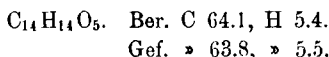


Acetessigester mit Leichtigkeit auf; giebt man hierzu einen Tropfen Piperidin und trägt Sorge, dass die Temperatur nicht über 0° steigt, so findet in der dickflüssig gewordenen Masse nach einiger Zeit Krystallausscheidung und Ausscheidung von Wassertröpfchen statt. Nach 48 Stunden wurden dann die Krystalle abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie zeigten dann den Schmp. 83° .



Das Phenylhydrazon, aus Eisessiglösung erhalten, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 135° .



264. Hans Euler: Ueber Complexbildung. I.

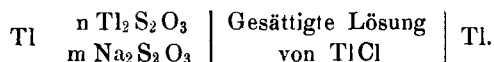
(Eingegangen am 8. April 1904; mitgeth. in der Sitzg. v. Hrn. W. A. Roth.)

Frühere Versuche über complexe Salze fortsetzend¹⁾, habe ich Messungen an complexen Anionen angestellt, welche sich aus Metallsalzen und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung bilden.

Von den hierbei gewonnenen Resultaten sei hier kurz mitgetheilt, was sich auf Zusammensetzung und Beständigkeit der entstehenden Körper bezieht. Zur Untersuchung gelangten Salze von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Cadmium.

Die Complexe wurden mit Hilfe von Concentrationsketten untersucht. Es wird hierdurch, wie früher ausgeführt, nach der gegenwärtig herrschenden Theorie die Concentration der freien Metallionen in der Lösung des complexen Salzes gefunden²⁾. Nach dem Massenwirkungsgesetz lässt sich dann eine Constante K berechnen, welche die Dissociation der untersuchten Verbindung angiebt³⁾.

Bei der Untersuchung des Natrium-Thallium-Thiosulfates waren z. B. die Concentrationsketten folgendermaassen zusammengesetzt:



¹⁾ So. Vet. Akad. Arkrof. Kemi 1, 77; diese Berichte 36, 1857, 2878, 3400 [1903].

²⁾ Vergl. S. 1714.

³⁾ Analog wie in den früheren Mittheilungen habe ich die »Dissociationsconstante« der Complexe berechnet, während Bodländer neuerdings für seine Complexe die reciproken Werthe, also die »Beständigkeitsconstanten« angiebt.

Zur Bereitung der Lösungen I wurden ausser Natriumthiosulfat theils die entsprechenden Metallthiosulfate, theils auch andere lösliche Salze verwendet, welche sich in der Lösung mit dem im Ueberschuss vorhandenen Natriumthiosulfat umsetzen. Die absolute und relative Concentration der beiden Componenten variirte man in ziemlich weiten Grenzen, um die Zusammensetzung der complexen Anionen zu bestimmen. Im Folgenden sind nur die Messungen angegeben, welche mit relativ grossem Ueberschuss an Natriumthiosulfat argestellt wurden; dieselben sind zur Berechnung der Constanten am besten geeignet. Bei den unten angegebenen Concentrationen ist für alle Metalle, bei welchen die Complexbildung quantitativ gemessen wurde, mit der typischen Zusammensetzung $\text{MeNa}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$ bzw. $\text{MeNa}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ gerechnet worden, wenn auch zweifellos Complexe anderer Zusammensetzung in der Lösung vorkommen. Die erheblichste Unsicherheit in der Berechnung der Constanten wird durch die ungenügende Kenntniss der elektrolytischen Dissociation des Natriumthiosulfates und der Natriummetallthiosulfate verursacht. Insbesondere ist über die Dissociation des Ions $\text{Na.S.O}_2\text{O}^-$ in Na^+ und $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ wenig bekannt. Ausser den Versuchen von K. Barth¹⁾ liegen in dieser Hinsicht kaum Anhaltspunkte vor²⁾. Indessen glaube ich, durch den Vergleich der interessanten, von Rosenheim und Loewenstamm³⁾ an Thioharnstoff gewonnenen Ergebnisse mit meinem Befund, dass Harnstoff selbst wie auch andere Säureamide mit Silbersalzen in Lösung keine Complexe bildet, zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass an den von Rosenheim und Loewenstamm constatirten complexen Alkali-Kationen die Complexbildung am Schwefel, nicht am Stickstoff eintritt. Andererseits zeigt der Vergleich der ebengenannten Arbeit mit denjenigen von Barth, Rothmund⁴⁾, Biltz⁵⁾, Kohlschütter⁶⁾ und meinen Versuchen an Thiosulfat und Dithionaten, dass dem Schwefel durchgehends die auffallende Fähigkeit zukommt, mit Alkalisalzen und Thallosalzen Complexe zu bilden.

