

## Mittheilungen.

663. G. Bodländer:

Ueber einige complexe Metallverbindungen.

(Eingegangen am 3. November 1903.)

1. Der verhältnissmässig kleinen Zahl der einfachen anorganischen Verbindungen steht eine fast unbegrenzte Zahl complexer Verbindungen gegenüber, insbesondere die Hydrate, Doppelsalze, Ammoniakverbindungen u. s. w. Wenn und insoweit diese Verbindungen nur im festen Zustande existiren, was vielfach angenommen wird und in manchen Fällen wahrscheinlich ist, kann es zur Zeit nicht als die Aufgabe der Chemie betrachtet werden, chemische Gründe für ihre Existenz aufzusuchen, da über die zweifellos bestehenden Beziehungen zwischen chemischen und krystallographischen Kräften selbst eine hypothetische Vorstellung fehlt. Bestehen aber diese Verbindungen oder ein Theil von ihnen auch im gasförmigen oder gelösten Zustande, so kann keine Theorie der Valenz als befriedigend angesehen werden, die nicht auch ihre Existenz erklärt. Solche Verbindungen, die als selbständige Moleküle nachgewiesen sind, unterscheiden sich in keinem wesentlichen Punkte von den einfachen Verbindungen. Wenn eine gelöste Doppelverbindung leicht in ihre Bestandtheile zerfällt, so unterscheidet sie sich nur dem Grade der Beständigkeit nach von einfachen Verbindungen, wie Quecksilberoxyd oder Calciumcarbonat. Zudem ist die Beständigkeit vieler complexer Verbindungen eine sehr grosse.

Der Aufstellung von rationalen Formeln muss die Kenntniss der empirischen Formeln der für sich existenzfähigen Moleküle complexer Verbindungen vorangehen. Zur Ermittlung dieser Formeln erwiesen sich mir Löslichkeitsbestimmungen und die Untersuchung einer neuen Art von Concentrationsketten besonders geeignet<sup>1)</sup>. Von diesen Methoden, deren theoretische Grundlage dieselbe ist, wie die der Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte, und deren Ergebnisse daher, abgesehen von Versuchs- und Rechnungs-Fehlern, die gleiche Sicherheit haben, wurde mehrfach in dem hiesigen Laboratorium, ferner in dem Breslauer elektrochemischen Laboratorium und neuerdings durch Euler Gebrauch gemacht<sup>2)</sup>. Die nachfolgende Mittheilung

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

<sup>2)</sup> Bodländer und Fittig, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **39**, 597; Bodländer und Storbeck, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* **31**, 458 [1902]; Sherrill, *Zeitschr. f. physik. Chem.* **43**, 705 [1903]; Bönndorff, diese *Berichte* **36**, 2322 [1903]; Euler, diese *Berichte* **36**, 2878, 3400 [1903].

lung giebt ein Beispiel der Anwendung der Methode. Hier sollen nur die Ergebnisse von zwei grösseren Untersuchungsreihen zusammengestellt werden, die von den Herren Eberlein und Kunschert vor längerer Zeit durchgeführt und im Frühjahr dieses Jahres als Dissertationen der hiesigen Hochschule vorgelegt wurden. Die Untersuchungen erstrecken sich auf complexe Silber-, Gold-, Quecksilber-, Zink- und Kupfer-Salze. Ueber die Einzelheiten wird an anderer Stelle berichtet werden.

Die erste Spalte der Tabelle I enthält die Formeln der in den Lösungen existenzfähigen, complexen Ionen.

Tabelle I.

Formel der complexen Ionen	Concentrationsgrenze der freien Anionen	Beständigkeitsconstante	Bildungsenergie eines Grammäquivalentes aus den einfachen Ionen in Cal. <sup>1)</sup>
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2'''$	unter 0.1-n.	$0.98 \cdot 10^{13}$	$17200 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{S}_2\text{O}_3]^2}{D}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3''''$	über 0.5 n.	$3.45 \cdot 10^{13}$	$18000 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{S}_2\text{O}_3]^3}{D}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2'$	unter 0.05-n.	$0.11 \cdot 10^{22}$	$27900 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CN}]^2}{D}$
$\text{Ag}(\text{CN})_3''$	über 0.5-n.	$0.96 \cdot 10^{22}$	$29200 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CN}]^3}{D}$
$\text{Ag}_2\text{J}_4''$ bis $\text{AgJ}_4'''$	{ ohne scharfe Grenzen }	$7.7 \cdot 10^{13}$	$18460 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{J}]^4}{D}$
$\text{Ag}(\text{CNS})_2'$	unter 0.2-n.	$6 \cdot 10^9$	$13000 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CNS}]^2}{D}$
$\text{Ag}(\text{CNS})_4'''$	über 0.3-n.	$1.5 \cdot 10^{11}$	$14850 + 1340 \log \frac{[\text{Ag}][\text{CNS}]^4}{D}$
$\text{Hg}(\text{CN})_4''^2)$	{ in allen Concentrationen }	$5.05 \cdot 10^{20}$	$27500 + 670 \log \frac{[\text{Hg}][\text{CN}]^4}{D}$
$\text{Au}(\text{CN})_2'$	{ in allen Concentrationen }	$>2.5 \cdot 10^{29}$	$>39100 + 1340 \log \frac{[\text{Au}][\text{CN}]^2}{D}$
$\text{Cu}(\text{CN})_3''$ $\text{Cu}(\text{CN})_4''''$	{ ohne scharfe Grenzen }	$5.6 \cdot 10^{26}$	$35500 + 1340 \log \frac{[\text{Cu}][\text{CN}]^{3.5}}{D}$
$\text{Zn}(\text{CN})_3''$ $\text{Zn}(\text{CN})_4''''$	{ ohne scharfe Grenzen }	$5.7 \cdot 10^8$	$11600 + 670 \log \frac{[\text{Zn}][\text{CN}]^3}{D}$
$\text{H Zn O}_2'$	{ in allen Concentrationen }	$1.9 \cdot 10^6$	$8340 + 670 \log \frac{[\text{Zn}][\text{OH}]^3}{D}$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2''$	unter 0.1-n.	$1.9 \cdot 10^3$	$4360 + 670 \log \frac{[\text{Zn}][\text{C}_2\text{O}_4]^2}{D}$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3''''$	über 0.1-n.	$1.8 \cdot 10^4$	$5650 + 670 \log \frac{[\text{Zn}][\text{C}_2\text{O}_4]^3}{D}$

