

### 574. H. Euler: Ueber complexe Ionen des Zinks und Cadmiums.

(Eingegangen am 15. August 1903.)

Die folgenden Resultate schliessen sich einer früheren, kürzlich erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> über complexe Silberbasen an, in welcher nachgewiesen wurde, dass durch Auflösen von Silberoxyd in wässrigen Lösungen von Ammoniak, Methylamin und Aethylamin die freien Basen  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ,  $\text{Ag}(\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3)_2\text{OH}$  und  $\text{Ag}(\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  entstehen. Es war gefunden worden, dass dieselben an Stärke den Alkalien gleichkommen, und dass ihre Stabilität durch die Constanten  $4.5 \cdot 10^{-8}$  bezw.  $1.5 \cdot 11^{-7}$  und  $4.5 \cdot 10^{-8}$  ausgedrückt wird.

An den oben genannten Metallen sind nun ähnliche Messungen angestellt worden; in Betreff der Ausführung gilt, wofern keine besonderen Angaben gemacht sind, das in der erwähnten Mittheilung Gesagte.

#### I.

Zur Bestimmung der Löslichkeiten des Zinkhydroxyds und Cadmiumhydroxyds in wässrigen Ammoniaklösungen wurden dieselben, um Verunreinigungen durch basische Salze zu vermeiden, aus den Nitraten mit reinstem, von Kohlensäure freiem<sup>2)</sup> Alkali gefällt<sup>3)</sup>. Die Präparate erwiesen sich vollkommen frei von Salpetersäure. Da nach den Angaben von H. Herz und A. Hantzsch der Wassergehalt der Hydrate deren Löslichkeit beeinflusst, kamen von jedem Hydroxyd drei verschiedene Präparate zur Anwendung, nämlich:

Zn:	Feuchte Hydrate vom Wassergehalt	74 pCt.,	55 pCt.,	71 pCt.	und bei
					110° getrocknetes Oxyd.
Cd:	»	»	»	»	76 pCt., 50 pCt., 41 pCt.

In folgender Tabelle ist auch die Darstellung der Lösung angegeben. Die Löslichkeiten der verschiedenen Präparate weichen nicht unerheblich von einander ab. Dies dürfte zum Theil davon herrühren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2878 [1903].

<sup>2)</sup> In 1 L  $\frac{1}{1-n}$   $\text{NH}_3$  lösen sich 0.003 g-Mol.  $\text{ZnCO}_3$ . Die unvermeidliche Anwesenheit von etwas Kohlensäure im Hydroxyd beeinflusst also die obigen Resultate nur wenig.

<sup>3)</sup> Das Zinkhydroxyd, welches H. Herz zu seinen Löslichkeitsbestimmungen (Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 280) angewandt hat, war aus dem Sulfat gefällt und nicht auf Schwefelsäure geprüft worden; es enthielt, wie Herz selbst später (Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 357) bemerkt hat, wahrscheinlich basisches Sulfat. Die von diesem Verfasser angegebenen Löslichkeiten sind auch bedeutend grösser als die von mir gefundenen.

dass verschiedene Präparate in verschiedenem Grade colloidal gelöst werden.

Die analytische Bestimmung des Zinks geschah als Oxyd. Die Lösung wurde nach Ansäuern mit Salpetersäure verdampft, der Rückstand erhitzt und geglüht. Das Cadmium wurde als Cadmiumsulfat gewogen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde das Sulfid gefällt, in Salzsäure gelöst und in Sulfat verwandelt.

Mehrere der angegebenen Löslichkeitsdaten sind Mittelwerthe.

Tabelle 1.