Die unten angegebenen Potentialdifferenzen sind controllirt dadurch, dass beide Theile der eben beschriebenen Concentrationselemente einzeln mit der Kalomel-Normalelektrode combinirt wurden, wobei

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 9, 176 [1891].

²⁾ Ich gebe deshalb die Constanten K in folgenden Tabellen ohne Decimalen an.

³⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 62 [1903].

⁴⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 401.

⁵⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 43, 41.

⁶⁾ Diese Berichte 36, 1151 [1903].

also die Potentialdifferenz $\text{Hg} | \text{HgCl}$ Lösung I bzw. II Me gemessen wurde. Ich fand hierbei im allgemeinen die von B. Neumann¹⁾ angegebenen Resultate gut bestätigt, mit Ausnahme desjenigen für Nickel, für dessen Potential gegen Nickelsalzlösungen ich erheblich niedrigere Werthe erhielt als Neumann. Diese Verhältnisse werden seit längerer Zeit hier studirt, sodass darauf nicht näher eingegangen werden soll.

Natrium-Thallium-Thiosulfat. Thallothiosulfat wurde aus mässig concentrirter Lösung von Thallonitrat mit Natriumthiosulfat als weisser Niederschlag gefällt. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, erheblich mehr in Lösungen von Natriumthiosulfat.

Als Elektroden wurde durch Elektrolyse hergestelltes Amalgam verwendet. Die Kathode war von einer gesättigten Lösung von TlCl umgeben.

Concentrationen in Lösung I			Volt	$K = \frac{[\text{Tl}][\text{S}_2\text{O}_3][\text{S}_3\text{O}_3\text{Na}_3]}{[\text{TlNa}_3(\text{S}_2\text{O}_3)_2]}$
$\text{Tl}(\text{S}_2\text{O}_3)_2\text{Na}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Tl^+		
0.05	1.00	$2.7 \cdot 10^{-4}$	0.101	$7 \cdot 10^{-4}$
0.025	1.80	$1.2 \cdot 10^{-4}$	0.121	$9 \cdot 10^{-4}$
0.05	1.98	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.109	$8 \cdot 10^{-4}$
0.0125	0.80	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.113	$9 \cdot 10^{-4}$

Natrium-Zink-Thiosulfat. Ein derartiges festes Salz ist nicht bekannt. Zinkthiosulfat, ZnS_2O_3 , ist von Rammelsberg dargestellt worden und ist mit Natriumthiosulfat löslich.

Ich habe Lösungen von wechselnder Zusammensetzung vom Gehalt $0.025-n$. ZnS_2O_3 , $0.5-n$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bis $0.025-n$. ZnS_2O_3 , $2-n$. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ auf ihren Gehalt an Zinkionen untersucht. Es zeigte sich, dass die Complexbildung zwischen Zink und Natriumthiosulfat, wenn solche überhaupt eintritt, äusserst gering ist. Die kleinen Potentialdifferenzen, welche an Concentrationsketten von oben erwähntem Schema gefunden werden, sind von der Grössenordnung wie diejenigen zwischen den beiden Lösungen auftretenden, sodass eine Berechnung der Constanten nicht erfolgen kann.