<sup>1)</sup> Als log sind die dekadischen Logarithmen bezeichnet, als D die Concentrationen der Complexionen in Gramm-Molekülen (nicht in Aequivalenten).

<sup>2)</sup> Die Resultate unserer Messungen stimmen genau mit denen von Sherrill überein.

Es ergibt sich, dass einige Metalle complexe Verbindungen nur eines Typus geben; so liessen sich in Lösungen von Kaliumgoldcyanid auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Cyankalium nur Moleküle der Formel  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , in solchen von Kaliumquecksilbercyanid nur solche der Formel  $\text{K}_2\text{Hg}(\text{CN})_4$  nachweisen. In anderen Fällen dagegen bestehen complexe Verbindungen sehr verschiedener Typen bei qualitativ gleicher Zusammensetzung der Lösung. In Lösungen von Jodsilber in Jodkalium existiren Moleküle  $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{J}_4$ ,  $\text{K}_2\text{AgJ}_3$ ,  $\text{K}_3\text{AgJ}_4$  und vielleicht noch andere. Je grösser die Menge des freien Jodkaliums ist, um so mehr wird von demselben in Form des complexen Salzes gebunden. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Silberrhodanid, Kaliumsilbercyanid, Kaliumkupfercyanür etc. und nach früheren Untersuchungen auch beim Kaliumkupferchlorür. Es verhalten sich die complexen Salze ganz ähnlich wie die Hydrate. Einige Salze geben nur ein Hydrat, welches innerhalb sehr weiter Grenzen beständig bleibt, während andere, wie z. B. Chlorcalcium, je nach dem Wassergehalt der darüber befindlichen Atmosphäre sehr verschiedene Hydrate bilden. Auch die Fähigkeit eines Metalls, mit Sauerstoff je nach dessen Menge nur eine oder mehrere Oxydationsstufen zu bilden, steht in Analogie zu diesem Verhalten der complexen Salze.

2. Während die Formeln der complexen Salze von Interesse sind für die Frage nach der Valenz oder Nebervalenz oder Coordinationszahl der Elemente, ist die Beständigkeit der Complexe von Wichtigkeit für die Frage nach einem etwaigen Zusammenhang zwischen der Fähigkeit der Elemente, complexe Verbindungen zu bilden, und deren übrigen Eigenschaften.

Die Beständigkeit eines Complexes ist um so grösser, je weniger von ihm in die Einzelionen zerfallen ist. Sie wird deshalb ausgedrückt durch den Quotienten aus der Concentration der Complexionen  $[\text{D}]$  durch das Product aus der Concentration des Einzelionen, erhoben in diejenige Potenz, die sich nach dem Massenwirkungsgesetz aus der Anzahl der den Complex bildenden Einzelionen ergibt.

Diese »Beständigkeitsconstante«, deren Werthe in der dritten Spalte der Tabelle I angegeben sind, kann aus Messungen elektromotorischer Kräfte oder aus Löslichkeitsbestimmungen berechnet werden. Die Berechnung muss unter Berücksichtigung der Valenz des im Complex vorhandenen Metalls erfolgen. Man kann z. B. die Beständigkeit des Complexes  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  nicht mit der des Complexes  $\text{Hg}(\text{CN})_4$  nach den Formeln in Beziehung setzen  $[\text{Ag}(\text{CN})_2] : [\text{Ag}] \cdot [\text{CN}]^2$  und  $[\text{Hg}(\text{CN})_4] : [\text{Hg}] \cdot [\text{CN}]^4$ , weil ja zur Verdrängung des zweiwerthigen Quecksilbers aus seinem Complex zwei Atome Silber nöthig sind. Man müsste vergleichen  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^2 : [\text{Ag}]^2[\text{CN}]^4$

mit  $[\text{Hg}(\text{CN})_2] : [\text{Hg}] \cdot [\text{CN}]^4$  oder die ersten Potenzen der Ausdrücke für einwerthige Metalle mit den Quadratwurzeln aus solchen für zweiwerthige, den Cubikwurzeln aus solchen für dreiwerthige Metalle. Nach letzterer Methode sind die Werthe der Tabelle berechnet. Die Nothwendigkeit dieser Art des Vergleiches ergibt sich auch daraus, dass in der Spannungsreihe die Elemente nicht nach der elektrischen oder chemischen Energie geordnet sind, die bei der Bindung eines Atoms gewonnen oder verbraucht wird, sondern nach der, die ein Aequivalent liefert oder bindet, da ja auch bei einfachen Salzen der Austausch zwischen Aequivalent und Aequivalent nicht zwischen Atom und Atom stattfindet.