Temperatur	Darstellung der Lösung	Conc. des Ammoniaks	Conc. d. Metalls g.-Mol. p. L
Zn			
15—17°	100 ccm 0.5- n. NH <sub>3</sub> + 4 g Zn(OH) <sub>2</sub> (74 pCt. H <sub>2</sub> O)	0.485	0.018
	100 » 1- n. NH <sub>3</sub> + 4 » Zn(OH) <sub>2</sub> (74 » H <sub>2</sub> O)	0.97	0.084
	100 » 0.5- n. NH <sub>3</sub> + 6 » Zn(OH) <sub>2</sub> (55 » H <sub>2</sub> O)	0.485	0.010
	80 » 0.518-n. NH <sub>3</sub> + 4 » Zn(OH) <sub>2</sub> (71 » )	0.500	0.0097
21°	100 » 0.259-n. NH <sub>3</sub> + 3.5 » Zn(OH) <sub>2</sub> (71 » )	0.253	0.0029
	100 » 0.518-n. NH <sub>3</sub> + 2 » ZnO	0.518	0.0070
	100 » 0.259-n. NH <sub>3</sub> + 2 » ZnO	0.259	0.0022
Cd			
16—17°	90 ccm 0.90- n. NH <sub>3</sub> + 4 g Cd(OH) <sub>2</sub> (76 pCt. H <sub>2</sub> O)	0.87	0.008
	90 » 0.48- n. NH <sub>3</sub> + 3 » Cd(OH) <sub>2</sub> (76 » H <sub>2</sub> O)	0.47	0.008
21°	100 » 0.518-n. NH <sub>3</sub> + 2 » Cd(OH) <sub>2</sub> (50 » H <sub>2</sub> O)	0.51	0.0023
	100 » 0.26- n. NH <sub>3</sub> + 1 » Cd(OH) <sub>2</sub> (50 » H <sub>2</sub> O)	0.26	0.0006
	100 » 0.518-n. NH <sub>3</sub> + 2 » Cd(OH) <sub>2</sub> (41 » H <sub>2</sub> O)	0.51	0.0022

Obwohl die einzelnen Löslichkeitsbestimmungen erheblich von einander abweichen, so zeigen doch die Concentrationscurven einen übereinstimmenden Verlauf. Die Löslichkeiten der Hydroxyde steigen bedeutend stärker als proportional der Concentration des Ammoniaks.

Es ist dies bekannt und ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz, wie folgt:

In analoger Weise, wie in der vorhergehenden Mittheilung die Gleichgewichtsconstante des Silberammoniakcomplexes aus der Löslichkeit des Silberoxyds in Wasser und derjenigen in wässrigem Ammoniak berechnet wurde, ergibt sich für die Dissociationsconstante K des Zinkammoniakcomplexes die Formel

$$K = \frac{4 D [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{++}}$$

Es bedeutet D hierbei das Ionenproduct  $\text{Zn} \times (\text{OH})^2$ .

Wäre also die complexe Base vollständig als ternärer Elektrolyt dissociirt und fände keine Dissociationsbeeinflussung durch den disso-

ciirbaren Antheil des Ammoniaks statt, so würde sich die Beziehung ergeben:

$$[\text{Löslichkeit des Zinkhydroxyds}]^3 = \text{const.} [\text{NH}_3]^4,$$

woraus folgt, dass die Löslichkeit des  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  schneller als mit der 1. Potenz, nämlich mit der 1.3. Potenz der Ammoniakconcentration wächst.

Des weiteren ist D bekannt.

Dupré jun. und Bialas<sup>1)</sup> haben mit Hülfe der Telephonmethode nach Kohlrausch gefunden, dass 1 Theil  $\text{ZnO}$  sich bei  $18^\circ$  in 236000 Theilen Wasser löst. Daraus berechnet sich eine Concentration von rund 0.000012 n. Das Ionenproduct D würde hiernach  $7.5 \cdot 10^{-14}$  betragen.

Die Dissociationsconstante K hieraus zu berechnen, ist indessen aus den oben angegebenen Gründen — unvollständige elektrolytische Dissociation und starke Beeinflussung derselben durch das Ammoniak — nicht zugänglich<sup>2)</sup>.

Aus den gleichen Gründen sollen auch die Berechnungen der Resultate von Kuriloff, welcher (Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg<sup>3)</sup>) die Mengen Ammoniak bestimmt hat, die zur Wiederauflösung des frisch gefällten Zinkhydroxyds nöthig sind, hier nicht mitgetheilt werden, ebenso wie meine an Cadmiumsulfat erhaltenen analogen Resultate.

## II.

Die Gleichgewichtsconstanten des Zink- und des Cadmium-Ammoniakcomplexes, welche also einstweilen aus den Löslichkeiten der Hydroxyde nicht berechnet werden können, ergaben sich dagegen mit sehr befriedigender Genauigkeit aus den elektromotorischen Kräften von Concentrationselementen, welche wieder nach dem Schema zusammengesetzt waren:

Metallelektrode | Lösung I | Lösung II (0.05 n. Sulfatlös.) | Metallelektrode.

