

platosemiaminchlorid, $KCl_2Pt(NH_3Cl)H_2O$, vollständig analoge Verbindungen sind, welche Uebereinstimmungen sowohl in der Krystallform als auch in den chemischen Eigenschaften zeigen. Auf der anderen Seite sind aber die Olefinverbindungen des Platins mit den Olefinverbindungen des Quecksilbers, wie diese aus den Arbeiten von Hofmann und Sand¹⁾ und von mir (l. c.) bekannt sind, eng verknüpft. Sie sind alle als Verbindungen derselben Art, wie die Metallammoniakverbindungen, aufzufassen. Dagegen kann man über die Constitution der complicirten Verbindungen, über welche Denigés in den letzten Jahren eine Reihe Mittheilungen in den Comptes rendus gemacht hat, sich noch keine begründete Meinung bilden.

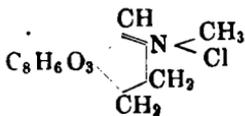
Die Platosemiallylalkoholverbindungen enthalten, wenn die hier angenommene Constitution die rechte ist, ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Ob indessen eine Spaltung bei Verbindungen dieser Art möglich sein wird, ist wohl zweifelhaft, da dieselben vielleicht nicht genügend stabil sind. Dasselbe gilt wohl auch für die Allyloxydmercuriverbindungen. Bei diesen habe ich (l. c. 1653), um zwischen zwei Constitutionsformeln wählen zu können, eine Spaltung mit Hülfe der Rechtsweinsäure versucht, aber ohne Erfolg. Ich glaubte damals hieraus schliessen zu dürfen, dass das Molekül symmetrisch sei, möchte nun aber lieber den folgenden, auf derselben Stelle stehenden Satz hervorheben: Erst weitere Untersuchungen können indessen die Constitution mit Sicherheit feststellen.

Kopenhagen, 11. Juli 1900. Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

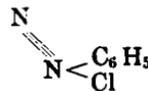
350. A. Hantzsch und M. Kalb: Cotarnincyanid als Pseudosalz.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Diazoniumsalze und Cotarninsalze besitzen, worauf wir schon früher²⁾ hinwiesen, sowohl in formeller als auch in reeller Hinsicht mehrfache Analogien, die sich darauf zurückführen lassen, dass in beiden der Ammoniumstickstoff bei Abwesenheit von Wasserstoffatomen eine mehrfache Bindung enthält:



Cotarniniumchlorid

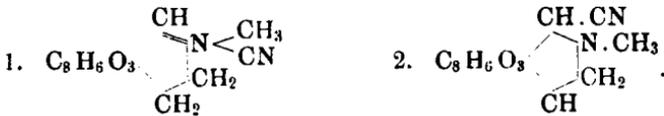


Diazoniumchlorid.

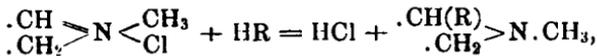
¹⁾ Diese Berichte 33, 1340, 1353, 1358.

²⁾ Diese Berichte 32, 3131.

So haben wir bereits das durch Cyankalium gebildete Cotarnincyanid nicht als echtes Ammoniumcyanid von der unten folgenden Formel 1, sondern wegen seiner von den echten Salzen abweichenden Eigenschaften als ein Pseudosalz von der Formel 2 angesehen, welches also das Cyan nicht am Stickstoff, sondern am Kohlenstoff gebunden enthält.



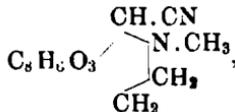
Die inzwischen erschienene, interessante Arbeit von Freund ¹⁾ weist nun einerseits verschiedene Analogien des Cotarnincyanids mit echten Salzen, andererseits aber auch verschiedene Reactionen der Cotarniniumsalze auf, bei denen, ganz ähnlich dem Uebergang der Diazoniumsalze in Syndiazokörper, die neu eintretende Gruppe nicht am Ammoniumstickstoff fixirt wird, sondern unter Lösung der Doppelbindung sich am Kohlenstoff festsetzt:



sodass nach Freund für das Cotarnincyanid die Wahl zwischen beiden »tautomeren« Formeln noch unentschieden bleibt.