Im Anschluss an meine Untersuchungen<sup>1)</sup> über Beziehung zwischen Löslichkeit und Bildungswärme und an die dabei erörterten Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Verbindungen mit der Stellung der Bestandtheile in der elektrischen Spannungsreihe hatten Abegg und ich<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass, je edler ein Metall ist und je weniger leicht ein Halogen oder analoger Säurerest aus dem freien Zustande in den einer Verbindung übergeht, sie um so weniger zur Bildung leicht löslicher, einfacher Salze neigen und um so eher unlösliche Verbindungen oder lösliche complexe Verbindungen bilden. Es wurden diese Beziehungen an einem sehr grossen, der Literatur entnommenen Thatsachenmaterial dargethan. Es wurde aber auch zugleich darauf hingewiesen, dass nicht die Stellung in der Spannungsreihe allein Löslichkeit und Complexbildung beeinflusst, sondern dass noch andere Eigenschaften der Elemente hierbei eine noch nicht recht fassbare Rolle spielen müssen.

Die Fähigkeit der Elemente, positive oder negative Ladungen aufzunehmen, bezeichneten wir als Elektroaffinität und unterschieden sie von der ihr nicht genau entsprechenden, aber z. Z. allein messbaren Haftintensität. Wenn sie allein für die Beständigkeit der Complexe in Betracht kommt, muss diese Beständigkeit um so grösser sein, je niedriger die Elektroaffinität ist.

Zur Zeit als wir unsere Anschauungen darlegten, war über die Formel complexer Verbindungen in ihren Lösungen sehr wenig, über ihre Beständigkeit fast garnichts bekannt. Gerade zur Prüfung unserer Annahmen haben wir eine Reihe von Untersuchungen über complexe Salze veranlasst. Zu gleichem Zwecke habe ich Methoden zur Bestimmung der Formeln und der Beständigkeit der Complexe angegeben. Zum Theil ergab sich bei den Untersuchungen eine Uebereinstimmung mit dem, was von unserer Anschauung zu erwarten war.

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 27, 55 [1898].

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

In anderen Fällen traten Abweichungen ein. Solche Abweichungen hat auch ganz kürzlich Euler<sup>1)</sup> bei Untersuchungen von complexen Verbindungen des Zinks und Cadmiums mit Ammoniak und von Kaliumzinkcyanid und Kaliumcadmiumcyanid festgestellt. Er greift aus diesem Anlass Anschauungen an, welche Abegg über die Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen ausgesprochen hat. Es war zu erwarten, dass Abegg selbst auf die Einwände gegen seine Anschauungen, die zum Theil über die gemeinsam mit mir entwickelten hinausgehen, eingehen würde<sup>2)</sup>. Das aber, was von Euler besonders beanstandet wird, ist Gegenstand unserer gemeinsamen Untersuchungen.

Es ist zunächst zuzugeben, dass thatsächlich in der Reihe der complexen Cyanide die Beständigkeit nicht genau der Abnahme der Elektroaffinität folgt. Es ergibt sich aus unseren Messungen, dass auch das complexe Kupfercyanid eine grössere Beständigkeit besitzt, als das complexe Silbercyanid. Die Beständigkeitsconstante für das Erstere ist  $5.6 \cdot 10^{26}$ , für Letzteres  $0.96 \cdot 10^{22}$ . Dagegen ergibt sich aus denselben Messungen, dass die Beständigkeit des complexen Goldcyanids mindestens durch die Zahl  $2.5 \cdot 10^{29}$ , wahrscheinlich aber durch eine viel höhere, ausgedrückt werden muss. Es stützt sich diese Berechnung auf die sicher falsche Annahme, dass eine für Wasserstoffgoldchlorid normale Lösung auch für Goldionen normal ist, während sie in Wirklichkeit bekanntlich hauptsächlich Ionen  $\text{AuCl}_4$  und nur eine minimale Menge freier Goldionen enthält. In demselben unbekanntem Verhältniss, in welchem die Gesamtconcentration des Goldes in dieser Lösung grösser ist, als die der Goldionen, ist auch die Beständigkeitsconstante der Ionen  $\text{Au}(\text{CN})_2'$  grösser als  $2.5 \cdot 10^{29}$ . Jedenfalls ist auch dieser Werth der grösste von allen an Cyancomplexen beobachtete, was nach der geringen Elektroaffinität des Goldes zu erwarten war. Auch der Quecksilbercyancomplex reiht sich, wie die Tabelle ergibt, sehr gut in die Reihe ein. Es fällt bei Berücksichtigung der Valenz des Metalls durch Einführung der zweiten oder dritten Wurzel bei zwei- oder drei-werthigen Metallen, die durch die Natur der Sache geboten und nicht als ad hoc ersonnene Hilfs-hypothese aufzufassen ist, auch der Einwand von Euler weg, dass unsere Annahme nur an beschränktem Material geprüft werden kann.

