffspunkte, und zwar auch hier zunächst rücksichtlich des Kohlenstoffs und Stickstoffs, in Bezug auf ihre möglicherweise verschiedene Wirkungsart mit einander zu vergleichen.

$H.OH^2.H$  entsteht leicht und ist sehr beständig, ebenso  $H.CH^2.CH^2.H$  u. s. w. Die chlorhaltigen Körper  $H.CH^2.Cl$  und  $H.CH^2.CH^2.Cl$  u. s. w. sind ziemlich schwer durch doppelten Austausch zersetzbar, aber verhalten sich doch in jeder Hinsicht als Chlorverbindungen selbstständiger Radikale  $CH^3$  und  $C^2H^5$ .

Der Stickstoffwasserstoff  $H.NH^3.H$ , um die höheren Complexe nicht zu nennen, existirt nicht. Im Körper  $H.NH^3.Cl$  zeigt  $NH^4$  so entschieden die Eigenschaften eines Radikals, dass es darin mit den wahren Alkalimetallen wetteifert. Man könnte diese Thatsachen auch so ausdrücken: wie überhaupt bei den mehratomigen radikalbildenden Elementen verhalten sich die extraradikalen Angriffspunkte electrochemisch verschieden, aber beim Stickstoff bei weitem mehr als beim Kohlenstoff.

Es scheint mir hiervon eine natürliche Folge zu sein, dass, während das Methyl ganz normal den Wasserstoff im Methyl  $CH^3$  oder im Methylen  $CH^2$  vertritt, ein Vertreten von Wasserstoff des Ammoniaks  $NH^3$  oder Ammoniums  $NH^4$  durch Ammonium von vornherein unmöglich sein muss. Der fünfte Angriffspunkt des fünfatomigen mit Wasserstoff verbundenen Stickstoffs nimmt eine entschieden negative Stellung ein.

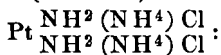
Ich sehe hierin das eigentlich Fehlerhafte in den vielen älteren Formeln für die erste Base Reiset's, nach welchen Ammonium als Substituent für Wasserstoff in Ammonium angenommen wird, wie z. B. der lange Zeit ziemlich allgemein angenommenen nach Kolbe:



Die Gerhardt'sche Substitutionsformel  $\left. \begin{array}{l} H^5 \\ Pt \end{array} \right\} N^2, HCl$  war vom typischen Standpunkte aus ganz empirisch aufgefasst und hatte mit der inneren Lagerung der Atome gar nichts zu schaffen.

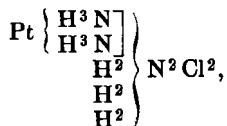
Claus' Formel  $2NH^3.PtCl$ , die auch viel Anklang fand, war, als rein empirische Formel genommen, jedenfalls die einfachste, aber wurde fehlerhaft, sobald sie als rationelle Paarungsformel auftreten sollte. Sie litt an der gar zu oft vorkommenden unklaren Auffassung des Paarungsbegriffes, der ganze Ammoniakgehalt war chemisch unthätiger Paarling.

Die Formeln, die seit der Ausbildung der streng atomistischen Auffassung vorgeschlagen worden sind, sind meistens in derselben Weise fehlerhaft, wie, nach dem soeben angeführten, die älteren Substitutionsformeln. So schreiben z. B. Frankland (Lecture Notes for chemical Students) und H. L. Buff (Lehrbuch):



Ammonium substituirt Wasserstoff in Ammonium; Platin und Chlor sind an dasselbe Stickstoffatom gebunden.

Richtiger ist allerdings die Formel, welche neuerdings Kolbe gegeben hat (Journ. f. pr. Ch. 1870, 220) oder



wonach „das Radikal  $\text{Pt} \begin{array}{l} \text{H}^3 \text{N} \\ \text{H}^3 \text{N} \end{array}$  die Stelle von zwei Wasserstoffatomen in einem Diammoniumdichlorid einnimmt.“ Ich sehe aber keinen Grund ein, diese typischen Substitutionsformeln den wahren Lagerungsformeln vorzuziehen. Jedenfalls geben sie eine sehr unklare Vorstellung von der möglicherweise gedachten Lagerung, abgesehen davon, dass sie unnöthig viel Raum in Anspruch nehmen. Aehnlich geschriebene Formeln für die Kobaltbasen, sogar für die einfachen (wenn ich's recht verstehe, als Dichlorid eines Tetrammoniums) wären atomistisch fast unbegreiflich.