Natrium-Cadmium-Thiosulfat. In fester Form scheint ein Natrium-Cadmium-Thiosulfat bis jetzt nicht isolirt worden zu sein.

Die Lösungen I wurden aus Cadmiumsulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Als Elektroden wurden sowohl Streifen aus von Kahlbaum bezogenem reinem Metall direct angewandt, als auch elektrolytisch abgeschiedenes, im Wasserstoffstrom geschmolzenes Metall.

¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 193 [1894].

Beide Elektroden zeigten gegen die 1-n. Cadmiumsulfatlösung die gleiche Potentialdifferenz. Als Lösung II wurde eine 1-n. Cadmiumsulfatlösung angewandt.

Concentrationen in Lösung I			Volt	K = $\frac{[\text{Cd}][\text{S}_2\text{O}_3]^{1/2}[\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}]^2}{[\text{CdNa}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4]}$
Cd(S ₂ O ₃) ₄ Na ₆	Na ₂ S ₂ O ₃	⁺⁺ Cd		
0.025	0.92	6.3.10 ⁻⁸	0.180	4.10 ⁻⁸
0.020	0.94	5.0.10 ⁻⁸	0.183	3.5.10 ⁻⁸
0.010	0.47	2.5.10 ⁻⁷	0.162	5.10 ⁻⁸

Natrium-Nickel-Thiosulfat, Natrium-Ferro-Thiosulfat. Die Lösungen wurden aus Nickel- bzw. Eisen-Sulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Solche Lösungen von wechselnder Concentration zeigten gegen die entsprechenden 1-n. Sulfatlösungen nur Potentialdifferenzen von 0.01—0.02 Volt. Die Complexbildung ist also wie beim Zink minimal.

Natrium-Blei-Thiosulfat. Mehrere solcher Salze sind isolirt. Bleithiosulfat wurde aus Bleiacetat und Natriumthiosulfat gefällt. Die rein weisse Substanz wurde mit Natriumthiosulfat gelöst (Lösungen a und b). Die Lösungen c und d wurden aus Bleinitrat und Natriumthiosulfat dargestellt. Die in Letzterem erhaltenen Potentialwerthe sind etwas niedriger ausgefallen. Reines Blei (Kahlbaum) wurde elektrolytisch abgeschieden und das Metall unter Cyankalium geschmolzen.

Als Lösung II wurde eine gesättigte Lösung von PbCl₂ angewandt.

	Concentrationen in Lösung I			Volt	K = $\frac{[\text{Pb}][\text{S}_2\text{O}_3]^{1/2}[\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}]^2}{[\text{PbNa}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_4]}$
	Pb(S ₂ O ₃) ₄ Na ₆	Na ₂ S ₂ O ₃	⁺⁺ Pb		
a	0.05	1.00	2.10 ⁻⁷	0.146	5.10 ⁻⁸
b	0.01	1.00	4.10 ⁻⁸	0.164	3.5.10 ⁻⁸
c	0.05	0.85	4.5.10 ⁻⁷	0.135	4.5.10 ⁻⁸
d	0.01	0.20	1.10 ⁻⁴	0.095	8.10 ⁻⁸

Als Zusammenfassung der mitgetheilten Versuchsergebnisse kann folgende Reihe der Zerfallsconstanten K aufgestellt werden. Der Werth für Ag(S₂O₃)₂ ist von Bodländer ermittelt¹⁾.

Ag	Cd	Pb	Tl	Ni, Fe	Zn
K	\sqrt{K}	\sqrt{K}	K	\sqrt{K}	\sqrt{K}
10 ⁻¹³	2.10 ⁻⁴	2.5.10 ⁻⁴	8.10 ⁻⁴	>10 ⁻¹	>0.5

¹⁾ Diese Berichte 36, 3934 [1903].

Die absolute Grösse der Constanten zeigt, dass die Alkalimetallthiosulfate wenig beständige Complexe sind. Es geben die Constanten quantitativ an, was aus deren chemischem Verhalten im allgemeinen zu entnehmen ist.