Ausnahmen sind aber zweifellos vorhanden. Es erscheint nur etwas ungerecht, wenn Euler fünf Fälle auswählt, von denen nur einer unserer Annahme entsprechen soll. Es stützt sich diese Annahme doch auf etwas mehr als auf die Thatsache, dass die Alkalimetalle keine, die Platinmetalle sehr beständige Complexe geben. Es ist

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 3400 [1903].

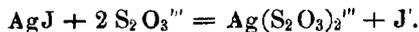
<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3684 [1903].

auch bei den dazwischen liegenden Metallen der Gang der Complexbildung im allgemeinen dem der Elektroaffinität entsprechend. Es bezieht sich unsere Annahme auch nicht nur auf die Metalle, sondern auch auf die Halogene und übrigen Säurereste, bei denen im grossen ganzen die von uns hervorgehobenen Beziehungen zutreffen. Es wird aber, und das haben wir auch in unserer Mittheilung hervorgehoben, die Löslichkeit der Verbindung und die Beständigkeit der Complexe nicht nur durch die Verwandtschaft eines Elementes zur Electricität, sondern auch durch die von Atom zu Atom, die wahrscheinlich auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist, bestimmt. Für Letztere lassen sich allgemeine Beziehungen zur Zeit nicht aufstellen. Sie sind individueller Art und durchkreuzen die Regelmässigkeiten, die nach der Elektroaffinität zu erwarten sind. Wenn diese Durchkreuzungen sich bei genauer Durchsicht des Materials als so häufig und uncontrollirbar erweisen, dass sie die Bestätigungen der Regel an Zahl übertreffen, werden wir die Regel preisgeben. Aber zunächst muss durch Vermehrung des Beobachtungsmaterials geprüft werden, ob nicht die individuellen Störungen bei einer Durchsicht aller Complexen an Bedeutung verlieren. Wenn in der Reihe der Cyanide die Regel nicht überall Stich hält, so könnte das daran liegen, dass gerade bei den Kohlenstoffverbindungen die Verwandtschaft von Atom zu Atom eine grössere Rolle spielt als die Verwandtschaft zur positiven oder negativen Electricität, die ja für Kohlenstoff anscheinend sehr gering ist. Es bleibt zu prüfen, ob bei den Haloïden und den Salzen der schwachen organischen Säuren etwa die Regel völlig versagt oder in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle zutrifft. Erst eine allgemeine Statistik wird eine sichere Entscheidung geben.

Es würden aber die Beobachtungen und Messungen an complexen Salzen keine verlorene Arbeit sein, auch wenn unsere Anschauungen sich dabei als ganz falsch erweisen sollten. Es würde dabei Material zu einer besseren Systematik der complexen Verbindungen geliefert werden, die nicht zu entbehren ist. Es spielen auch viele von diesen complexen Salzen bei präparativen, analytischen und technischen Arbeiten eine wichtige Rolle, sodass die genaue Kenntniss ihres Verhaltens auch in rein praktischer Hinsicht von grösster Wichtigkeit ist. Wenn bisher unsere Annahme, die wir als Arbeitshypothese aufgestellt haben, zur Findung neuer Untersuchungsmethoden und zur Anstellung eingehender experimenteller Untersuchungen Veranlassung gab, so wird das Euler, der an diesen Untersuchungen sich intensiv theiligt, wenigstens als *argumentum ad hominem* dafür gelten lassen müssen, dass die Annahme einen Theil von dem geleistet hat, was einer Hypothese Werth giebt, die Anregung neuer Forschungen auf wenig bekanntem Gebiete.

3. Die Constanten des Gleichgewichtes bei dem Zerfall der complexen Ionen in ihre Einzelionen lassen sich zur Berechnung der Löslichkeit von Niederschlägen in Lösungen der Complexbildner, von dem Grade der Umsetzungen zwischen verschiedenen Complexen in derselben Lösung und von ähnlichen Verhältnissen benutzen, die zum Theil für die analytische oder technische Chemie von grosser Bedeutung sind. An anderer Stelle ist gezeigt worden, wie aus der Beständigkeitsconstante des Complexes  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2'$  und den Löslichkeiten von Chlorsilber und Bromsilber in Wasser sich die Löslichkeiten beider Niederschläge in Ammoniak in guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung berechnen lassen. Hier sei an dem Beispiel der Löslichkeit des Jodsilbers in Natriumthiosulfatlösungen die Anwendbarkeit solcher Berechnungen gezeigt.

Wenn Jodsilber mit Thiosulfatlösung geschüttelt wird, wird Ersteres so lange sich lösen, bis die Concentration der von Jodsilber an die Lösung abgegebenen Silberionen derjenigen gleich geworden ist, die durch den Zerfall des entstehenden Complexes  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2''$  frei werden. Jodsilber löst sich in Wasser, bis das Product aus der Concentration der Silber- und der Jod-Ionen, gemessen in Molen, den Werth  $0.94 \cdot 10^{-16}$  erreicht hat. Die Auflösung erfolgt, wenn nach der Sättigung mit Jodsilber die Lösung nur noch wenig Thiosulfationen enthält, nach der Gleichung:



Es gelangen also Jodionen in die Lösung, und die Menge der Silberionen ist:

$$[\text{Ag}'] = 0.94 \cdot 10^{-16} : [\text{J}'].$$

Beim Gleichgewicht ist die Menge der durch Zerfall der complexen Thiosulfationen entstehenden Silberionen zugleich durch die Beständigkeitsconstante des Complexes  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2''$  gegeben,

$$[\text{Ag}'] = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2'']}{[\text{S}_2\text{O}_3']^2 \cdot 0.98 \cdot 10^{13}}.$$

