

rieben, nach dem Absaugen der Chlorammoniumlösung in Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Chlorammonium wieder ausgefällt. Das Filtrat war fast farblos — ein Beweis, daß das nach obiger Methode gewonnene Reaktionsprodukt rein war.

0.1058 g Sbst.: 0.0652 g CoSO_4 . — 0.1058 g Sbst.: 22.3 ccm N (23°, 728 mm). — 0.1924 g Sbst.: 0.2206 g AgCl.

$\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{H}_{26}\text{Cl}_4$. Ber. Co 28.52, N 22.39, Cl 28.26.
Gef. » 23.44, » 22.43, » 28.34.

Aus der wäßrigen Lösung, welche nach dem ersten Verreiben des Salzes mit Chlorammonium erhalten wird, fällt durch Bromammonium ein gelbes Krystallpulver aus, welches zur Reinigung durch Bromammonium aus wäßriger Lösung umgefällt wurde. Die Analyse ergab, daß in demselben Hexamin-kobaltbromid vorlag.

0.0648 g Sbst.: 0.0247 g CoSO_4 . — 0.0831 g Sbst.: 0.1161 g AgBr.

$\text{CoN}_6\text{H}_{18}\text{Br}_3$. Ber. Co 14.72, Br 59.85.
Gef. » 14.50, » 59.47.

Hrn. Dr. A. Schaarschmidt spreche ich für seine eifrige Unterstützung bei vorliegender Untersuchung meinen besten Dank aus.

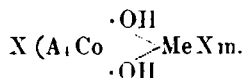
Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1907.

641. A. Werner: Zur Konstitution basischer Salze und analog konstituierter Komplexsalze.

[I. Mitteilung.]

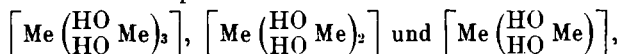
(Eingeg. am 10. Oktober 1907; mitget. in der Sitzung von Hrn. R. J. Meyer.)

In den drei letzten Mitteilungen über mehrkernige Metallammonialsalze habe ich gezeigt, daß gewisse Metalldihydroxydverbindungen, wie $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} (\text{O}(\text{NH}_3)_4) \right] \text{X}$ und $\left[\begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{HO} \end{array} (\text{O}en_2) \right] \text{X}$, die Fähigkeit haben, sich in der Weise am Aufbau komplexerer Verbindungen zu beteiligen, daß ihre beiden Hydroxylgruppen in koordinative Bindung zum Metallatom eines Metallsalzes treten. was schematisch folgendermaßen formuliert werden kann:



Diese Metalldihydroxydmoleküle können somit bei der Bildung von höheren Komplexverbindungen dieselbe Rolle spielen wie Äthylen-diamin in den zahlreich bekannten Äthylen-diamin-metallsalzen.

Die als Träger der beiden Hydroxylgruppen wirkenden Metallatome (Me in folgender Formel: $A_2Me \left\langle \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix} \right\rangle$), und die gleichzeitig an diese Metallatome geketteten Gruppen A werden die Fähigkeit der beiden Hydroxyle, sich an der Komplexbildung zu betätigen, zwar schwächen oder stärken können, prinzipiell aber an dieser Eigenschaft nichts ändern. Es ist deshalb zu erwarten, daß ammoniakfreie Metalldihydroxyde sich ähnlich verhalten werden wie ammoniakhaltige. Infolgedessen sollten den Hexol-, Tetrol- und Diolreihen der Kobaltammoniak ammoniakfreie Verbindungen mit folgenden komplexen Radikalen entsprechen:



in denen natürlich die Metallatome gleichzeitig noch Wassermoleküle ketten können.

Zur Prüfung dieser theoretischen Folgerung habe ich das Studium der basischen Salze in Angriff genommen, und ich kann schon jetzt mitteilen, daß diese Folgerung durch die Tatsachen in weitgehendem Maße bestätigt wird, und daß sie dazu berufen erscheint, eine allgemeine theoretische Grundlage zu liefern, von der aus die Mehrzahl der basischen Salze ihre konstitutionelle Deutung finden wird. Dies wird später im Anschluß an einschlägige Untersuchungen im einzelnen darzulegen sein. Im folgenden möchte ich nur am Beispiel der Hexolsalze zeigen, welche Bedeutung den aus der Untersuchung der Olmetalliaksalze gewonnenen Gesichtspunkten für die Konstitutionsforschung auf dem Gebiete der Mineralchemie zukommt.

a) Die Hexolsalze.