Mit Genehmigung des Hrn. Freund, für die wir demselben bestens danken, ist das Cotarnincyanid von uns in derselben Weise untersucht worden, wie die Syndiazocyane. Nach diesen Ergebnissen ist auch das Cotarnincyanid unzweifelhaft ein Pseudosalz mit Tendenz zur Ionisationsisomerie, also zur Bildung von Ionen des Cotarniniumcyanids in wässriger Lösung.

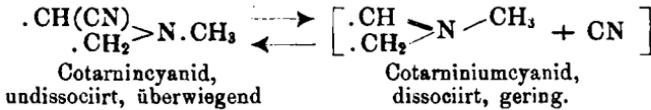
Cotarnincyanid besitzt also nach unserer Ansicht als solches unzweifelhaft die Formel eines organischen Cyanids,



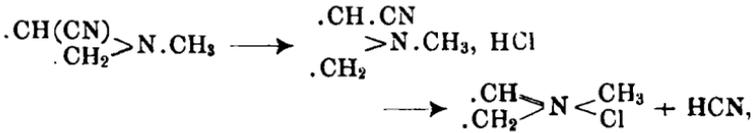
und löst sich deshalb, wie die Syndiazocyane, in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol und Ligroin (was echte Ammoniumcyanide nicht thun), und nur sehr schwer in Wasser. Umgekehrt sollte das echte Salz, das Cotarniniumcyanid, ein echtes, wasserlösliches, völlig dissociirtes und nur untergeordnet hydrolysirtes Salz vom Verhalten des Cyankaliums sein, zumal die Cotarninbase nach unseren früheren Messungen sehr stark ist.

¹⁾ Diese Berichte 33, 380.

Die reelle Verbindung ist aber in wässriger Lösung nur zum kleinsten Theile ionisirt; die Lösung besteht demnach aus folgendem Gleichgewicht:



Dieser geringe dissociirte Antheil, bezw. diese geringe Ionisations-tendenz gen\u00fcgt aber, wie bei den Syndiazocyaniden, um die von Freund nachgewiesenen Ionenreactionen, z. B. die F\u00e4llbarkeit des Cyans durch Silbernitrat und den Uebergang in Cotarniniumsalze und Blaus\u00e4ure durch Minerals\u00e4uren hervorzubringen. Und wenn das Cotarnincyanid viel leichter Blaus\u00e4ure abspaltet, als Syndiazocyanide von \u00e4hnlicher Ionisationstendenz, so wird dies dadurch erkl\u00e4rlich, dass das Cotarnincyanid gleichzeitig auch ein alicyclisches Amin ist, das als solches leicht Salzs\u00e4ure addiren und dann secund\u00e4r Blaus\u00e4ure abspalten wird:



w\u00e4hrend Syndiazocyanide als Azok\u00f6rper viel indifferenten gegen Blaus\u00e4ure sein m\u00fcssen.

Cotarnincyanid ist gleich den Syndiazocyaniden in absolut alkoholischer L\u00f6sung kaum und selbst in w\u00e4ssrig-alkoholischer L\u00f6sung nur sehr wenig zu Cotarniniumcyanid ionisirt, wie der Vergleich mit Cyankalium als einem echten Salz besonders deutlich erkennen l\u00e4sst.

Kaliumcyanid bei 25° in absol. Alkohol bei v_{128} : $\mu = 27.6$.

Cotarnincyanid » » » » » » » : $\mu = 0.27$.

Kaliumcyanid bei 25° in 50-procentigem Alkohol bei v_{256} : $\mu = 45.9$.

Cotarnincyanid » » » » » » » : $\mu = 2.2$.

(nach Abzug des Wasserwerthes): $\mu = 1.8$.

Der verwendete Alkohol besass die spezifische Leitf\u00e4higkeit $s = 0.1 \times 10^{-10}$ bei 25°.