Aus beiden Gleichungen ergibt sich:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2''] [\text{J}'] = [\text{S}_2\text{O}_3']^2 \cdot 0.98 \cdot 10^{13} \cdot 0.94 \cdot 10^{-16}.$$

Nach der Umsetzungsgleichung entspricht jedes gelöste Complexion einem Jodion; es ist also  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2''] = [\text{J}']$  und mithin:

$$[\text{J}]^2 = [\text{S}_2\text{O}_3']^2 \cdot 0.98 \cdot 10^{13} \cdot 0.94 \cdot 10^{-16} = 0.92 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{J}] = [\text{S}_2\text{O}_3'] \cdot 3.03 \cdot 10^{-2}.$$

Nach Versuchen von Valenta<sup>1)</sup> lösen 100 g einer 0.63-procentigen, d. h. 0.0404-normalen, Lösung von Natriumthiosulfat 0.03 g Jodsilber;

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. Wien. Acad. 103, II. Bd.: vergl. E. Cohen, Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 62 [1895].

die Lösung muss für Jodionen 0.00127-normal sein, die für freie Thio-sulfationen 0.0379-normal. Daraus ergibt sich das Verhältniss

$$[J] : [S_2O_3] = 0.0335.$$

während oben 0.0303 berechnet wurde, eine Uebereinstimmung, die in Anbetracht der mancherlei Fehlerquellen der verwendeten Zahlen überraschend ist.

In ähnlicher Weise lässt sich feststellen, wie viel von dem in einer alkalischen Lösung von Cyankalium enthaltenen Zink in Form von Kaliumzinkcyanid und wie viel als Kaliumzinkat enthalten ist. Für jenes ist das Quadrat der Beständigkeitsconstante:

$$\frac{[Zn(CN)_2]}{[Zn^{++}][CN]_2} = 3.3 \cdot 10^{17},$$

für dieses

$$\frac{[HZnO_2]}{[Zn^{++}][OH]_2} = 3.6 \cdot 10^{12}.$$

Sind beide in derselben Lösung vorhanden, so ist die Anzahl der Zinkionen, die aus beiden Salzen abgespalten werden, die gleiche, und es ergibt sich:

$$[Zn^{++}] = \frac{3.3 \cdot 10^{17} \cdot [CN]_2}{[Zn(CN)_2]} = \frac{3.6 \cdot 10^{12} \cdot [OH]_2}{[HZnO_2]},$$

$$[Zn(CN)_2] : [HZnO_2] = 9 \cdot 10^4 \cdot [CN]_2^2 : [OH]_2^2.$$

Ist also z. B. die Menge der freien Cyanionen und Hydroxylionen gleich, so überwiegt das complexe Cyanid das Zinkat um das 90000-fache. Damit eine Lösung für das complexe Cyanid und das Zinkat gleich concentrirt sei, muss die Lösung für Hydroxylionen 45 Mal so concentrirt sein wie für freie Cyanionen. Fragen dieser Art treten oft bei der rationellen Beurtheilung technischer oder analytischer Prozesse auf, solche wie die obige z. B. bei der Untersuchung der Vorgänge bei der Cyanidlaugerei der Golderze. Für die Beherrschung der zahlreichen Gleichgewichte auf diesem Gebiete ist die Kenntniss der Constanten dieser Complexe unentbehrlich. Weitere Beispiele werden bei der ausführlicheren Widergabe der Versuchsergebnisse discutirt werden.

4. Die Lösungen complexer Salze spielen auch sonst vielfach eine wichtige Rolle bei technischen und analytischen Processen, z. B. bei der Gewinnung der Metalle auf rein chemischem oder elektrochemischem nassem Wege, in der Galvanoplastik, der Photographie, der rein chemischen Analyse und der Elektroanalyse. Wo es nicht auf Gleichgewichte zwischen Ionen ankommt, sondern auf die Bildung der complexen Salze aus den Metallen und die Niederschlagung dieser durch den elektrischen Strom aus den Lösungen, müssen die elektromotorischen Kräfte bekannt sein, die bei der Auflösung der Metalle unter Bildung complexer Salze gewonnen oder bei ihrer Abscheidung gebraucht werden. Nun hängen diese elektromotorischen Kräfte nicht

