

427. Hermann Grossmann: Ueber die Doppelsalze der Alkali-Gruppe.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 8. Juli 1903).

Die Einwände, welche F. Ephraim¹⁾ gegen meine Kritik²⁾ seiner Theorie über Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze vorgebracht hat, veranlassen mich zu folgenden Bemerkungen.

1. Ephraim lehnt mit Berufung auf Victor Meyer die von mir geforderte zahlenmässige Berücksichtigung des Atomvolumens neben dem Atomgewicht bei Aufstellung einer »sterischen« Theorie der Doppelsalze ab. Aber allein die Thatsache, dass er zur Stütze seiner Theorie, nach welcher »die Zahl der positiven Halogenalkalmoleküle, welche an das negative Metallhalogen herantreten können, um so grösser ist: I. je kleiner das Atomgewicht des positiven, II. je grösser das des negativen Metalls, III. je kleiner das des Halogens ist«, bei Vergleichung der Natrium- und Ammonium-Salze, besonders hinsichtlich des Wassergehalts, die Annahme machen muss, dass das Ammoniummolekül, welches aus 5 Atomen besteht, einen grösseren Raum einnimmt als das Natriumatom, hätte zu einer genaueren Berücksichtigung des Atomvolumens führen müssen. Denn das Volumen des Ammoniummoleküls ist nicht nur grösser als das Atomvolumen des Natriums, sondern es übertrifft noch das Atomvolumen des Kaliums um 10 Einheiten³⁾. Dass eine zahlenmässige Berücksichtigung des Volumens unter Umständen chemische Analogien erklärt, zeigt die Thatsache, dass Rubidium und Ammonium in ihren Salzen gleiches Atom- resp. Molekular-Volumen besitzen. Die Erfahrung ergibt nicht, wie Ephraim meint, dass das Ammonium seiner Einwirkung nach zwischen dem Natrium und Kalium die Mitte hält, sondern, wie Erdmann und Köthner⁴⁾ mit Recht hervorheben, das Ammonium ist ein getreues Abbild des Rubidiums und nicht des Kaliums. Das gleiche Atomvolumen verknüpft also zwei Alkalimetalle von ganz verschiedenem Atomgewicht. Victor Meyer lehnt in seiner Theorie über den sterischen Einfluss der Orthosubstituenten bei aromatischen Säuren allerdings eine zahlenmässige Berücksichti-

¹⁾ Ephraim, diese Berichte 36, 1912—1914; s. a. 1815—1824, 1177—1184 [1903].

²⁾ Grossmann, diese Berichte 36, 1600—1605 [1903].

³⁾ J. Traube, diese Berichte 27, 3173 [1894]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 11.

⁴⁾ Erdmann und Köthner, Ann. d. Chem. 294, 71—78.

gung des Molekularvolumens ab. Er macht jedoch ausdrücklich darauf aufmerksam¹⁾, dass er seine Theorie der Esterbildung lediglich auf Carbonsäureester, nicht einmal auf Phenoläther angewandt wissen will. Umso mehr erscheint es bedenklich, bei den einfachen Ammoniumsalzen der anorganischen Chemie »sterische Behinderung« anzunehmen.

Denn die Erschwerung der Esterificirung aromatischer Säuren und die anorganischen Ammoniumsalze sind doch zwei gar zu verschiedene Gebiete, als dass man (wenigstens auf Grund der heutigen Kenntnisse) von dem einen auf das andere schliessen kann.

2. Ephraim will die Cyanverbindungen nicht berücksichtigen wissen, da bei ihnen trotz grösster chemischer Aehnlichkeit mit den Halogendoppelsalzen »insofern die »physikalisch sterischen« Verhältnisse ganz andere sein müssen, als das »Halogen« nicht aus einem, sondern aus mehreren Atomen besteht.« Aber das Ammoniummolekül besteht auch aus mehreren Atomen und wird doch von Ephraim mit den übrigen Alkalimetallen verglichen. Dieser Einwand ist also nicht stichhaltig. Eine Theorie der Doppelsalze darf nicht an den vielfachen Beziehungen der Halogensalze zu den Cyanverbindungen achtlos vorübergehen.