Aus diesen Messungen geht hervor, dass das Cotarnincyanid an sich kein Salz ist; es wird von dem nur wenig dissociirend wirkenden Alkohol fast total als organische Verbindung gel\u00f6st und nur in minimaler Menge gleichzeitig zu dem echten Salze isomerisirt und als solches ionisirt. Rein w\u00e4ssrige L\u00f6sungen von Cotarnincyanid zeigen dagegen auf's Deutlichste das Vorhandensein einer gewissen Menge des ionisirten echten Salzes, des Cotarniniumcyanids, an.

Diese sehr eigenartigen Leitf\u00e4higkeitsverh\u00e4ltnisse k\u00f6nnen nur durch die Auffassung erkl\u00e4rt werden, dass das undissociirte »Pseudo-

salz« durch das Wasser, ähnlich gewissen Pseudosäuren, z. B. der Violursäure, gleichzeitig isomerisirt und ionisirt wird.

Cotarnincyanid sollte als echtes organisches Cyanid in wässriger Lösung ebenso wenig leiten, als in der alkoholischen Lösung; Cotarniniumcyanid sollte umgekehrt als echtes Salz etwa gleich dissociirt sein, wie Cotarniniumchlorid, für das gefunden wurde:

Cotarniniumchlorid bei v_{1024} und 0° : $\mu = 53.4$.

» » » » 25° : $\mu = 96.9$,

welche Werthe sich unter Berücksichtigung der Hydrolyse ähnlich wie für Cyankalium im Vergleich mit Chlorkalium, für Cotarniniumcyanid noch um einige Einheiten erhöhen dürften, sodass man annehmen könnte:

Cotarniniumcyanid bei v_{1024} und 0° : ber. $\mu = \text{ca. } 55$.

» » » » 25° : » $\mu = \text{ca. } 100$.

Thatsächlich ergaben sich folgende Leitfähigkeiten, die wegen der geringen Löslichkeit des Cotarnincyanids in Wasser nur bei grossen Verdünnungen bestimmt werden konnten.

Cotarnincyanid bei v_{1024} und 0° : gef. $\mu = 7.0$.

» » » » 25° : » $\mu = 26.1$.

Hiernach sind also bei 0° rund 87 pCt. und bei 25° rund 74 pCt. des Cotarnincyanids als unverändertes, undissociirtes Pseudosalz gelöst, während nur rund 13, bezw. 26 pCt. in Form der Ionen des Cotarniniumcyanids vorhanden sind.

Ferner ist mit steigender Temperatur die Menge des dissociirten Antheils sehr stark gewachsen. Dies gab Anlass zu den folgenden Messungen bei verschiedenen Temperaturen:

Cotarnincyanid bei v_{1024} zwischen $0-40^{\circ}$.

t	0°	5°	10°	15°	20°	25°	35°	40°
μ (nach Abzug des Wasserwerthes)	7.0	9.5	12.2	15.2	20.4	26.1	38.1	48.4.

Wie man sieht, wächst die Leitfähigkeit, also der dissociirte Antheil, mit der Temperatur äusserst stark; es wird also aus dem undissociirten Pseudosalz bei steigender Temperatur sehr viel mehr echtes, dissociirtes Salz erzeugt, ganz entsprechend dem Verhalten der Violursäure ¹⁾, die mit steigender Temperatur ebenfalls abnorm stark steigende Leitfähigkeiten aufweist. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass eine Cotarnincyanidlösung von v_{1024} beim Erwärmen die deutlich gelbe Färbung der echten, ionisirten Cotarniniumsalze in Folge stark vermehrter Bildung von jonisiertem Cotarniniumcyanid annimmt und dieselbe beim Erkalten wieder nahezu völlig verliert. Wie bei der Violursäure erhält man deshalb auch hier abnorm hohe und mit der Temperatur stark steigende

¹⁾ Diese Berichte 32, 1740.