nur von der Natur des Metalles und des complexen Salzes ab, sondern von der Menge der freien Metallionen, welche sich in diesen Lösungen bilden. Diese aber hängen von der Menge der einfachen und complexen Ionen ab, die mit ihnen im Gleichgewicht sind. Es wurde die Spannung von Silber in einer Lösung gemessen, die für die Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_3$  und gleichzeitig für freie Cyanionen normal war. Als zweite Elektrode diente eine  $1/10$ -normale Calomelektrode. Die Spannung betrug 0.835 Volt und das Silber war Lösungselektrode. Da die Spannung eines mit Wasserstoff beladenen Platinbleches in einer Lösung, die für Wasserstoffionen normal ist, gegen die Calomelektrode 0.338 Volt beträgt, ist die Spannung des Silbers gegen diese als Nullpunkt angenommene Wasserstoffelektrode  $0.835 - 0.338 = 0.497$  Volt. Wenn die Lösung für die complexen Ionen nicht 1-normal, sondern D-normal ist, erniedrigt sich die Spannung, da der Complex nur ein Atom Silber enthält, um  $0.058 \log D$ . Ist die Concentration der freien Cyanionen statt 1-normal p-normal, so erhöht sich die Spannung, da das Salz die Formel  $\text{K}_2\text{Ag}(\text{CN})_3$  besitzt, um  $0.058 \log p^3$ ; gegen eine beliebige, für die complexen Ionen D-, und für die freien Cyanionen p-normale Lösung zeigt also Silber die Spannung  $0.497 - 0.0577 \log D:p^3$ , d. h. diese Spannung wird gewonnen, wenn sich das Silber löst; sie ist mindestens aufzuwenden, wenn das Silber abgeschieden werden soll. Man erkennt, wie sehr die Spannung von der Concentration an complexen Ionen und noch mehr von der an einfachen Ionen abhängt. Uebrigens ist zu beachten, dass die Formel sich ändert, wenn die Lösung statt der Ionen  $\text{Ag}(\text{CN})_3$ , solche der Formel  $\text{Ag}(\text{CN})_2$  enthält, was in den verdünnteren Lösungen der Fall ist.

Tabelle II.

Formel	Spannung der Lösung gegen das Metall bezogen auf die Wasserstoff-Elektrode	Bildungsenergie in Cal. eines Gramm-Ions des Complexes aus dem Metall und den Anionen
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2'''$	$-0.022 - 0.058 \log D: [\text{S}_2\text{O}_3]_2^2$	$-512 - 1340 \log D: [\text{S}_2\text{O}_3]_2^2$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3''''$	$+0.009 - 0.058 \gg D: [\text{S}_2\text{O}_3]_3^3$	$+209 - 1340 \gg D: [\text{S}_2\text{O}_3]_3^3$
$\text{Ag}(\text{CN})_2'$	$+0.444 - 0.058 \gg D: [\text{CN}]_2$	$+10330 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_2$
$\text{Ag}(\text{CN})_3''$	$+0.497 - 0.058 \gg D: [\text{CN}]_3$	$+11560 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_3$
$\text{Ag}_2\text{J}_4''$ bis $\text{Ag}_2\text{J}_4'''$	$+0.054 - 0.058 \gg D: [\text{J}]_4$	$+1250 - 1340 \gg D: [\text{J}]_4$
$\text{Ag}(\text{CNS})_2'$	$-0.197 - 0.058 \gg D: [\text{CNS}]_2$	$-4600 - 1340 \gg D: [\text{CNS}]_2$
$\text{Ag}(\text{CNS})_4''$	$-0.116 - 0.058 \gg D: [\text{CNS}]_4$	$-2700 - 1340 \gg D: [\text{CNS}]_4$
$\text{Hg}(\text{CN})_4''$	$+0.384 - 0.029 \gg D: [\text{CN}]_4$	$+17860 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_4$
$\text{Au}(\text{CN})_2'$	$+0.611 - 0.058 \gg D: [\text{CN}]_2$	$+14210 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_2$
$\text{Cu}(\text{CN})_3''$ und $\text{CuCN}_4'''$	$+1.098 - 0.058 \gg D: [\text{CN}]_3, 3$	$+25550 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_3, 3$
$\text{Zn}(\text{CN})_3'$ und $\text{Zn}(\text{CN})_4''$	$+1.287 - 0.029 \gg D: [\text{CN}]_3$	$+59900 - 1340 \gg D: [\text{CN}]_3$
$\text{H}_2\text{ZnO}_2'$	$+1.130 - 0.029 \gg D: [\text{OH}]_2$	$+52600 - 1340 \gg D: [\text{OH}]_2$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2''$	$+0.988 - 0.029 \gg D: [\text{C}_2\text{O}_4]_2$	$+46000 - 1340 \gg D: [\text{C}_2\text{O}_4]_2$
$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$	$+1.017 - 0.029 \gg D: [\text{C}_2\text{O}_4]_3$	$+47300 - 1340 \gg D: [\text{C}_2\text{O}_4]_3$

Die Spalte 2 der Tabelle II giebt für die untersuchten complexen Salze die zur Abscheidung der Metalle nöthigen elektromotorischen Kräfte an. Diese Zahlen haben ausser für die directe Spannungsberechnung einen Werth für die Beurtheilung des rein chemischen Verhaltens der Metalle gegen die Lösungen der einfachen und complexen Salze derselben oder anderer Metalle. Dieses Verhalten kann quantitativ aus diesen Formeln oder aus den aus ihnen abgeleiteten für die freien Bildungsenergien der complexen Salze berechnet werden.

5. Die Richtung einer chemischen Reaction lässt sich bekanntlich auf Grund der dabei auftretenden Wärmetönung nicht vorausbestimmen. Das Princip von Berthelot, dass Reactionen nur erfolgen, insoweit bei ihnen das Maximum an Wärme entwickelt wird, ist falsch. Ein wahrer Maassstab für die Richtung einer Reaction ist die dabei auftretende freie Energie, d. h. die Arbeit, die bei zweckmässiger Leitung der Reaction im Maximum aus ihr gewonnen werden kann. Nur solche Reactionen können stattfinden, bei denen die freie Energie abnimmt, bei denen also irgendwie Arbeit zu gewinnen ist. Allerdings müssen solche Reactionen nicht immer in absehbarer Zeit eintreten. Sie treten aber bei Reactionen zwischen anorganischen Stoffen, insbesondere bei Salz- und Complex-Bildungen meist so schnell ein, dass die Kenntniss der Aenderungen der freien Energie hier nicht nur bestimmen lässt, welcher Vorgang von selbst eintreten kann, sondern auch, welcher Vorgang wirklich eintritt.