Auch erscheint der Ausdruck »physikalisch-sterische Verhältnisse« wenig klar. Das Studium der Molekularvolumen organischer Verbindungen hat gezeigt, dass das Molekularvolumen der Cyangruppe bei 0° ungefähr gleich dem Atomvolumen des Chlors ist. Auch diese Thatsache spricht für die nahen Beziehungen des Cyans zu den Halogenen²⁾.

Nach den Werner'schen Anschauungen bestehen auch keine principiellen Unterschiede der Cyanverbindungen von den übrigen Halogensalzen.

Das gleiche gilt auch von den Rhodanverbindungen. Es bestehen überhaupt zum Theil viel engere Beziehungen zwischen dem Cyan und dem Rhodan-Complex und den Halogenen Chlor, Brom, Jod als zwischen den letzteren und dem Fluor, welches in Bezug auf Complexbildung wie in analytischer Hinsicht (es sei an die Quecksilber-, Silber- und Cupro-Salze erinnert) ein eigenes Verhalten zeigt³⁾.

¹⁾ Victor Meyer, diese Berichte 28, 1798 (Anmerkung) [1895].

²⁾ Horstmann in Graham Otto's Lehrbuch der theoretischen Chemie 1898, 449–450.

³⁾ H. Grossmann, Ueber die Fähigkeit des Rhodanions, complexe Verbindungen zu bilden, im Vergleich zu den Halogen und dem Cyanion, Vortrag gehalten auf dem V. internationalen Congress für ang. Chemie. Kurzes Referat, Chem. Zeitschr. 1903, 583.

3. Eine bemerkenswerthe Abweichung von dem dritten Theil der Theorie nach welchem mit steigendem Atomgewicht des Halogens die Neigung zur Doppelsalzbildung abnimmt, findet sich beim Silber. Es sind hier Doppeljodide von der allgemeinen Form $\text{AgJ} \cdot \text{RJ}$ und $\text{AgJ} \cdot 2\text{RJ}$ bekannt, während Doppelbromide in reinem Zustande nicht erhalten werden konnten und Doppelchloride überhaupt nicht existenzfähig waren¹⁾.

Trotzdem Jodsilber viel schwerer löslich ist als Chlorsilber, ist die complexbildende Kraft des Jodions grösser als die des Chlorions. Die von mir kürzlich aufgestellte Reihe Cl' , Br' , CNS' , J' , CN' zeigt die Steigerung der complexbildenden Kraft dieser Ionen als unabhängig vom Atom- resp. Molekular-Gewicht.

4. Auch die Halogensalze des Cadmiums fügen sich den Gesetzen von Ephraim nicht, wie die folgende Tabelle zeigt.

Chlorosalze:			
1:1	1:2	1:3	1:4
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{NH}_4 \text{Cl}$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{NaCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	—	$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Cl}$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{CsCl}$	—	$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{KCl}$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{RbCl}$	—	—	$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{RbCl}$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{CsCl}$	—	—	—
Bromosalze:			
1:1	1:2	1:3	1:4
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{NH}_4 \text{Br} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdBr}_2 \cdot 2 \text{CsBr}$	$\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{CsBr}$	$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_4 \text{Br}$
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{NaBr} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	—	—	$(\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NaBr})$
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$	—	—	$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{KBr}$
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{CsBr}$	—	—	$\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{RbBr}$
Jodosalze:			
1:1	1:2	1:3	1:4
$\text{CdJ}_2 \cdot \text{NH}_4 \text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{J} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{CsJ}$	—
$\text{CdJ}_2 \cdot \text{NaJ} \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{NaJ} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	—	—
$\text{CdJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{KJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	—	—
$\text{CdJ}_2 \cdot \text{CsJ} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CdJ}_2 \cdot 2 \text{CsJ}$	—	—

Bei den Bromo- und Chloro-Salzen bilden NH_4 , K , Rb den höchsten Typus 1:4. Das Natriumcadmiumbromid $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{NaBr}$ ist äusserst zersetzlich²⁾, während das Rubidiumdoppelsalz unzersetzt aus Wasser umkrystallisirt werden kann³⁾.