1. Hexolsalze mit vier gleichen Metallatomen.

Folgende Hexolsalze, von denen die meisten in gut kristallisiertem Zustande erhalten wurden und deshalb als einheitliche chemische Verbindungen aufzufassen sind, finden sich in der Literatur beschrieben. Die Formeln der Verbindungen sind, um die Übersicht zu erleichtern, als Koordinationsformeln geschrieben.

a) Calciumsalze.

1. $\left[Ca \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Ca \right]_3 Cl_2 + 13 H_2O$ ¹⁾, 2. $\left[Ca \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Ca \right]_3 Br_2 + 13 H_2O$ ²⁾,
3. $\left[Ca \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Ca \right]_3 J_2 + 13 H_2O$ ²⁾, 4. $\left[Ca \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Ca \right]_3 (CN)_2 + 12 H_2O$ ⁴⁾.

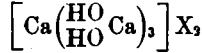
¹⁾ E. Tasilly, Ann. chim. phys. [7] 17, 42 [1899]; an dieser Stelle auch vollständiges Literaturverzeichnis.

²⁾ E. Tasilly, loc. cit. 45.

³⁾ E. Tasilly, loc. cit. 48.

⁴⁾ M. Joannis, Compt rend. 92, 1417.

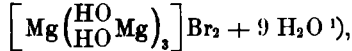
Der Wassergehalt dieser Hexoltetracalciumsalze ist von einigen Forschern auch zu 12 Mol. H_2O angegeben worden, was mit der Koordinationsformel $\left[Ca \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Ca(OH)_4\right]_3 X_2$ übereinstimmt. Sämtliches Wasser wird beim Trocknen abgegeben, wobei die Verbindungen



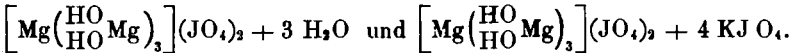
entstehen. Für gewisse spätere Betrachtungen ist noch von Interesse, daß den Hexolcalciumsalzen beim Behandeln mit wenig Wasser Halogenerdalkali entzogen wird und sich dabei Calciumhydroxyd abscheidet.

b) Magnesiumsalze.

Vom Magnesium ist nur das folgende gut krystallisierte Hexol-
salz sicher bekannt:



welches beim Trocknen zunächst sechs Moleküle Wasser verliert und dabei in $\left[Mg \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Mg\right]_3 Br_2 + 3 H_2O$ übergeht. Es liegen aber Beobachtungen vor, die auf die Existenz anderer Hexoltetramagnesiumsalze hinweisen. So sind z. B. das Tetramagnesiumperjodat und das dazu gehörige Kaliumperjodatdoppelsalz²⁾ wahrscheinlich folgendermaßen aufzufassen:



c) Zinksalze.

1. $\left[Zn \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Zn\right]_3 SO_4^3)$ (wasserfrei, mit 3 H_2O , 5 H_2O und mit 7 H_2O beschrieben); 2. $\left[Zn \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Zn\right]_3 (NO_3)_2^4)$ (wasserfrei und mit 1 H_2O beschrieben); 3. $\left[Zn \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Zn\right]_3 Cl_2^5)$. Ebenfalls zur Hexolreihe gehört jedenfalls das Carbonat $Zn(CO_2)_2 + 3 Zn(OH)_2^6)$, welches konstitutionell folgendermaßen aufzufassen ist, $\left[Zn \begin{pmatrix} HO \\ HO \end{pmatrix} Zn\right]_3 CO_2 \cdot Zn$.

¹⁾ E. Tasilly, Ann. chim. phys. [7] 17, 70 [1899].

²⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 499.

³⁾ Thugutt, Ztschr. für anorgan. Chem. 2, 150 [1892].

⁴⁾ Athanesco, Bull. soc. chim. [3] 15, 1078 [1896].

⁵⁾ Schindler, Mag. Pharm. 36, 45.

⁶⁾ Mag. Pharm. 26, 74; 48, 382; 56, 72.

Wir werden noch eine ganze Anzahl analog zusammengesetzter Salze mit zweibasischen Säuren finden, die sich unter denselben Bedingungen bilden, unter denen aus Salzen mit einbasischen Säuren gewöhnliche Hexolsalze entstehen. Das erwähnte basische Zinkcarbonat ist künstlich erhalten worden, bildet aber auch einen Bestandteil des Minerals Hydrozinkit. In der Natur findet sich ferner ein aus diesem Hexoltetrazinkcarbonat durch Substitution eines Teils des Zinks durch Kupfer entstandenes Mineral, der Aurichalcit.

d) Kupfersalze¹⁾.