Zu Folge der den besprochenen Verbindungen wahrscheinlich zukommenden Constitutionsformel,
$$\begin{array}{c} \text{O}_2\text{S} - \text{S} = \text{S} - \text{SO}_2 \\ \text{Na}\ddot{\text{O}} \quad \text{Na} \quad \text{Me} \quad \ddot{\text{O}}\text{Na} \end{array}$$
 ist in denselben das Schwermetall an den Schwefel gebunden, und es kommt also für die Festigkeit des Complexes die Atomaffinität des Metalls zum Schwefelatom in Betracht, welches hier allerdings Bestandtheil eines Radicals ist, das leicht Ionenladungen aufnimmt.

Es liegt hier der Fall vor, dass das Metallion sich mit einem negativ geladenen Radical zu einem complexen Anion vereinigt¹⁾, in derselben Weise wie bei den complexen Cyaniden. Indessen ist eine Parallelität in der Beständigkeit dieser beiden Körperklassen nicht zu erkennen; es braucht ja nur an die Beständigkeit der complexen Cyanverbindungen des Zinks, Nickels und besonders des Eisens erinnert zu werden.

Andererseits zeigt sich auch kein Zusammenhang zwischen der Elektroaffinität und der Beständigkeit der complexen Thiosulfate, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher unter »Elektr. Potential« die Spannung in Volt angegeben ist, welche zwischen den betreffenden Metallen und 1-normalen Lösungen ihrer Ionen besteht; die Potentialangaben sind, wie seit Ostwald's Vorschlag gebräuchlich, auf die Normal-Kalomelektrode bezogen, deren Potentialdifferenz gleich 0.560 Volt gesetzt ist.

Metall	Elektr. Potential	Zerfalls-Const.
Zn	+0.49	$\sqrt{K} = >0.5$
Cd	+0.14	$\sqrt{K} = 2.10^{-4}$
Fe	+0.06	$\sqrt{K} = >10^{-1}$
Tl	+0.04	$K = 8.10^{-4}$
Ni	-0.05 (Neumann)	$\sqrt{K} = >10^{-1}$
Pb	-0.13	$\sqrt{K} = 2.5.10^{-4}$
Ag	-1.054	$K = 1.10^{-13}$

¹⁾ Derartige Complexe, bei welchen zwei Ionen zusammentreten, sind bei der systematischen Behandlung dieses Gebietes von denjenigen Complexen zu unterscheiden, bei welchen, wie bei den Ammoniakmetallsalzen u. a., sich ein amphoterer Elektrolyt an ein Metallion anlagert.

Wie man sieht, ist zwischen den beiden Zahlenreihen auch keine angenäherte Parallelität vorhanden. Wie schon oben erwähnt, kann ich den HHrn. Abegg und Bodländer, welche in ihren letzten Mittheilungen die Abweichungen von dem vermutheten Zusammenhang zwischen Elektroaffinität und Complexbildung als Aeusserungen der speciellen Atomaffinitäten betrachten, nur beistimmen. Es ist somit auch nicht überraschend, wenn in zahlreichen Fällen die Abegg-Bodländer'sche Regel nicht zutrifft.

II. Es entsteht dann andererseits die Frage, welche Grössen ausser der Atomaffinität die Bildung und Beständigkeit der Complexe bestimmen. Zur Beantwortung habe ich das Studium der Silbercomplexe verschiedener Stickstoffbasen in Angriff genommen.

Die Zerfallsconstanten der Complexe, über deren Messungen an anderer Stelle ausführlich berichtet ist, wurden genau so bestimmt, wie in meinen früheren Arbeiten angegeben ist, auf welche ich in dieser Hinsicht verweisen kann. Die Resultate waren die folgenden:

Aethylamin . . .	$5 \cdot 10^{-8}$	Pyridin . . .	$4 \cdot 10^{-6}$
Ammoniak . . .	$5 \cdot 10^{-8}$	Anilin . . .	$2 \cdot 10^{-4}$
Methylamin . . .	$1.5 \cdot 10^{-7}$	Harnstoff . . .	>0.5 .