Die folgenden Tabellen 2 und 3, welche die diesbezüglichen Resultate enthalten, sind analog den Tabellen 4 und 7 in der vorhergehenden Mittheilung angeordnet und wohl ohne Weiteres verständlich.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für angew. Chem. 16, 54 [1903].

<sup>2)</sup> Es würde sich statt der richtigen Constante  $2.6 \cdot 10^{-10}$  der Werth  $180 \cdot 10^{-10}$  ergeben. Uebrigens dürfte nach vorläufigen Bestimmungen von mir die Löslichkeit des  $\text{ZnO}$  von Dupré und Bialas auch etwas zu hoch angegeben sein.

<sup>3)</sup> Vergl. Chem. Centralbl. 1901, II, 1222.

Die Messungen beziehen sich auf 21°. Die Berechnung der Ionenconcentration  $C_2$  geschah für die 2-werthigen Metalle Zn und Cd nach der Nernst'schen Formel

$$P = \frac{0.0588}{2} \log \frac{C_1}{C_2}.$$

Für  $C_1$  ist dabei für Zink der Werth  $0.05 \times 0.43 = 0.0215$ , für Cadmium der Werth  $0,05 \times 0.40 = 0.02$  eingesetzt worden.

In Tabelle 2 beziehen sich die beiden ersten Zeilen, in Tabelle 3 die erste Zeile auf Messungen an der freien complexen Base, alle übrigen Zahlen auf Messungen an den Sulfaten. Alle Concentrationen sind in dieser Mittheilung in g-Molekülen pro Liter angegeben.

Tabelle 2. Zink.

a	b	c	d	e	f
	Lösung I. Concentrationen			P Volt	$K = \frac{d \cdot b^4}{c}$
NH <sub>3</sub>	freies NH <sub>3</sub>	$Zn^{++}(NH_3)_4$	$Zn^{++}$		
0.500	0.475	0.005	$3.5 \cdot 10^{-11}$	0.258	$3.5 \cdot 10^{-10}$
0.250	0.242	0.002	$2.0 \cdot 10^{-10}$	0.236	$3.4 \cdot 10^{-10}$
0.500	0.400	0.020	$2.0 \cdot 10^{-10}$	0.236	$2.5 \cdot 10^{-10}$
1.80	1.70	0.020	$1.1 \cdot 10^{-12}$	0.3025	$4.6 \cdot 10^{-10}$
1.00	0.90	0.020	$4.3 \cdot 10^{-12}$	0.285	$1.7 \cdot 10^{-10}$
0.500	0.400	0.020	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.240	$2.9 \cdot 10^{-10}$
0.450	0.350	0.020	$2.55 \cdot 10^{-10}$	0.233	$1.9 \cdot 10^{-10}$
1.00	0.80	0.036	$1.4 \cdot 10^{-11}$	0.270	$1.6 \cdot 10^{-10}$
0.25	0.200	0.010	$2.0 \cdot 10^{-9}$	0.2065	$3.2 \cdot 10^{-10}$

Als Mittelwerth aus den Messungen an den Zinksulfaten erhalten wir

$$K = 2.6 \cdot 10^{-10}.$$

Tabelle 3. Cadmium.

a	b	c	d	e	f
	Lösung I. Concentrationen			P Volt	$K = \frac{d \cdot b^4}{c}$
NH <sub>3</sub>	freies NH <sub>3</sub>	$Cd^{++}(NH_3)_4$	$Cd^{++}$		
0.500	0.49	0.002	$4.3 \cdot 10^{-9}$	0.196	$1.2 \cdot 10^{-7}$
1.00	0.90	0.02	$4.5 \cdot 10^{-9}$	0.195	$1.5 \cdot 10^{-7}(17^0)$
1.80	1.70	0.02	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.237	$0.8 \cdot 10^{-7}$
0.90	0.85	0.012	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.204	$1.0 \cdot 10^{-7}$
1.00	0.92	0.017	$2.3 \cdot 10^{-9}$	0.204	$1.0 \cdot 10^{-7}$
0.500	0.460	0.009	$2.4 \cdot 10^{-8}$	0.174	$1.2 \cdot 10^{-7}$

Als Mittelwerth sei angegeben:

$$K = 1.0 \cdot 10^{-7}.$$

Unter der einzigen Voraussetzung, dass sich die Nernst'sche Formel in obiger Weise auch auf die vorliegenden Fälle anwenden lässt<sup>1)</sup>, sind die beiden analogen<sup>2)</sup> Complexe  $\overset{++}{\text{Zn}}(\text{NH}_3)_4$  und  $\overset{++}{\text{Cd}}(\text{NH}_3)_4$  von sehr verschiedener Stabilität, und zwar ist der Zinkammoniakcomplex rund 100 Mal beständiger als der Cadmiumammoniakcomplex.