Temperaturcoefficienten (β), wenn man dieselben nach der Formel

$\beta = \frac{\mu_{10} - \mu_{00}}{\mu_{00} \cdot t}$ berechnet. Es ergibt sich

	0-5°	0-10°	0-15°	0-20°	0-25°	0-35°	0-40°.
$\beta =$	0.0714	0.0743	0.0781	0.0957	0.1091	0.1269	0.1465.

Echte Salze besitzen bekanntlich zwischen 0° und 40° den sehr viel kleineren, fast constanten Temperaturcoefficienten von 0.02.

Die obigen Messungen werden bei noch höheren Temperaturen allerdings ungenau, denn die Lösungen beginnen alsdann nach Blausäure zu riechen, erleiden demnach eine gewisse Zersetzung. Dieselbe ist jedoch bis zu 40° nicht merklich, da bis dahin beim Abkühlen der Lösungen die ursprünglichen Leitfähigkeitswerthe mit ganz geringen Abweichungen zurückerhalten werden.

Auf 60° erhitze Lösungen zeigten dagegen beim Erkalten nicht die ursprünglichen Werthe (μ_1), sondern viel höhere Werthe (μ_2):

	35°	40°	45°	50°	55°	60°
μ_1	38.1	48.4	61.4	74.3	88.0	102.0
μ_2	52.8	62.5	70.2	80.4	91.0	102.0,

zweifellos deshalb, weil aus dem wenig leitenden Cyanid gewisse Mengen der sehr gut leitenden Cotarninbase gebildet werden.

Dem raschen Leitfähigkeitszuwachs entspricht auch die rasche Löslichkeitszunahme, die danach also durch zunehmende Bildung des echten, wasserlöslichen Cotarninincyanids zu erklären ist. Möglicherweise ist Letzteres in einer siedenden, wässrigen Lösung ausschließlich vorhanden, was sich leider wegen der schon bei niedrigen Temperaturen störenden Zersetzung in Cotarnin und Blausäure nicht experimentell exact prüfen lässt.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch constatirt, dass die etwa 90° heisse, wässrige Lösung deutlich alkalisch reagirt und diese Reaction, natürlich viel schwächer, dann auch beim Erkalten auf 0° beibehält; ebenso bekommt man eine deutlich alkalische Reaction, wenn man überschüssiges Cotarnincyanid bei Zimmertemperatur in Leitfähigkeitswasser einträgt, das mit einer Spur empfindlicher Lakmустinctur versetzt ist, oder wenn man die alkalische Cyanidlösung auf Lakmuspapier mit Wasser zusammenbringt.

Messungen des Systems (Cotarninchlorid + KCN \rightarrow Cotarnincyanid + KCl) ergaben nach Subtraction des Chlorkaliumwerthes nicht unerheblich geringere Leitfähigkeitswerthe für Cotarnincyanid. Gefunden wurde nämlich als stationärer Endwerth:

I. II.

(Cotarnincyanid + KCl) bei v_{1024} und 0° 81.6 82.1,

wodurch nach Abzug von Chlorkalium = 76.3 sich für Cotarnincyanid ergeben würde $\mu_{1024} = 5.3$ bzw. 5.8, während in der rein wässrigen Lösung $\mu_{1024} = 7.0$ gefunden wurde.

Es wurde aber constatirt, dass eine Lösung von Cotarnincyanid nach Zusatz von 1 Mol. Chlorkalium ihre Leitfähigkeit um denselben, für die starke Verdünnung relativ grossen Betrag verminderte. Hierdurch wird angedeutet, dass Pseudosalze durch andere, auch nicht gleichionige Elektrolyte einen viel stärkeren Leitfähigkeitsrückgang erfahren, als echte Salze, was freilich durch eingehendere Versuche noch zu bestätigen wäre.

Die Lösung des Cotarnincyanids wird schon durch Einleiten einiger Blasen von Kohlendioxyd erheblich verändert: es tritt bald eine deutliche Gelbfärbung ein und die Leitfähigkeit nimmt stark zu, was auf Bildung von Cotarniniumcarbonat aus undissociirtem, nicht leitendem Cotarnincyanid zurückzuführen ist.