Beiläufig gesagt, geben auch die oben genannten Verfasser für die Kobaltbasen keine atomistische Formel. Es ist auch von Odling, zu dessen Ansichten wir jetzt übergehen, auf diese Körper keine Rücksicht genommen.

Wie schon bemerkt ist, kommen die von Odling vorgeschlagenen Formeln den meinigen am nächsten und fallen damit gewissermaassen zusammen. Es werden nämlich die Ammoniakbasen mit dem Aethylen verglichen und somit auch die Grundprincipien, die ich oben entwickelt habe, wenigstens der Hauptsache nach als richtig anerkannt.

Ich erlaube mir, doch einige beiläufige Bemerkungen gelegentlich der näheren Entwicklung der Odling'schen Auffassung beizufügen.

Der Vergleich zwischen  $\text{H}^2 \text{N} \cdot \text{H}^3 \text{N}$  oder  $\text{H}^5 \cdot \text{N}$  als „einwerthiges Radikal Ammonamidogen“ mit dem einwerthigen Radikale Methylmethylen oder Aethyl  $\text{H}^3 \text{C} \cdot \text{H}^2 \text{C}$  oder  $\text{H}^5 \text{C}^2$  kann sehr leicht zu ganz irrigen Vorstellungen führen. Als einwerthiges Radikal in demselben Sinne wie  $\text{H}^5 \text{C}^2$  wirkt  $\text{H}^5 \text{N}^2$  jedenfalls nicht.  $\text{H}^3 \text{N} \cdot \text{NH}^3$  entspricht  $\text{H}^2 \text{C} \cdot \text{CH}^2$ . Weiter zu gehen ist überflüssig, weil die in beiden Fällen noch übrigen zwei Atomeinheiten ganz verschieden wirken. Uebrigens ist bemerkenswerth, dass der Verfasser, obgleich er im



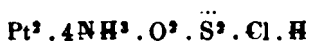
Anfänge zu beweisen sucht, dass man nicht umhin kann, Chlorammonium für  $\text{NH}^4\text{Cl}$  anzusehen, und nicht für  $\text{NH}^3\text{HCl}$ , doch überall, wo von dem verdoppelten Ammoniak die Rede ist, den chemisch wirksamen Stickstoff dreiatomig annimmt, während doch eben hier die Fünfatomigkeit so entschieden hervortritt, dass die Alkalien fast nie das Ammoniak, sondern das Ammoniumoxyhydrat abscheiden. Typische Rücksichten brauchten nicht dazu Anlass zu geben, weil doch in  $\text{H}^3\text{N}^2$  ein unbedingt fünfatomiger Stickstoff angenommen wird.

Endlich kann ich nicht umhin zu bemerken, dass, wie es mir scheint, der Verfasser nicht mit genügender Schärfe den ersten Grundsatz der atomistischen Auffassung, d. h. die tatsächlich gegebenen Verbindungswerthe, festhält. So lässt sich beim ersten Blicke kaum verkennen, dass die unter dem Namen Ammondiplatinamine angeführten Verbindungen in keiner Weise Diplatinverbindungen sein können. Die angeführten Körper sind achttomig. Das Diplatin kann höchstens sechsatomig angenommen werden. so lange wir noch keinen Anlass haben, das einfach wirkende Platin mehr als vieratomig anzunehmen.

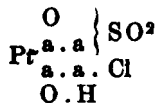
In Bezug auf die experimentellen Belege wäre es wünschenswerth, dass nicht, wie es aus der geschichtlichen Einleitung erhellt, die in Schweden gemachten Untersuchungen ganz unbekannt geblieben wären, was um so mehr bemerkenswerth ist, weil die wichtigsten von den in jeder Hinsicht beachtenswerthen Abhandlungen von Cleve, d. h. über die erste Base Reiset's und die Gros'sche Basis, in den Jahresberichten (1867, 321) und z. B. Bull. Soc. Chim. (VII, 12) im Auszuge zu lesen ist. Ueber die jedenfalls schon lange bekannte „einfachste der Platinsalmiakverbindungen“ werden Cleve's neueste Untersuchungen näheren Aufschluss geben. Schade, dass es nicht bestimmter angegeben wird, welche der Isomeren bei directer Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorür erhalten worden ist.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen gehe ich zur etwas näheren Besprechung der Platinbasen über.