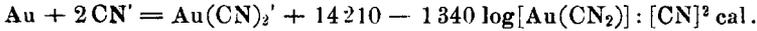
Zur Bestimmung der freien Energie einer Reaction kann man von den Gleichgewichten ausgehen. Wenn in der Lösung eines complexen Salzes, z. B. von Kaliumzinkcyanid, die Ionen  $Zn(CN)_2$ ,  $Zn$  und  $CN$  neben einander im Gleichgewicht existiren, so findet hier beständig eine Neubildung der Complexionen aus den einfachen und ein Zerfall jener in diese statt. Weder die Bildung noch der Zerfall der Complexionen sind beim Gleichgewicht mit Aenderungen der freien Energie verknüpft. Geht man von einer concentrirteren Lösung von Zinkionen, z. B. von Zinkchlorid, und von einer solchen von Cyanionen aus, so kann man beide für sich so verdünnen, dass dieselbe Concentration erreicht wird, die beim Gleichgewicht mit dem complexen Zinkcyanid herrscht. Man kann hierbei dieselbe Arbeit gewinnen, wie bei der Ausdehnung eines comprimierten Gases, nämlich eine  $4.582 T \log p_1 : p_2$  cal. entsprechende Arbeit für die Ausdehnung eines Gramm-Ions vom Druck oder der Concentration  $p_1$  auf  $p_2$ . Bei der dem Gleichgewicht entsprechenden Verdünnung kann man dann die Einzelionen sich vereinigen lassen, wobei ohne Arbeitsgewinn die Bildung des Complexes erfolgt. Hat dabei der Complex eine geringe Concentration, so muss man Arbeit aufwenden, um ihn auf die normale Concentration zu

bringen, welche Arbeit ebenfalls durch die logarithmische Formel ausgedrückt wird. Die Summe der gewonnenen Arbeiten, vermindert um die aufgewandten Arbeiten, ergibt die bei der Bildung des Complexes aus den Ionen gewonnenen Arbeiten. Letztere hat verschiedenen Werth, je nach der Concentration der Einzelionen, von denen man ausgeht und des Complexions. Die in der vierten Spalte der Tabelle I enthaltenen Bildungsenergien der Complexes aus den Ionen enthalten dementsprechend zwei Glieder; das erste giebt die Bildungsenergie für die Bildung des Complexions in normaler Lösung aus zwei Lösungen, von denen jede das entsprechende Einzelion in normaler Concentration enthält. Das zweite Glied dient zur Correction, wenn die Anfangs- und End-Concentrationsen von der normalen verschieden sind. Die Werthe beziehen sich auf gleiche Aequivalente, also auf ein Complexion  $\text{Ag}(\text{CN})_3$ , aber nur ein halbes  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  oder  $\text{Hg}(\text{CN})_4$ . Man kann zur Berechnung der freien Energie bei Umsetzungen zwischen verschiedenen Complexionen oder zwischen ihnen und Niederschlägen oder einfachen Ionen ebensowohl die Beständigkeitsconstanten wie die Bildungsenergie benützen und aus beiden Richtung und Grenze der verschiedensten Reactionen vorausbestimmen.

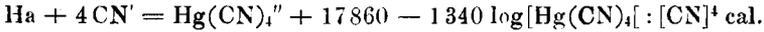
Zur Bestimmung der freien Energie bei der Auflösung und Abscheidung eines Metalles in Berührung mit solchen Lösungen, geht man am besten von den Formeln für die elektromotorischen Kräfte aus, wie sie in der zweiten Spalte der Tabelle II enthalten sind. Es ergibt sich die freie Energie für die Bildung eines complexen Gramm-Ions durch Multiplication der Spannung mit  $n \cdot 96540$  in Joule, wo  $n$  die Werthigkeit des im Complexions enthaltenen Metalles bedeutet. Man erhält die freie Energie in Calorien durch Multiplication mit 0.241, der Verhältnisszahl zwischen der elektrischen Energie und der Wärme. Die so erhaltenen Zahlen sind in der dritten Spalte der Tabelle II verzeichnet. Sie drücken die freie Energie aus, die gewonnen wird, wenn ein Grammatom des Metalles unter Bildung des Complexions in Lösung geht, vermindert um die Energie, die bei Ausscheidung der äquivalenten Menge Wasserstoff aus einer für Wasserstoffionen normalen Lösung verbraucht wird. Setzt man diese Energie, deren Betrag nicht genau bekannt ist, gleich Null, so ist durch die Formel die freie Energie gegeben, die bei der Bildung eines Gramm-Ions der complexen Verbindung aus dem Metall frei wird.