## III.

Nach diesem Ergebniss schien es von Interesse, die beiden complexen Anionen  $\bar{\text{Zn}}(\text{CN})_4$  und  $\bar{\text{Cd}}(\text{CN})_4$  hinsichtlich ihrer Stabilität zu vergleichen. Es sind hier die Ionen  $\bar{\text{CN}}$ , welche das Gleichgewicht nach der Formel bedingen:

$$K = \frac{[\overset{++}{\text{Me}}][\bar{\text{CN}}]^4}{[\overset{++}{\text{Me}}(\text{CN})_4]}$$

Die Ermittlung von  $K$  geschah wieder durch Messungen an Concentrationselementen, welche analog den oben erwähnten combinirt waren. Die Zusammensetzung der »Lösung I« geht aus der folgenden Tabelle hervor, die Lösungen II waren wieder 0.05-norm. Sulfatlösungen.

Tabelle 4.

	a	b	c	d	P Volt <sup>3)</sup>	$K = \frac{d \times b^4}{c}$	K Mittel
	Lösung I. Concentrationen						
	KCN	$\bar{\text{CN}}$	$\bar{\text{Me}}(\text{CN})_4$	$\overset{++}{\text{Me}}$			
Zn	0.200	0.140	0.0175	$8.5 \cdot 10^{-16}$	0.394	$1.8 \cdot 10^{-17}$	} $1.3 \cdot 10^{-17}$
	0.100	0.076	0.0250	$6.0 \cdot 10^{-15}$	0.369	$0.8 \cdot 10^{-17}$	
	0.200	0.140	0.0175	$7.3 \cdot 10^{-16}$	0.395	$1.6 \cdot 10^{-17}$	} $1.4 \cdot 10^{-17}$
	0.100	0.076	0.025	$5.2 \cdot 10^{-15}$	0.370	$0.7 \cdot 10^{-17}$	
	0.020	0.018	0.0067	$1.2 \cdot 10^{-12}$	0.301	$1.8 \cdot 10^{-17}$	

Es ergeben sich also die Mittelwerthe:

$$K_{\text{Zink}} = 1.3 \cdot 10^{-17}, \quad K_{\text{Cadmium}} = 1.4 \cdot 10^{-17}.$$

<sup>1)</sup> Diese Voraussetzung soll an anderer Stelle näher discutirt werden.

<sup>2)</sup> Die Zusammensetzung  $\overset{++}{\text{Me}}(\text{NH}_3)_4$  geht deutlich aus der Constanz der  $K$ -Werthe hervor. Dieselbe ergibt sich auch aus dem Studium des heterogenen Systems  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$  fest —  $\text{NH}_3$  aq., über das an anderer Stelle Mittheilung gemacht werden soll.

<sup>3)</sup> Es sind die hier angegebenen, oft reproducirten und sich sehr constant anstellenden Werthe als die normalen anzusehen. Ueber auffallende elektromotorische Erscheinungen von Zn und Cd in Cyankaliumlösung wird an anderer Stelle berichtet werden.

## IV.

Die Resultate dieser Mittheilung lassen sich also wie folgt zusammenfassen:

Sowohl mit Cyankalium als auch mit Ammoniak bilden Zink und Cadmium analog zusammengesetzte complexe Ionen.

Während die Stabilität der Anionen  $\bar{Zn}(\text{CN})_4$  und  $\bar{Cd}(\text{CN})_4$  annähernd gleich ist, übersteigt die Beständigkeit der complexen Zinkammoniakionen diejenige der entsprechenden Cadmiumammoniakionen um das ca. 100-fache.

A. Werner hat sich leider gerade über die complexen Verbindungen dieser Metalle wenig geäußert, sodass ein Anschluss an sein System erst auf Grund der von ihm eingehender studirten Metalle gesucht werden kann.