Wir haben es bei den Silberverbindungen des Ammoniaks, Methylamins, Pyridins, Anilins u. a. zweifellos mit einer directen Bindung Ag.N zu thun; gleichwohl bilden diese Basen mit Silber Complexe von recht verschiedener Beständigkeit, und andere Verbindungen, in welchen wir Amingruppen annehmen, wie Harnstoff, bilden in wässriger Lösung, wie meine Versuche ergeben haben, überhaupt keine Silbercomplexe. Dass die Stärke der Basen und somit ihre »Elektroaffinität« nicht in Betracht kommt, habe ich schon früher¹⁾ erwähnt; noch deutlicher geht es aus den obigen Ziffern, sowie aus den an anderen Complexserien gewonnenen Resultaten hervor, über welche ich bald Mittheilung machen kann.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle die Gesichtspunkte anzugeben, welche mich bei der Behandlung dieses Problems und überhaupt bei der experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes leiten.

Vor einiger Zeit habe ich die Frage aufgenommen, welche Folgerungen hinsichtlich der Metallammoniakverbindungen und analoger Körper sich ergeben, wenn man das Ammoniak als amphoteren Elektrolyten behandelt. Als amphotere Elektrolyte hat Bredig in seiner grundlegenden Arbeit¹⁾ solche Stoffe bezeichnet, welche, wie etwa die Aminobenzoësäure sowohl Wasserstoff- als Hydroxyl-Ionen

¹⁾ Zeitschr. für Electrochemie 6, 33. Vergl. auch Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546.

abspalten können. Macht man nun die Annahme, dass auch ein einzelnes Atom zugleich positive und negative Ladungen aufnehmen kann¹⁾, so lassen sich aus den für amphotere Elektrolyte gültigen Gleichungen die elektrochemischen Eigenschaften des Ammoniaks ableiten: Die starke, alkaliähnliche Base $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ geht in ihr Anhydrid NH_3 über, so lange das Ionenproduct des Wassers,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{Wasser}} = 1.2 \cdot 10^{-14} \quad (25^\circ),$$

überschritten ist. Wegen der Dissociation des vierten Wasserstoffatoms wird der grösste Theil der Hydroxylionen unter Bildung von NH_3 neutralisirt, und Ammoniak verhält sich demgemäss wie eine schwache Basis. Exact wird das Gleichgewicht zwischen $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$ und NH_3 dem Massenwirkungsgesetz zu Folge durch die Gleichung bestimmt,

$$\frac{[\text{Anhydrid}]}{[\text{Hydrat}]^2} = \kappa \cdot \frac{K_{\text{Wasser}}}{K_2 \cdot K'_2},$$

wenn mit [] die Concentrationen bezeichnet werden, und wenn

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{und} \quad K'_2 = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}. \quad 2)$$

Ammoniak wird nun, wie Whitney und Melcher³⁾ und unabhängig davon ich⁴⁾ gezeigt haben, eine sehr starke Base, wenn ein Wasserstoffatom durch die Gruppe AgNH_3 ersetzt wird. In Bezug

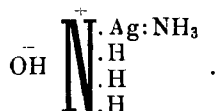
¹⁾ Aus Messungen der Zersetzungsspannungen von Ammoniaklösungen hat Frenzel (Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 319) auf die Existenz eines Ions NH_2 geschlossen. Wenn man solche Schlüsse aus derartigen Messungen überhaupt als bindend betrachtet, so kann dieses Resultat als eine Stütze der obigen Annahme angesehen werden.