Vielleicht hängt es damit zusammen, dass die Leitfähigkeit einer aus Cotarnin und reiner Blausäure bereiteten Cotarnincyanidlösung stets um etwa 4 Einheiten grösser ausfiel, als die direct aus dem Cyanid bereitete Lösung.

Sehr bemerkenswerth ist aber schliesslich folgende Beobachtung: Während aus den Mischungen (Diazoniumchloride + Cyankalium) in wässriger und alkoholischer Lösung, ebenso aus (Cotarniniumchlorid + Cyankalium) in alkoholischer Lösung und auch in wässriger Lösung bei 25° sofort der stabile Endzustand hergestellt, also augenblicklich der constante Endwerth der Leitfähigkeit erreicht wird, zeigt das System Cotarniniumchlorid + Cyankalium in wässriger Lösung bei 0° unmittelbar nach dem Vermischen der Lösungen eine erheblich grössere Leitfähigkeit, die erst allmählich auf den constanten Endwerth sinkt.

Von 6 Versuchen mit gesondert dargestellten Lösungen, welche eine gute Uebereinstimmung zeigten, seien nur folgende angeführt:

Cotarninchlorid + KCN \rightarrow Cotarnincyanid + KCl bei v_{1024} und 0°.

Zeit	0	2	5	10	30	60	180 Min.
I.	88.8	86.4	86.0	85.6	83.0	82.3	81.6
II.	90.0	88.6	87.5	86.9	83.9	82.1	—
III.	89.8	88.2	87.1	84.6	82.9	81.9	—

Zieht man hiervon den Werth für Kaliumchlorid = 76.3 ab, so bleibt für das Cotarnincyanid ein

Anfangswerth von I = 12.5; II = 13.7; III = 13.5 und
ein Endwerth » I = 5.3; II = 5.8; III = 5.6.

Es findet also ein Rückgang der Leitfähigkeit um 7.2 bzw. 7.9 Einheiten statt. Dass dies kein Beobachtungs- bzw. Temperatur-Fehler ist, geht auch daraus hervor, dass, wie bereits erwähnt wurde, die Leitfähigkeit bei 25° und in anderen, chemisch nicht veränderlichen Systemen auch bei 0° sehr rasch constant wurde.

Dieses langsame Sinken der Leitfähigkeit auf den constanten Endwerth bei 0° kann auch hier nur analog der Umwandlung der echten Farbstoffammoniumcyanide in die Pseudoammoniumcyanide erklärt werden: im Anfang ist, durch Reaction des echten Ammoniumchlorids mit dem Cyankalium, noch etwas mehr dissociirtes, leitendes Cotarniniumcyanid vorhanden, welches erst allmählich auf die dem stabilen Gleichgewichtszustand entsprechende, geringere Menge zurückgeht, sich also in einer messbaren Zeit zu Cotarnincyanid isomerisirt, entsprechend den langsamen Umlagerungen vieler anderer Ammoniumcyanide zu den Pseudoammoniumcyaniden (Pseudosalzen). Bei 25° erfolgt die Umlagerung, entsprechend der sofortigen Constanz des μ -Werthes so rasch, dass sie messend nicht mehr zu verfolgen ist.

Wir fügen noch hinzu, dass nach den Untersuchungen von Stock¹⁾ das Methylphenylhydrocyanauramin sich dem Cotarnincyanid ganz ähnlich verhält; auch für Ersteres wird in Lösung aus rein chemischen Gründen ein Gleichgewichtszustand zwischen dissociirtem Ammoniumcyanid und undissociirtem, organischem Cyanid angenommen.

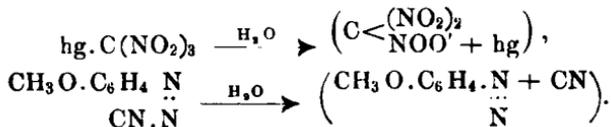
Aus den Beobachtungen über Syndiazocyanide und Cotarnincyanid, sowie denjenigen von Ley über Quecksilbernitroform lässt sich eine allgemeine Charakteristik von »Pseudosalzen« geben.