Dagegen geben schon die bis jetzt mitgetheilten Zahlen Gelegenheit, die Grundlagen einer Reihe von Speculationen zu prüfen, welchen in wiederholten Darstellungen immer grössere Dimensionen gegeben wurden, und die in neuester Zeit als Theorie der Valenz publicirt worden sind<sup>1)</sup>.

Die Grundlage dieser Speculationen wurde zum ersten Mal gleichzeitig mit den von Bodländer gefundenen<sup>2)</sup> bemerkenswerthen Beziehungen zwischen Löslichkeit, Bildungswärme und Haftintensität veröffentlicht; sie sagt aus, dass jeder Complex aus einem »Neutraltheil« und einem »Einzelion« besteht und setzt die Elektroaffinität mit der Complexbildung in Zusammenhang<sup>3)</sup>.

Nun ist die Elektroaffinität eine durch die quantitativ bestimmbare Zersetzungsspannung definirte Grösse, und wenn schon Abegg in seiner neuesten Theorie auch nicht den Versuch einer quantitativen Prüfung macht, so wäre doch nach seinen Erörterungen zu erwarten, dass wenigstens die Regel gilt, dass Metalle um so festere Complexe bilden, je kleiner ihre Elektroaffinität bzw. Lösungstension, also je »edler« das Metall ist. Kommt nun gleich die Einschränkung, dass diese Regel nur für Metalle in gleichem Werthigkeitszustand gilt, so ist ja von vornherein nicht allzuviel Material vorhanden, an welchem diese Regel geprüft werden könnte.

In Bezug auf dieses Material ergibt sich nun Folgendes:

1. Einwerthige Ionen; Ag und Cu. Mit Ammoniak bilden Silber und Kupfer Kationen von der Zusammensetzung  $\text{Me}(\text{NH}_3)_2^+$ ; wie

<sup>1)</sup> Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen. Christiania, Videnskabselskabets Skrifter I. Mat.-naturv. Kl. No. 12.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 453 [1899].

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chem. 27, 55 [1898].

bereits Bodländer<sup>1)</sup> in einer sehr exacten Untersuchung festgestellt hat, bildet das edlere Silber den weniger stabilen Complex.

Während die Anionen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{AgCl}_2$  der Elektroaffinitätsregel folgen (Bodländer), stehen im Gegensatz zu derselben die Beständigkeiten der complexen Cyananionen  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  und  $\overline{\text{Ag}(\text{CN})_2}$ , wie auch schon aus dem chemischen Verhalten dieser Verbindungen hervorgeht.

2. Zweiwertige Ionen; Zn und Cd. Während gewöhnlich die Lösungstension des Zinks  $10^{-11}$  Mal grösser angenommen wird als diejenige des Cadmiums ( $10^{-18}$  und  $10^{-7}$  ausgedrückt in Atmosphären), so ist trotzdem die Stabilität des ammoniakalischen Zinkkations mehr als 100 Mal grösser als diejenige des entsprechenden Cadmiumcomplexes. Auch in der Beständigkeit der complexen Cyananionen ist der grosse Unterschied der Lösungstension nicht zu merken; die Constanten sind annähernd gleich.

Angesichts des Ergebnisses, dass von diesen 5 Fällen nur 1 mit dem besprochenen Grundsatz vereinbar ist, muss gefragt werden, auf welche Thatsachen baueud Hr. Abegg seine Theorie der Valenz versucht hat.

Denn dass die Alkalimetalle keine, die edeln Platinmetalle dagegen sehr feste Complexe bilden und die Fähigkeit der Complexbildung im allgemeinen von Reihe I bis VIII des periodischen Systems steigt, dürfte jedem Chemiker als ungenügender Inhalt einer Theorie erscheinen; andererseits ist zu fürchten, dass bei Aufstellung so weitgehender Speculationen wie diejenige Hrn. Abegg's unter Vernachlässigung aller quantitativen Beziehungen ein falsches Bild von denjenigen Ansprüchen entsteht, welche die physikalische Chemie heute an eine Theorie zu stellen gewohnt ist.

Stockholms Högskola. August 1903.

---

<sup>1)</sup> Festschrift für R. Dedekind, Braunschweig 1901, S. 153.