

nenten fällt jedoch nicht das reine Salz, sondern ein Chloroformadditionsproduct desselben aus. Dasselbe bildet goldgelbe, glänzende Speere, die in den meisten Lösungsmitteln, auch in Chloroform, unlöslich sind. Acetonitril löst sie jedoch spielend. Sie sind sehr beständig, selbst concentrirte Säuren greifen erst beim Erwärmen an, ebenso wirken Ammoniak oder verdünnte Alkalien.

Analyse der exsiccatorrocknen Substanz (ausgeführt analog der vorigen):

0.1006 g Sbst.: 0.0900 g AgCl. — 0.1252 g Sbst.: 0.0206 g Au, 0.0066 g SiO₂. — 0.1009 g Sbst.: 0.0173 g Au, 0.0051 g SiO₂. — 0.1319 g Sbst.: 0.0223 g Au, 0.0071 g SiO₂.

C₄₆H₃₄O₆Cl₇SiAu. Ber. Cl 21.47, Au 17.06, Si 2.46.

Gef. » 22.12, » 16.45, 17.15, 16.91, » 2.48, 2.38, 2.53.

Die Analyse stimmt also auf 1 Mol. Goldsalz + 1 Mol. Chloroform. Das Letztere wird beim Erhitzen auf 70° abgegeben.

0.1279 g Sbst. ergaben nach Trocknen auf 70° bis zur Gewichtsconstanz einen Verlust von 0.0136 g.

Ber. für 1 Mol. Chloroform 10.33. Gef. 10.69.

Das zurückbleibende Product, welches seine Krystallform beibehält und nur etwas gelber aussieht, ist das reine Goldsalz vom Schmp. 258—259°; denn eine Chlorbestimmung, ausgeführt durch Zersetzen der Substanz mit Sodalösung und Titration, nach vorherigem Zusatz von Magnesiumsulfat mit $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung, ergab stimmende Zahlen:

0.1120 g Sbst : 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silberlösung.

C₄₅H₃₈O₆Cl₄SiAu. Ber. Cl 13.69. Gef. Cl 13.61.

Zürich, 9. Mai 1903.

291. Hermann Grossmann: Ueber die Doppelsalze der Alkaligruppe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 7. Mai 1903.)

Vor Kurzem hat F. Ephraim¹⁾ ausgehend von gewissen Regelmässigkeiten bei der Bildung von Alkalidoppelfluoriden mit Vanadinfluorid, Vd₂F₆, und den Vanadinoxyfluoriden VdOF₂ und VdO₂F₁, das für alle Halogendoppelvebindungen gültige Gesetz aufgestellt, »die Zahl der Halogenalkalimoleküle, welche an das als Centralatom fungirende Schwermetallhalogen herantreten können, fällt mit steigendem Atomgewicht des positiven Metalls.

¹⁾ J. Ephraim, diese Berichte 36, 1177—1184 [1903].

Die Schwermetalle schliessen sich in Folge ihres grösseren Atomgewichts den Kalium- und nicht den Ammonium- und Natrium-Verbindungen an.« Hierzu möchte ich auf Grund des vorhandenen That-sachenmaterials, sowie einiger selbstständiger Beobachtungen Folgendes bemerken.

Wenn die Grösse des Atomgewichts des positiven Metalls entscheidend für die Anlagerungsfähigkeit ist, so müssen Rubidium und Cäsium sich dem Kalium und nicht etwa dem Ammonium anschliessen. Statt dessen sehen wir sehr häufig den Fall, dass Cäsiumhaloid nicht nur leichter als Kalium-, sondern auch als Ammonium-Haloid addirt wird. Abgesehen von den sehr häufigen Fällen, wo Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salze analoge Zusammensetzung haben, zeigt das Cäsium in den folgenden Verbindungen eine die Alkalimetalle mit niedrigem Atomgewicht übersteigende Additionsfähigkeit. $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{CsBr}^1$), $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{CsCl}^2$), $\text{PbBr}_2 \cdot 4\text{CsBr}^3$), $\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}^4$), $\text{ZnJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}^5$), $\text{HgJ}_2 \cdot 3\text{CsJ}^6$) übertreffen die Ammonium- und Kalium-Verbindungen, soweit Letztere, entgegen dem Ephraim'schen Gesetz, überhaupt existenzfähig sind. Vom Kobaltbromür kennt man bisher nur Cäsium-doppelverbindungen ⁷). Das Rubidium aber zeigt in seinen Verbindungen die grösste Analogie mit dem Ammonium. Auch haben Rubidium- und Ammonium-Salze, wie sich aus den Untersuchungen von I. Traube ⁸) ergibt, gleiches Atomvolumen. Letzteres ist nicht nur grösser als das des Natriums, sondern übertrifft noch das Kalium um ca. 10 Einheiten.