²⁾ Wie jede normale Hydrolyse (vergl. z. B. van't Hoff, Vorles., Bd. 1) wird also die Hydratbildung durch die Dissociationsconstanten des als Basis und des als Salzsäure reagirenden Bestandtheiles bestimmt. Vergl. Bredig, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 33 [1900]; Euler, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 405 [1901] und Frenzel, Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 319 [1902]. Das dem obigen analoge Gleichgewicht Essigsäure-Essigsäureanhydrid wird l. c. (Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 410) direct durch Gleichung (4) dargestellt. Dieselbe ist den daraus abgeleiteten Gleichungen vorzuziehen, in welchen auch der Proportionalitätsfactor κ durch einen Rechenfehler fortgefallen ist; dasselbe gilt für die Entwicklung (S. 80 in Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi). Es sei dies erwähnt, obwohl Missverständnisse bezüglich dieser bekannten Verhältnisse ausgeschlossen sind.

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 25, 69 [1903].

⁴⁾ Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 77 [1903].

auf die Constitution dieser Base¹⁾ führt die obige Ueberlegung zu folgender Formel:



Für die Bildung und Beständigkeit des Complexes kommt dann ausser der Atomaffinität der amphotere Charakter des Ammoniaks in Betracht, d. h. dessen gleichzeitig basische und saure Eigenschaften. Ueber den Zusammenhang zwischen der amphoteren Natur von Verbindungen und ihrer Constitution sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Wichtig ist zunächst die weitere Prüfung des Befundes von Winkelblech, dass in einer Reihe amphoterer Stoffe die stärkere Base gleichzeitig die stärkere Säure sein kann²⁾.

Die amphotere Natur kommt nun nicht allein beim Ammoniak in Betracht, sondern nach obigem Schema auch beim Silber, bezw. bei den anderen Metallen, welche derartige Verbindungen eingehen. Alles scheint darauf hinzudeuten, dass der scheinbare Valenzwechsel bei Bildung von complexen Verbindungen wie der scheinbare Valenzwechsel bei der Bildung von NH_3 aus NH_4OH aus den für amphotere Elektrolyte geltenden Beziehungen abgeleitet werden kann³⁾. Der Vortheil, welchen eine solche Ableitung bietet, liegt in erster Linie in der Möglichkeit, Ammoniak- und überhaupt complexe Verbindungen ohne Einführung von Co-, Bi- oder Contra-Valenzen der heutigen Valenzlehre anzugliedern⁴⁾.

Es wird nun gefragt werden, warum Metalle, wie Silber u. a. ihre amphoterer Valenzen in den rein wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht zeigen. Dagegen ist zu erwidern, dass diese Valenzen gerade in den wässrigen Lösungen der Metallsalze zu Geltung kommen müssen, und dass diese Valenzen bei der Bildung der Metallionen eine entscheidende Rolle spielen.

¹⁾ Auf die entsprechende Formulirung der Nickel-, Kobalt- und Platin-Basen soll demnächst näher eingegangen werden.

²⁾ Vergl. auch die neuesten Ergebnisse von J. Walker, Proc. Roy. Soc. 73, 155 [1904].

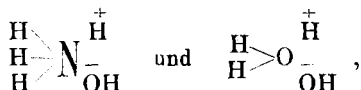
³⁾ Zunächst fügen sich die Doppelcyanide und Halogendoppelsalze bei Einführung des amphoterer Chlorion $+ \text{Cl}^\pm$.

⁴⁾ Es dürfte kaum nöthig sein, zu betonen, dass sich die »amphoterer« Valenzen, also diejenigen, deren Ladungen sich unter bestimmten Bedingungen neutralisiren, in garnichts von den gewöhnlichen Valenzen unterscheiden, ebensowenig wie sich etwa die negativen Valenzen der Phosphorsäure von einander unterscheiden, obwohl die Wasserstoffdissociation von allen dreien sehr verschieden ist.