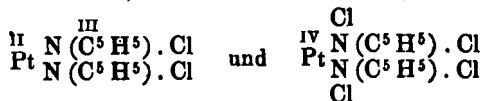
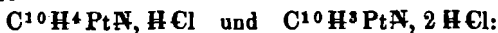
Als ich in meiner oben citirten Arbeit meine theoretische Auffassung von den Metallbasen überhaupt an besonderen, mehr verwickelten Fällen zu prüfen hatte, wählte ich meine Beispiele aus Cleve's oben besprochenen Untersuchungen, weil sie mir eingehender und vollständiger als irgend eine andere über die zunächst wichtigen, rein tatsächlichen Verhältnisse Aufschluss zu geben schienen. Von besonderem Interesse waren mir dabei die vielen <sup>IV</sup>Pt-Verbindungen, welche die augenfälligsten Beweise für den Einfluss des Platzes abgaben, den die Cl-, OH- und Säureatome im Complexe einnehmen, wie z. B. das mit Chlorbarium nicht fällbare Sulfatodiamminchlorid:



oder meiner Auffassung nach:



Auch suchte ich die merkwürdigen und zwar als ganz normal gerechneten Pyridinverbindungen von Anderson (Ann. XCVI. 199) die mir ganz besonders meine Auffassung zu bestätigen schienen, atomistisch zu formuliren. Ich schrieb also das salzsaure Platoso- und Platinopyridin statt

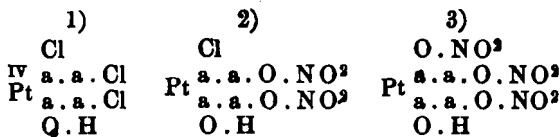


Es ist hier ein dreiatomiges Radikal an unbedingt fünfatomigen Stickstoff gebunden.

Für jetzt führe ich noch einige von Alters her bekannte Verbindungen an, und zwar eben diejenigen, welche Odling als „Ammondiplatinverbindungen“ aufstellt, nämlich Hadow's Chlorid, das Nitrochlorid von Raëwski und das Nitrat von Gerhardt, oder nach Odling:

- 1)  $\text{Cl}^2\text{OPt}^{\text{IV}}(\text{H}^5\text{N}^2)^4 \cdot 4\text{HCl}$ ,
- 2)  $\text{Cl}^2\text{OPt}^2(\text{H}^5\text{N}^2)^4 \cdot 4\text{H}(\text{NO}^3) \cdot \text{Ag}$ ,
- 3)  $(\text{NO}^3)^2\text{OPt}^2(\text{H}^5\text{N}^2)^4 \cdot 4\text{H}(\text{NO}^3) \cdot \text{Ag}$ .

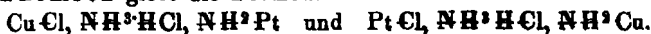
Aus Cleve's Untersuchungen wissen wir, dass auch das Hadow'sche Chlorid Ag enthält. Wir schreiben also ohne Bedenken (a = NH<sup>3</sup>):



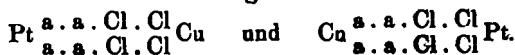
Raëwski's Salz giebt z. B. nach Cleve mit HCl das gewöhnliche Gros'sche Chlorid. Die wahren Diplatinverbindungen hat uns Cleve später kennen gelehrt (s. die Correspondenz).

Ich möchte endlich als sehr einleuchtende Beispiele meiner Auffassung die Doppelsalze von Buckton, z. B.  $\text{PtH}^6\text{N}^2\text{Cl} + \text{CuCl}$ , (Jahresb. 1852, 426) und von Thomsen (1868, 278) atomistisch formulirt anführen.

Thomsen giebt die Formeln:



Sie wären in meiner Weise geschrieben:



Stickstoff an Stickstoff und Chlor an Chlor gepaart, vermitteln in beiden Fällen den Zusammenhang des Ganzen, aber, wie es die Formeln zeigen, in umgekehrter Ordnung. Beide sind ganz normale Haloiddoppelsalze verschiedener Metallammoniakbasen.

Was endlich die Nomenclatur dieser sämtlichen Basen betrifft, möchte ich meinen früher gemachten Vorschlag hier kurz wiederholen.