Es ist deshalb zwar berechtigt, sterische Anschauungen in die Systematik der Doppelsalze einzuführen, aber es empfiehlt sich dann vor allem auch das Atomvolumen zu berücksichtigen. Es erscheint überhaupt zur Zeit nicht möglich, ein für alle Alkalimetalle gültiges Gesetz der Doppelhalogenverbindungen aufzustellen. Denn da das Ammonium ein grösseres Molekularvolumen als das Kalium besitzt, so erscheint auch die Erklärung, die Ephraim für die in sein System nicht passende Thatsache beibringt, dass nämlich der Wassergehalt der Ammonium-Salze nicht wie es das Atomgewicht verlangen sollte, zwischen dem der Natrium- und Lithium-Salze, sondern zwischen dem der Natrium- und Kalium-Salze rangirt, nicht haltbar. Für die grosse Analogie des Ammoniums und des Rubidiums spricht ferner ein

¹) Wells, Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 417. ²) *ibid.* 418.

³) Wells und Walden, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 203.

⁴) Wells und Walden, Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 271.

⁵) Wells und Campbell, Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 275.

⁶) Wells, Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 411.

⁷) Campbell, Zeitschr. für anorgan. Chem. 8, 126.

⁸) I. Traube, diese Berichte 27, 3173 [1894]. Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 11. Erdmann und Köthner, Ann. d. Chem. 294, 71.

kürzlich von mir studirter Fall. Quecksilberjodid löst sich überaus leicht in der Kälte in wässrigem conc. Bromammonium. Die in der Kälte gesättigte Lösung wurde über conc. Schwefelsäure verdunstet. Nach Entfernung von Bromammonium wurde ein schön krystallisirtes, luftbeständiges Bromjodid erhalten, welches durch Wasser in die Componenten gespalten wurde, wobei Jodquecksilber ausfiel. Alkohol löst unzersetzt mit gelber Farbe.

0.2900 g Sbst.: 0.1130 g HgS. — 0.287 g Sbst.: 0.1115 g HgS. — 0.3600 g Sbst.: 0.1420 g HgS. — 0.685 g Sbst.: 0.267 g HgS. — 0.5450 g Sbst.: 14 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-S. — 0.990 g Sbst.: 22.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-S.

2 HgJ₂. 3NH₄Br. Ber. Hg 33.34, NH₄ 4.51.
Gef. » 33.58, 33.48, 33.99, 33.59, » 4.64, 4.08.

»Die etwa 1 cm langen, rhombischen Krystalle sind dünn tafelförmig ausgebildet; sie zeigen eine prismatische Zone, begrenzt von einer dazu senkrechten Basis. Es zeigt sich ein deutlicher Dichroismus zwischen gelb und blassgelb, parallel und senkrecht zu den Prismenkanten.« (Dudenhausen.)

Durch Lösen von Jodquecksilber (1 Mol.) in mässig concentrirter Bromammoniumlösung (2 Mol.) in der Wärme und Concentriren auf dem Wasserbade wurde ein der vorigen Verbindung äusserlich sehr ähnliches, zweites Bromjodid erhalten.

0.4310 g Sbst.: 0.1510 g HgS. — 0.5250 g Sbst. 0.187 g HgS. — 0.7402 g Sbst.: 22 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-S.

HgJ₂. 2NH₄Br. Ber. Hg 30.82, NH₄ 5.57.
Gef. » 30.20, 30.66, » 5.37.

Während ich aber auch ein Bromjodid des Rubidiums leicht durch Lösen von Jodquecksilber in Bromrubidium darstellen konnte, gelang es mir auf keine Weise, ein analoges Kaliumsalz zu erhalten. Es löst sich zwar in der Wärme eine beträchtliche Menge Jodquecksilber in Bromkalium auf, aber beim Erkalten krystallisirt der grösste Theil wieder aus. Die darauf anschliessenden Krystalle von Bromkalium enthalten zwar Quecksilber aber in sehr geringer Menge.

Es liegt hier also der interessante Fall vor, dass Ammonium-, Rubidium-, und Cäsium-Salze¹⁾ existiren (Letztere sogar in 3 verschiedenen Typen, deren Maximaltypus HgJ₂. 3CsBr beim Ammonium nicht beobachtet werden konnte), während Kaliumsalze bisher nicht darstellbar waren. Ich möchte mir das Studium der Bromjodide des Natriums und Lithiums vorbehalten. Die für das Rubidiumsals, welches in gelben, äusserlich von Ammoniumsals nicht unterscheidbaren Tafeln erhalten wurde und in seinem Verhalten gegen Wasser und Alkohol diesem vollkommen gleicht, erhaltenen Zahlen sind:

¹⁾ Wells, Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 418.