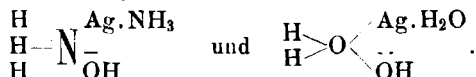
Die Annahme, dass die Metallionen nicht als geladene Atome im Wasser existiren, sondern durch physikalische oder chemische Kräfte mit dem Lösungsmittel verbunden sind, ist seit längerer Zeit häufig gemacht worden¹⁾ und hat vor kurzem durch die Berechnung von F. Kohlrausch²⁾ über die Temperaturcoefficienten der Ionenbeweglichkeiten eine starke Stütze, wenn nicht einen Beweis, gefunden. Ueber die Natur dieser Bindungen sind specielle Vorstellungen nicht geäußert worden; über die Anzahl der möglicherweise gebundenen Wassermoleküle liegen recht verschiedenartige Angaben vor; ich erinnere an die Berechnung von Biltz³⁾, nach welcher bis zu 40 Wassermoleküle mit einer Salzmekel verbunden sein sollen.

Zu erwähnen ist hier auch die von chemischer Seite (Mendelejeff, Werner u. A.⁴⁾) betonte Analogie zwischen den als Krystallwasser gebundenen Wassermolekülen und den in complexen Verbindungen gebundenen Ammoniakmolekülen. Von den meisten Forschern wird in beiden Fällen eine analoge Bindung durch Molekularkräfte oder Nebervalenzen angenommen.

Geht man nun von der obigen Darstellung der amphoteren Natur des Ammoniaks aus und erwägt, dass das Wasser seinem ganzen chemischen Verhalten nach der typische amphotere Elektrolyt ist, so führt die Analogie der Formeln:



welche gleichzeitig der Vierwerthigkeit des Sauerstoffs und der Molekulargröße des Wassers entspricht, zu den Formeln:



¹⁾ Siehe Ostwald, Lehrbuch II, Aufl. 2 und die neueste Literatur z. B. bei Rothmund, Zeitschr. für physikal. Chem. 33, 401.

²⁾ Sitzungs-Bericht Berl. Akad. 1903, 577 und Proc. Roy. Soc. 71, 338 [1903]. Vor längerer Zeit habe ich (Wied. Ann. 63, 273 [1897]) darauf aufmerksam gemacht, dass die nahezu gleiche Beweglichkeit der Chlor-, Brom- und Jod-Ionen in Anbetracht der ungleichen Beweglichkeit der Moleküle Cl₂, Br₂ und J₂ die Annahme erfordern, dass die Halogenionen mit dem Lösungsmittel verbunden sind. Sehr auffallend ist die fast identische Beweglichkeit der Silberionen und der Ionen Ag(NH₃)₂, welche durch die gleich zu besprechende Analogie der Ammoniak- und Wasser-Complexe des Silbers verständlich wird.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 40, 185.

⁴⁾ Anm. während der Correctur: Vergl. hierzu auch die eben erschienenen interessanten Resultate von Kohlschütter (diese Berichte 37, 1153 [1904]).

Es ergibt sich somit als Consequenz, dass das Silberion der wässrigen Lösungen als Complex $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2$ zu schreiben ist.

In den (verdünnten) wässrigen Lösungen der Salze des »zweiwerthigen« Nickels und Kupfers und des »dreiwerthigen« Kobalts haben wir die Ionen $\overset{++}{\text{Ni}}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\overset{++}{\text{Cu}}(\text{H}_2\text{O})_4$, $\overset{+++}{\text{Co}}(\text{H}_2\text{O})_6$ anzunehmen, soweit nicht »einwerthige« Ionen etwa $\overset{+}{\text{ClNi}}(\text{H}_2\text{O})_2$ u. a. auftreten.

Ausser den Ionen $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O})_2$ deren Concentration wir z. B. mit Hülfe der Leitfähigkeit in der bekannten Weise messen, müssen wir noch eine, wenn auch ausserordentlich geringe, Zahl von Ionen $\overset{+}{\text{Ag}}$ in der wässrigen Lösung annehmen. Gleichwohl müssen die freien Ionen $\overset{+}{\text{Ag}}$, deren Concentration die Jonenconcentration $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O})_2$ nach der Gleichung $\overset{+}{\text{Ag}} \times \text{H}_2\text{O} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right. = K \cdot \overset{+}{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O})_2$ bestimmt, die entscheidende Rolle spielen bei der Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung, etwa Silber und Silbernitrat.