Die Basen entstehen, obiger Auffassung gemäss, ohne Ausnahme, indem sich z. B. in den Metallchloriden 1, 2 oder 3  $\text{NH}_3$ , so zu sagen, zwischen dem Metalle und dem Haloide einschieben. Man könnte also am einfachsten die neu entstandenen Basen Mono-, Di- oder Triammoniake nennen. Der Kürze wegen möchte aber der schon seit lange hier und dort benutzte Name Ammin statt Ammoniak zweckmässiger sein. Die Vorsilbe Di-, Tri- u. s. w. (Mono- für  $\text{NH}_3$  braucht nicht besonders genannt zu werden) bezeichnete dann nicht die ganze Menge der im Complexe eingehenden Ammoniakatome, sondern einfach die Zahl der an einander gereihten Ammoniake. Das übrige folgt von selbst aus der bekannten Sättigungscapazität des Metalles, besonders wenn es sich wirklich bestätigt, was die bis jetzt gewonnene Erfahrung unzweideutig zu zeigen scheint, dass den extraradikalen Angriffspunkten der Metalle ein für allemal die Fähigkeit abgeht, den Stickstoff des Ammoniaks zu binden.

Das fortwährend doppelte m in der Endsilbe Ammin wäre von besonderem Nutzen, um Verwechslung mit den organischen Aminen und Diaminen (von Amid  $\text{NH}_2$ ), wie Aethylamin, Dithylendiamin u. s. w. vorzubeugen.

Uebrigens hindert natürlich Nichts, für das Mono-, Di- und Triammoniak statt der vollständig ausgeführten Lagerungsformel  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3$  die rein empirischen Ausdrücke  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}^2\text{H}^6$ ,  $\text{N}^3\text{H}^9$  zu benutzen.

Es wären also z. B.

$\text{AuNH}_3 \cdot \text{Cl}$  das Chlorid von Aurosammin,\*)

$\text{Cu} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  oder  $\text{Cu} \begin{matrix} \text{N}^2\text{H}^6 \cdot \text{Cl} \\ \text{N}^2\text{H}^6 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  von Cupridiammin,

$\text{Co} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  oder  $\text{Co} \begin{matrix} \text{N}^3\text{H}^9 \cdot \text{Cl} \\ \text{N}^3\text{H}^9 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  von Kobaltotriammin.

Mit besonderer Berücksichtigung von Cleve's Untersuchungen wollen wir als sehr belehrende Beispiele etwas vollständiger die ganze Reihe von Platinbasen (als Chloride) anführen.

A) von Platosen  $\text{Pt}$

1) Platodiammin:  $\text{Pt} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ , Reiset's erste Basis,

\*) Z. N. Das Chlorid bildet silberglänzende, weisse Schuppen.

2) Platossamin:  $\begin{array}{c} \text{II} \\ \text{Pt} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}^3 \cdot \text{Cl} \\ \text{NH}^3 \cdot \text{Cl} \end{array}$ , Reiset's zweite Basis,

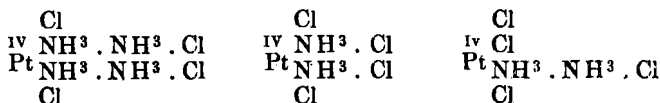
3) Platosamidiammin:  $\begin{array}{c} \text{II} \\ \text{Pt} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{NH}^3 \cdot \text{NH}^3 \cdot \text{Cl} \end{array}$  \*)

B) von Platinicum Pt

4) Platindiammin, Gros' Basis,

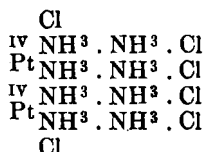
5) Platinammin, Gerhardt's Basis,

6) Platinsemidiammin:

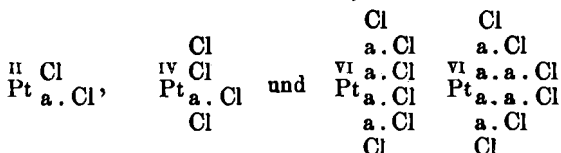


C) von Diplatin Pt

7) Diplatindiammin:



Es kam mir vor, als ich mit den Ergebnissen von Cleve's Untersuchungen bekannt wurde, es möchten, wenn diese Auffassung richtig wäre, noch drei (oder vier) Platinbasen darzustellen sein, nämlich Platossemiammin, Platinsemiammin und Diplatinammin (vielleicht auch eines Monodiammins):