Natriumchlorid wird viel schwächer addirt als die Alkalihaloide mit höherem Molekulargewicht mit Ausnahme des Caesiums. Das Alkalimetall mit dem höchsten Atomgewicht bildet den Maximaltypus bei den Jodosalzen, während es in den Chloro- und Bromo-Salzen

¹⁾ Hellwig, Zeitschr. für anorg. Chemie 25, [1900] 178—83.

²⁾ Eder, Photographische Correspondenz XIII, 1876, 88.

³⁾ Nach einer Privatmittheilung von Hrn. Prof. Rimbaech.

von Kalium, Ammonium und Rubidium übertroffen wird. Es giebt wohl kaum ein Metall, bei welchem klarer ersichtlich ist, dass die Theorie von Ephraim kein erschöpfendes Bild der wechselnden Zusammensetzung der Halogendoppelsalze zu geben vermag. Es sei noch hinzugefügt, dass die alkalischen Erden sich dem Kalium in der Bildung des Maximaltypus 1:4 in den Chloro- und Bromo-Salzen anschliessen, dass diese Verbindungen ferner zum Theil recht fest gebundenes Wasser enthalten. Bei der Reaction von Cadmiumhydroxyd auf Fluorammonium vermochte von Helmholt¹⁾ nur die dem niedrigsten Typus 1:1 entsprechende Verbindung $\text{CdFl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Fl}$ zu erhalten, während bei der analogen Reaction auf das Bromid und Chlorid die Tetrasalze $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ und $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$ entstehen, was dem dritten Theil der Ephraim'schen Theorie widerspricht.

5. Was den Wassergehalt der Halogendoppelsalze anbetrifft, so gebe ich gerne zu, dass Ephraim nur von direct an Metall gebundenem Wasser spricht. Dies Zugeständniss beseitigt aber nicht die Bedenken, gegen den mit der ursprünglichen Theorie nicht stimmenden Wassergehalt der Natrium- und Ammonium-Salze. Ueberdies ist eine scharfe exacte Bestimmung des an Metall direct gebundenen Wassers bisher nur in sehr wenigen Fällen geliefert worden²⁾.

6. Ob Cäsiumbromür das einzige Alkalihaloide ist, welches sich mit Cobaltbromür vereinigt, sollen Versuche, die im hiesigen Institut im Gange sind, demnächst ergeben.

7. Meinen Hinweis auf gewisse Cäsiumverbindungen, die bedeutend stärker addirt werden als die anderen Alkalihaloide, erklärt Ephraim selbst auf Grund der Werner'schen Ansichten für unwiderlegbar. Inwieweit Ephraim mit Zuhülfenahme anderer Anschauungen diese »Anomalien« in sein System bringen kann (auf einige andere »Anomalien«, deren Interpretation zu Gunsten der Theorie mir wenig gelungen erscheint, hat er selbst in einer zweiten Mittheilung hingewiesen), wird vielleicht aus späteren Mittheilungen klarer werden.

Da ich nicht beabsichtige, die Discussion über die Ephraim'sche Theorie fortzusetzen, so möchte ich zum Schluss noch bemerken, dass meine Bedenken gegen diese Theorie, deren Hauptfehler meiner Ansicht nach in der zu einseitigen Betonung eines für die Doppelsalzbildung allerdings wichtigen Moments liegt, weder durch die neuesten experimentellen Versuche noch durch die theoretischen Darlegungen Ephraims verringert worden sind.

Münster i. W. Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ von Helmholt, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 136—138.

²⁾ Pfeiffer, Habilitationsschrift 1902, S. 23, Z. 4 v. u.