0.6040 g Sbst.: 0.1794 HgS. — 0.611 g Sbst.: 0.1810 g HgS, 0.2110 g Rb₂SO₄.

HgJ₂.2RbBr. Ber. Hg 25.53, Rb 21.77.
Gef. » 25.60, 25.54, » 22.10.

Von Chlorojodiden ist nur ein Cäsiumsalz¹⁾ bekannt; auch mir gelang es nicht, andere Verbindungen mit Chloriden von niedrigerem Atomgewicht zu erhalten.

Endlich möchte ich darauf hinweisen, dass die Cyanverbindungen, die nach den Werner'schen Anschauungen principiell nicht verschieden von den Halogenverbindungen sind (man könnte auch die Rhodanverbindungen ebenfalls hinzuziehen), sich dem Gesetz von Ephraim nicht fügen. Während die Kaliumdoppelyanide von Zink, Cadmium, Quecksilber nach der Formel R(CN)₂.2KCN zusammengesetzt sind, folgen die Natriumsalze dem Schema R(CN)₂.NaCN + aq. Sie enthalten allerdings Wasser; wie weit aber Letzteres zum Molekül gehört, erscheint fraglich. Die Cyanide des Zinks, 2NaCN.Zn(CN)₂ + 5H₂O, und des Cadmiums, 2NaCN.Cd(CN)₂ + 3H₂O, hat vor Kurzem Loebe²⁾ untersucht. Das Quecksilbersalz, über welches in der Literatur eine irrthümliche Angabe, nach der es in regulären Octaëdern mit einem Wassergehalt von 4 Mol. krystallisiren soll, existirt³⁾, erhielt ich aus den Componenten in langen, prismatischen Nadeln. Es besitzt denselben Wassergehalt wie das entsprechende Natriumcadmiumcyanid.

0.602 g Sbst.: 0.4240 g HgS, 0.1350 g Na₂SO₄. — 0.4710 g Sbst.: 0.3330 g HgS, 0.102 g Na₂SO₄. — 0.8400 g Sbst.: 0.1860 g Na₂SO₄.

2Hg(CN)₂.2NaCN + 3H₂O. Ber. Hg 60.80, Na 7.00.
Gef. » 60.70, 60.96, » 7.27, 7.03, 7.18.

Auch durch Kocheu von Quecksilberoxyd mit Cyannatrium entsteht dieses Salz. Vergleichende Leitfähigkeitsbestimmungen dieser Natriumsalze mit den Kaliumdoppelyaniden, die nach den Bestimmungen Walden's⁴⁾ auf zweibasische Säuren stimmende Zahlen ergaben, dürften die Frage zur Entscheidung bringen, ob die Natriumsalze sich von einbasischen Säuren, HR(CN)₃, ableiten, was ja gegen die Ephraim'schen Regeln sprechen würde.

Die Eigenschaft der Cyanüre, weniger Natriumcyanid als Kaliumcyanid zu addiren, findet sich auch beim einwerthigen Kupfer. Ueber Natriumkupfercyanüre existirt eine einzige, gänzlich unzureichende Notiz⁵⁾ ohne Angabe der Eigenschaften der betreffenden Verbindungen,

1) *ibid.* 2) Loebe, Zur Kenntniss der Zink- und Cadmium-Cyanide. Dissertation, Jena 1902.

3) Jackson, Pharm. Centralblatt 1836, 350.

4) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 375.

5) Meillet, Journal de Pharmacie 1843, 443.

wie ohne Analysenresultate. Ich habe bisher 2 Natriumkupfercyanüre erhalten, ein durch Wasser zersetzbares, $\text{CuCN} \cdot \text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}$, welches dem prismatischen Salz von Rammelsberg, $\text{CuCN} \cdot \text{KCN}$, entspricht, sowie ein leicht lösliches, aus Wasser umkrystallisirbares Salz, $\text{CuCN} \cdot 2\text{NaCN} + 3\text{H}_2\text{O}$, welches sich von dem Gmelin'schen Salz, $\text{CuCN} \cdot 3\text{KCN}$, wie die oben erwähnten Cyanide durch den Mindergehalt an Cyannatrium, sowie durch den Wassergehalt unterscheidet.

Das erste Salz entsteht leicht durch Lösen von Kupfercarbonat in Cyannatriumlösung in der Wärme, sowie bei der Einwirkung von Kupfer-Chlorür und -Bromür auf Natriumcyanidlösung in grossen Mengen beim Concentriren der vom überschüssigen Kupfersalz befreiten Lösung.