Doch sind jedenfalls die Formeln für die hier, der Kürze wegen, sogenannten Semiammine, zum Theil noch nicht endgültig festgestellt. Von Cleve in Angriff genommene Versuche zur Darstellung der letztgenannten Basen scheinen eine Andeutung davon zu geben, dass vielleicht die Formel 3) verdoppelt werden muss. Verbindungen eines

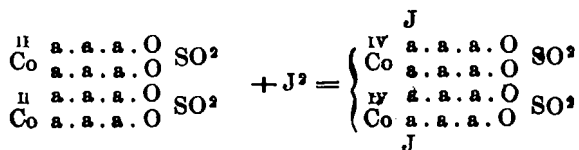
\*) Von grossem Interesse ist das, wie es scheint, vollkommen übereinstimmende übereinstimmende Verhalten des Platines zum Phosphor, wenn auch natürlich hier das allein wirklich basische  $\text{PR}^3$  angewandt werden muss. Von den Verbindungen Cahour's und Gal's (compt. rend. 70 : 897) ist ohne Frage die in Wasser lösliche:  $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{PR}^3 \cdot \text{PR}^3 \cdot \text{Cl} \\ \text{PR}^3 \cdot \text{PR}^3 \cdot \text{Cl} \end{array}$  die daraus entstehende unlösliche, weisse:  $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{PR}^3 \cdot \text{Cl} \\ \text{PR}^3 \cdot \text{Cl} \end{array}$  und die direct erhaltene, unlösliche, gelbe, wahrscheinlich:  $\text{Pt} \begin{array}{c} \text{PR}^3 \cdot \text{PR}^3 \cdot \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array}$  Die Vorliebe zur Bildung von Diamminen (resp. Diphosphaminen) tritt auch hier sehr deutlich hervor.

vieratomigen Diplatins (oder Diplatossams)  $\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Pt}^{\text{IV}}::\text{Pt}^{\text{IV}})$ , sowie die Existenz davon abgeleiteter noch mehr complicirter Verbindungen (z. B. von  $\text{Pt}^4$ ), wären auch theoretisch gar nicht unwahrscheinlich. Die auffallende Aehnlichkeit der Verbindungsgesetze des Platins mit denjenigen des Kohlenstoffs tritt immer deutlicher zu Tage.

In Bezug auf die Kobaltbasen, worüber ich nächstens ausführlicher berichten zu können hoffe, muss ich mich für jetzt, wegen des schon gar zu viel in Anspruch genommenen Raumes, auf einige kurz gefasste Bemerkungen beschränken.

Um meine allgemeine Auffassung der Metallbasen zu bestätigen, waren mir diese Körper ihrer complicirten Zusammenstellung wegen von Anfang an besonders wichtig.

Ich glaubte (Ch. d. Jetztzeit S. 294), das Luteokobaltiak müsste sich wegen der sehr leichten Entsehung des Dikobaltins unmittelbar aus dem Kobaltotriammoniake bei Einwirkung von Jod bilden, nach der Formel:



Diese Methode möchte auch von allen zur Darstellung der Kobaltinbasen bis jetzt vorgeschlagenen die ohne Frage einfachste und ergiebigste sein. In einer halben Stunde lassen sich beliebige Mengen der Salze darstellen, wenn man auch immer am vortheilhaftesten in kleineren Portionen arbeitet. Die ammoniakalische Lösung der Kobaltsulfates wird mit Jod ( $\text{Co}:\text{J}$ ) eine Zeitlang erhitzt. Das gelbe Dikobaltitriamminjodosulfat wird als sehr schwer löslich ohne Schwierigkeit von dem gleichzeitig entstehenden, in Ammoniak äusserst leicht löslichen, rothen Dikobaltinditriammin- (Roseo-) jodosulfat abgeschieden.

In Bezug auf die verschiedenen Derivate dieser gemischten Salze bemerke ich für jetzt nur die grosse Beständigkeit des allerdings vorzüglich normalen Luteo- oder, wie ich, jetzt am meisten geneigt bin anzunehmen, reinen Triammin- (statt Monoditriammin-) complexes. Wird z. B. das Jodosulfat mit Chlor behandelt, so wird das combinirte Ammoniak nicht zerstört, auch nicht das Jod einfach abgeschieden, sondern, wie bei Gegenwart von wahren Alkalien, zum Theil in oxydirtem Zustande fortwährend gebunden. Die Untersuchung wird im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Lund, 5. Januar 1871.