Bekanntlich wird angenommen, dass die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der Lösung seines Salzes dann = 0 wird, wenn der osmotische Druck der Metallionen gerade so gross ist wie der Druck, mit welchem das Metall Ionen in die Lösung presst. Der osmotische Druck, beziehungsweise die Concentration der Metallionen kann mehr oder weniger exact durch die Leitfähigkeit bestimmt werden, und es ist dann daraus der Lösungsdruck des Metalls in Atmosphären berechnet worden. Derartige concentrirte oder verdünnte reine Salz-Lösungen, welche gegen das entsprechende Metall gerade die Potentialdifferenz 0 zeigen, lassen sich uur in Ausnahmefällen realisiren, und die Berechnung des Lösungsdruckes P geschieht dann nach der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p},$$

wenn π , die Potentialdifferenz, und p, die Ionenconcentration, bekannt sind. Nun erweist sich p nach den obigen Entwickelungen nicht als die Concentration von $\overset{+}{\text{Ag}}$, sondern als sehr angenähert diejenige von $\overset{+}{\text{Ag}}(\text{H}_2\text{O})_2$. Es ist hier nicht der Ort, auf die Berechnung der Lösungstension näher einzugehen, es soll dies demnächst an anderer Stelle geschehen. Indessen geht ja aus dem eben Erwähnten unmittelbar hervor, dass die sehr bedeutend kleineren Werthe, welche für p in die obige Formel einzusetzen sind, auch die Werthe von P sehr erheblich modificiren. An der Gültigkeit der genannten Formel ändern natürlich, wie gleich hervorgehoben werde, diese Ueberlegungen nichts.

In Bezug auf die chemischen Gleichgewichte ergibt sich aus dem Vorstehenden eine Reihe von Consequenzen, deren Entwicklung ich mir für die nächsten Mittheilungen vorbehalten möchte.

Was das Gebiet der complexen Verbindungen angeht, so möchte ich hier nur auf zwei Punkte kurz hinweisen.

In den früheren Arbeiten von Ostwald, Kistiakowsky, Zenghelis u. A. und in den neueren von Bodländer und mir ist die Concentration der in der Complexsalzlösung vorhandenen Metallionen

nach der Formel $\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{p_1}{p_2}$ berechnet worden, und auf Grund

der so gefundenen Concentration der Ionen, z. B. $[\text{Ag}]^+$, die Grösse

der Constanten $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]}$ abgeleitet worden.

Wenn nun nach dem oben Gesagten die Concentration der Ionen $[\text{Ag}]^+$ eine erheblich kleinere ist, so ändert sich damit natürlich auch die absolute Grösse der Constanten K . Indessen bleibt natürlich auch die frühere Constante eine für jeden Complex charakteristische Grösse, und die ihr zu Grunde liegende Berechnungsweise soll und muss beibehalten werden, bis sich unsere Vorstellungen über die Concentration der wirklichen Metallionen geklärt haben.

Bei der Bildung von z. B. Ammoniakcomplexen in wässriger Lösung vertheilen sich die Metallatome — entgegen den bis jetzt gebräuchlichen Vorstellungen — zwischen zwei amphoteren Elektrolyten, Ammoniak und Wasser. Was für die Complexbildung in wässriger Lösung in Betracht kommt, ist also vor allem das Verhältniss zwischen den beiden Constanten:

$$K = \frac{[\text{Me}][\text{NH}_3]^n}{[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]} \quad \text{und} \quad K' = \frac{[\text{Me}][\text{H}_2\text{O}]^n}{[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n]}$$

Letztere Constante K' steht, wie oben gezeigt, in directem Zusammenhang mit der Lösungstension. Diese Ueberlegung ist, wie mir scheint, geeignet, die Bedingungen für die Gültigkeit der Abegg-Bodländer'schen Regel zu liefern.

Stockholms Högskola, 3. April 1904.