Es krystallisirt in farblosen, monoklinen Nadeln mit ausgesprochener Zwillingbildung. Wasser scheidet Kupfercyanür ab; in überschüssiger Cyannatriumlösung ist die Verbindung unter Bildung des löslichen Cyanürs leicht löslich. Es wurden auf verschiedenem Wege dargestellte Präparate untersucht. Die Wasserbestimmung geschah durch Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtsconstanz. Das Salz wird beim Entwässern undurchsichtig.

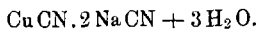
0.503 g Sbst.: 0.227 g Cu_2S , 0.2200 g Na_2SO_4 . — 0.6300 g Sbst.: 0.284 g Cu_2S , 0.273 g Na_2SO_4 . — 0.3425 g Sbst.: 0.1565 g Cu_2S , 0.1465 g Na_2SO_4 . — 0.3910 g Sbst.: 0.081 g H_2O . — 0.3280 g Sbst.: 0.0690 g H_2O . — 0.4260 g Sbst.: 0.089 g H_2O .



Ber. Cu 36.40, Na 13.19, H₂O 20.60.
Gef. » 36.04, 36.00, 36.50, » 14.17, 14.06, 13.87, » 20.72, 21.04, 20.00.

Die zweite Verbindung wurde aus überschüssigem Cyannatrium in farblosen, leicht löslichen, rhombischen Säulen erhalten. Im Verhalten gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Natrium- und Kalium-Verbindungen natürlich gleich. Je mehr Alkalicyanid vorhanden ist, um so unvollständiger wird die Fällung des Kupfers, um bei überschüssigem Alkalicyanid praktisch = 0 zu werden.

0.4418 g Sbst.: 0.1430 g Cu_2S , 0.2640 g Na_2SO_4 . — 0.461 g Sbst.: 0.1510 g Cu_2S , 0.2750 g Na_2SO_4 . — 0.488 g Sbst.: 0.162 g Cu_2S , 0.293 g Na_2SO_4 . — 0.3926 g Sbst.: 0.088 g H_2O . — 0.374 g Sbst.: 0.085 g H_2O .



Ber. Cu 26.30, Na 18.63, H₂O 22.35.
Gef. » 25.84, 26.15, 26.50, » 19.39, 19.36, 19.47, » 22.41, 22.70.

Ich beabsichtige eine eingehende Untersuchung¹⁾ der sehr unvollständig untersuchten Doppelcyanide des zweiwerthigen Quecksilbers

¹⁾ Diese Untersuchung hat Hr. stud. Peter von der Forst in Angriff genommen.

und des einwerthigen Kupfers, besonders hinsichtlich des Wassergehalts, sowie in physikalisch-chemischer Beziehung.

Wenn auch die Thatsache übereinstimmend mit den Ephraimischen Regeln richtig ist, dass die Natrium- und Lithium-Salze meistens den grössten Wassergehalt aufweisen, so ist doch ebenso unbestreitbar, dass die Schwermetalle, die doch wegen des hohen Atomgewichts sich den mit weniger Wasser krystallisirenden Kaliumsalzen anschliessen sollten, dies in sehr vielen Fällen keineswegs thun. Als Beispiele seien angeführt:

$\text{PdBr}_2 \cdot \text{SrBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Kaliumsalz 2 Mol. Wasser¹⁾), die Schwermetallverbindungen der Platinbromwasserstoffsäure²⁾, die Verbindungen der Zinnbromwasserstoffsäure³⁾, $\text{CdJ}_2 \cdot \text{SrS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, $\text{CdJ}_2 \cdot \text{BaJ}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾, die Salze der Platinjodwasserstoffsäure⁵⁾, die Salze $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ ⁶⁾, während beide Kaliumverbindungen wasserfrei sind.

Das Atomgewicht allein regelt also anscheinend nicht die Zusammensetzung der Doppelsalze der ganzen Alkaligruppe. Das gleichartige Verhalten der Rubidium- und Ammonium-Salze trotz des ungleichen Atom- resp. Molekular-Gewichts, sowie das besondere Verhalten des Cäsiums spricht dagegen. Aber auch das Atomvolumen allein führt nicht zu allgemeinen Gesetzmässigkeiten. So lassen sich meiner Ansicht nach zur Zeit keine allgemeinen Regeln über die verschiedene Wirksamkeit der einzelnen Elemente der Alkaligruppe in Bezug auf die Bildung von wasserhaltigen Doppelsalzen, abgesehen natürlich von der durch sehr viele Beispiele gestützten Werner'schen Theorie, aufstellen.

¹⁾ Smitt und Wallace, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 6, 380.

²⁾ Topsoe, Journ. chem. Soc. 1868, 273.

³⁾ Raymann und Preis, Journ. chem. Soc. 1884, 436.

⁴⁾ Croft, Phil. Mag. [3] 21, 355.

⁵⁾ Topsoe, Chem. Centralbl. 1870, 683. ⁶⁾ Loebe, l. c.