Da sich nun niemals ein Metall löst, ohne dass gleichzeitig ein anderer chemischer Vorgang erfolgt — Abscheidung eines anderen Metalles oder von Wasserstoff, Verbrauch von Sauerstoff oder Chlor, Reduction eines Oxydationsmittels —, so muss die Formel immer mit einer zweiten combinirt werden, wobei die Unsicherheit in der Bildungs-

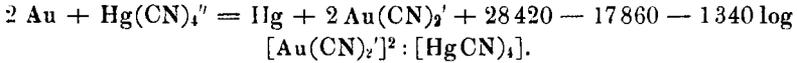
energie der Wasserstoffionen aus der Gleichung herausfällt. Bei der Auflösung des Goldes in Cyankalium werden z. B. gewonnen:



Die Auflösung des Quecksilbers liefert, die Abscheidung verbraucht also folgende Mengen freier Energie:



Daraus ergibt sich:



Die Umsetzung wird ihr Ende erreichen, wenn die freie Energie kalt wird, d. h., wenn

$$28420 - 17860 = 10560 = 1340 \log [\text{Au}(\text{CN})_2]^2 : \text{Hg}(\text{CN})_4 \text{ cal.}$$

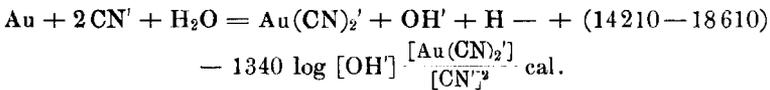
Daraus ergibt sich beim Gleichgewicht:

$$[\text{Au}(\text{CN})_2]^2 : [\text{Hg}(\text{CN})_4] = 7.6 \cdot 10^7.$$

Es wird also erst dann die Abscheidung des Quecksilbers durch das Gold ihr Ende erreichen, wenn praktisch alles Quecksilber verdrängt ist. Bei 0.1-n Concentration des Goldcomplexes wird die Lösung für Quecksilber nur  $1.3 \cdot 10^{-10}$ -normal sein dürfen.

Ebenso wie dieses Beispiel der Verdrängung eines unedleren Metalles durch das edlere ist auch das folgende für die Cyanidlaugerei der Golderze von Bedeutung.

Die Abscheidung des Wasserstoffs aus einer für OH'-Ionen normalen Lösung erfordert 18610 cal, aus einer [OH']-normalen Lösung also  $18610 + 1340 \log [\text{OH}']$  cal. Auflösung des Goldes in sauerstofffreier Cyankaliumlösung erfolgt also unter Wasserstoffentwicklung nach der Gleichung:



Gleichgewicht tritt ein, wenn

$$\frac{[\text{Au}(\text{CN})_2] \cdot [\text{OH}']}{[\text{CN}']^2} = 0.00052.$$

Nach der Gleichung entsteht, wenn wir von der Hydrolyse des Cyankaliums der Einfachheit wegen zunächst absehen, für jedes gebildete Ion  $\text{Au}(\text{CN})_2'$  ein OH'-Ion. Es ist also  $\text{Au}(\text{CN})_2' = \text{OH}'$  und somit

$$[\text{Au}(\text{CN})_2] : [\text{CN}'] = \sqrt{0.00052} = 0.0228.$$

Ist die Lösung also für freies Cyankalium 0.1-n, so lösen sich ohne Luftzutritt nur 0.00228 g Atome Gold im Liter. Ist sie, wie bei der technischen Extraction zuweilen, nur 0.01-n für Cyankalium, so lösen sich nur 0.00028 g Atome, also 0.057 g Gold im Liter. Die

Auflösung des Goldes unter Wasserstoffentwicklung wird noch, abgesehen von der alkalischen Reaction der Lösungen durch die Vorbehandlung, durch die Hydrolyse in leicht berechenbarer Weise verhindert, da durch sie die Concentration der Hydroxyionen noch mehr vergrößert wird. Es wird also hierdurch das Resultat meiner früheren experimentellen Studien<sup>1)</sup> über den Cyanidprocess der Goldextraction bestätigt, dass nur sehr kleine Mengen Gold sich bei Ausschluss des Sauerstoffs in Cyankaliumlösung lösen.

Unter Benutzung solcher ergochemischer Umsetzungsgleichungen, für deren Berechnungen die Daten theils in der Literatur vorhanden, theils, wenn auch nicht immer leicht, experimentell zu beschaffen sind, lässt sich eine, wie es scheint, sehr wichtige Aufgabe der allgemeinen Chemie lösen, die exacte Bestimmung der Richtung und der Grenze aller chemischen Umsetzungen, soweit dieselben in absehbarer Zeit ihr Ende erreichen. Die Gleichungen sind wegen der Nothwendigkeit, die Concentrationen der entstehenden und verbrauchten Stoffe zu berücksichtigen, unbequemer als die thermochemischen Gleichungen. Sie würden aber vor ihnen, auch wenn diese an sich zuverlässig wären, den Vorzug besitzen, dass gerade die Gleichgewichte und Grenzen der Reactionen durch sie mathematisch scharf bestimmt, die chemischen Vorgänge exact beschrieben werden können.

Braunschweig, elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

---

**664. G. Bodländer und W. Eberlein: Ueber die Zusammensetzung der in Lösungen existirenden Silberverbindungen des Methyl- und Aethyl-Amins.**

(Eingegangen am 3. November 1903.)

Unter Benützung der von Bodländer und Fittig<sup>2)</sup> abgeleiteten Formeln hat Wuth<sup>3)</sup> vor einiger Zeit aus der Löslichkeit von Chlor- und Brom-Silber in Methyl- und Aethyl-Amin versucht, die Formeln der Complexionen aus Silber und den Basen zu ermitteln. Die von ihm gemessenen Löslichkeiten führten für die Aethylaminverbindungen

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, 583.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 592 [1902].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 35, 2415 [1902].