Pseudosalze sind als echte, organische Verbindungen auch in indifferenten organischen Lösungsmitteln löslich, also nicht nur in Alkohol, Aether, Pyridin, sondern namentlich auch in Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin, Chloroform). Beispiele: Quecksilbernitroform, Syndiazocyanide, Cotarnincyanid.

In den dissociirend wirkenden Lösungsmitteln vom Wassertypus, hauptsächlich aber in Wasser selbst, isomerisiren sie sich, aber nur unter gleichzeitiger Ionisation mehr oder minder vollständig zu den strukturverschiedenen Ionen der im festen Zustande nicht beständigen, echten Salze. Der aus der Leitfähigkeit zu ermittelnde Dissociationsgrad giebt somit (in verdünnten wässrigen Lösungen) gleichzeitig auch den Ionisationsgrad an.

Der Umfang dieser chemischen Veränderung schwankt bei den Pseudosalzen in ähnlich weiten Gruppen, wie bei den Pseudosäuren.

Totale oder weitgehende Isomerisation findet statt z. B. nach Ley beim Quecksilbernitroform, ausserdem beim Anisol- und Pseudocumol-Syndiazocyanid, die also in wässriger Lösung fast nur aus den Ionen der echten Salze bestehen. Beispiele:



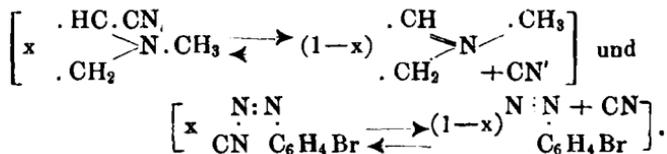
¹⁾ Diese Berichte 33, 319.

ganz analog wie von den Pseudosäuren das Nitroform sich fast total zu Isonitroform-Ionen umwandelt.

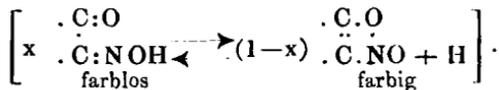


Im Gegensatz dazu findet z. B. keine, bzw. keine merkbare Veränderung (Isomerisation) statt bei gewissen, halogenreichen Diazocyaniden, die also auch in wässriger Lösung (fast) nur aus undissoziiertem Pseudosalz bestehen, z. B. beim Dibrom- und Tribrom-Syndiazocyanid — analog dem Verhalten mancher Pseudosäuren, z. B. der Aethylnitrolsäure, die in wässriger Lösung fast nur in der gewöhnlichen Oximform $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \leftarrow \text{NO}_2 \\ \leftarrow \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ vorhanden ist und sich erst durch Alkalien zu den Salzen der echten, farbigen Säure isomerisirt.

Verbindungsglieder zwischen diesen beiden extremen Fällen bilden gewisse Pseudosalze, z. B. das Cotarnincyanid und die *p*-Chlor- und *p*-Brom-Syndiazocyanide, bei welchen eine partielle Isomerisation stattfindet. Die wässrige Lösung stellt dann einen Gleichgewichtszustand zwischen mehr oder minder viel undissoziiertem Pseudosalz und den Ionen des echten, dissociierten Salzes her:



Dem entspricht bei den Pseudosäuren das Verhalten der Violursäure, die in wässriger Lösung ein Gleichgewicht zwischen undissoziierter, farbloser Violursäure und den Ionen der in freiem Zustand unbekanntem, farbigen, echten Violursäure darstellt:



Dieses Gleichgewicht ist in beiden Fällen mit der Temperatur sehr stark veränderlich: derartige Pseudosäuren und Pseudosalze zeigen also abnorm stark wachsende Temperaturcoefficienten (bzw. Affinitätsconstanten) — und zwar stets in dem Sinne, dass mit steigender Temperatur die Isomerisation des Pseudosalzes zu den Ionen des echten Salzes stark zunimmt.