Die Hexolkupfersalze bilden die zahlreichste Gruppe der Hexometallsalze. Man kennt die folgenden:

1. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{Cl}_2$, findet sich in der Natur als Atakamit, krystallisiert rhombisch-bipyramidal und ist auch synthetisch dargestellt worden.
2. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{Br}_2$, synthetisch dargestellt, Krystalle denjenigen des Atakamits ähnlich;
3. $\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \text{Br}_2 + 2 \text{HgBr}_2 + 1 \text{H}_2 \text{O}^{2)}$,
4. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{NO}_3)_2$, in der Natur als Gerhardtit, auch künstlich dargestellt; krystallisiert rhombisch-bipyramidal;
5. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{SO}_4$, in der Natur als Brochantit, krystallisiert rhombisch-pyramidal;
6. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{SO}_4 + 1 \text{H}_2 \text{O}$, Langit, rhombisch-bipyramidal;
7. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{N O}_2)_2$ ³⁾, federartig gruppierte Krystallnadeln;
8. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{Cl O}_3)_2$ ⁴⁾;
8. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 (\text{J O}_4)_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ ⁵⁾, mikroskopische Krystalle,
9. $\left[\text{Cu} \begin{pmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{pmatrix} \text{Cu} \right]_3 \text{S}_2 \text{O}_6$.

Sämtliche auf ihre Krystallgestalt untersuchten Kupfersalze zeigen rhombisch-bipyramidalen Habitus, und es wird deshalb von Interesse sein, festzustellen, ob dasselbe auch bei den Hexolsalzen der anderen Elemente der Fall ist.

¹⁾ P. Sabatier, Compt. rend. **125**, 101 [1897].

²⁾ A. Mailhe, Ann. chim. phys. [7] **27**, 365 [1902].

³⁾ van der Meulen, diese Berichte **12**, 758 [1879].

⁴⁾ Bourgeois, Bull. Soc. chim. [3] **19**, 949 [1898].

⁵⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. **134**, 519.

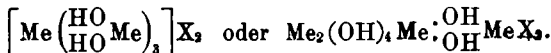
e) Kobaltsalze.

1. $\left[\text{Co} \left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co} \right)_3 \right] \text{Cl}_2$ ¹⁾, synthetisch erhalten; 2. $\left[\text{Co} \left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co} \right)_3 \right] \text{CO}_3$ ²⁾, entsteht beim Erwärmen konzentrierter Lösungen von Kobaltnitrat mit Kalkspat; 3. $\left[\text{Co} \left(\begin{smallmatrix} \text{HO} \\ \text{HO} \end{smallmatrix} \text{Co} \right)_3 \right] \text{CO}_3 \text{Co}^3$ ³⁾, bildet sich bei der Einwirkung von konzentrierten Kobaltnitratlösungen auf Aragonit.

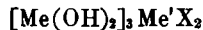
In obige Übersicht sind nur solche Verbindungen aufgenommen worden, in denen sämtliche Metallatome der komplexen Radikale gleich sind. Es gibt aber auch Hexolsalze mit verschiedenartigen Metallatomen. Auf diese und ihre konstitutionelle Auffassung sei im folgenden näher eingetreten.

2. Hexolsalze mit zwei verschiedenen Metallatomen.

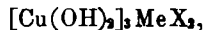
Auf Grund ihrer Konstitutionsformel können die Hexolsalze entweder aufgefaßt werden als Metallsalze: $[\text{Me}(\text{OH})_6]_3 \text{X}_2$, in denen die sechs Wassermoleküle durch drei Moleküle $\text{Me}(\text{OH})_2$ ersetzt sind, oder aber auch als Metallsalze MeX_2 , an die sich ein trimolekulares Metall-dihydroxyd angelagert hat:



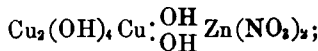
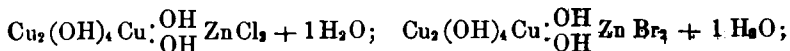
Die letztere Auffassung läßt voraussehen, daß sich das trimolekulare Metalldihydroxyd, wenn es besonders beständig ist, auch als Ganzes an verschiedene andere Metallsalze wird anlagern können, wobei Verbindungen:



entstehen werden. Eine solche Beständigkeit kommt anscheinend dem trimolekularen Kupferhydroxyd zu, denn es bestehen wohldefinierte Verbindungen der allgemeinen Formel:



deren Kenntnis wir hauptsächlich den Arbeiten von A. Mailhe ⁴⁾ verdanken. Folgende Verbindungen sind dargestellt worden:

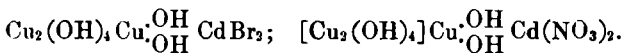
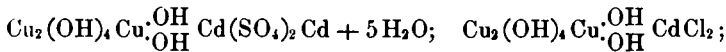
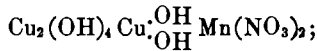
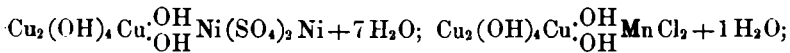
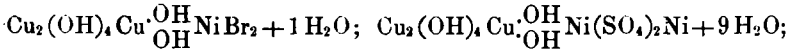
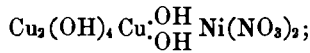
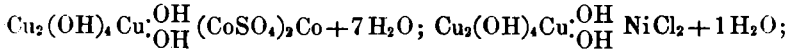
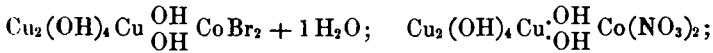
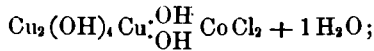
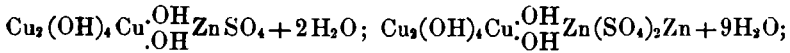


¹⁾ Habermann, Monatsh. für Chem. 5, 432 [1884].

²⁾ W. Meigen, Berichte der Naturforscher-Gesellsch. Freiburg i. B. 15, 55—74 [1905].

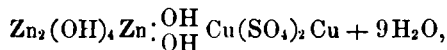
³⁾ W. Meigen, loc. cit.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [7] 27, 362 [1902].

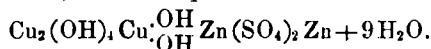


Zu bemerken ist noch, daß diese Hexolsalze durch zahlreiche Isomorphieerscheinungen miteinander in Beziehung stehen. So sind z. B. sämtliche Nitratsalze untereinander und mit Gerhardtit isomorph. Ferner sind von den Bromiden diejenigen mit Zink, Kobalt und Nickel isomorph und von den Sulfaten die mit Kobalt und Nickel.

Hieraus geht deutlich hervor, daß sich das trimolekulare Kupferhydroxyd $\text{Cu}_2(\text{OH})_4\text{Cu}\cdot\frac{\text{OH}}{\text{OH}}$ in gleicher Weise am Aufbau komplexer Verbindungen beteiligen kann, wie einfache Metallhydroxyde. Diese Wirkungsweise des trimolekularen Kupferhydroxyds im Verein mit der Tatsache, daß zahlreiche Hexoltetrametallsalze beim Behandeln mit Wasser unter Verlust von Metallsalz in Metallhydroxyde übergehen (siehe die Hexoltetracalciumsalze), weist darauf hin, daß die Metallhydroxyde wahrscheinlich nur selten in monomolekularer Form bestehen, sondern meistens in polymolekulare Formen übergehen, womit vielleicht ihre Unlöslichkeit in Wasser in Beziehung steht. Hierfür spricht auch die Existenz der von A. Mailhe aufgefundenen Verbindung:

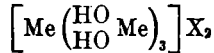


Dieses Salz, in dem das trimolekulare Zinkhydroxyd dieselbe Rolle spielt wie das trimolekulare Kupferhydroxyd in den oben zusammengestellten Hexolsalzen, ist isomorph mit

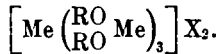


b) Komplexsalze, die sich von den Hexolsalzen ableiten.

Die Formel der Hexolsalze:

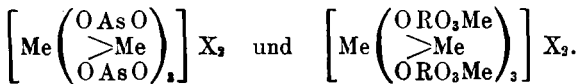


läßt voraussehen, daß sich der Wasserstoff der Hydroxylgruppen in vielen Fällen durch andere Radikale wird ersetzen lassen. Durch eine solche Substitution gelangen wir, wenn das substituierende Radikal mit R bezeichnet wird, zu Verbindungen von folgendem Typus:



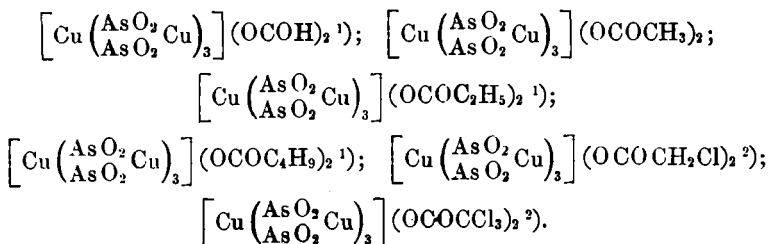
Führen wir an Stelle von R Säureradikale ein, so erhalten wir die Formeln eigentümlicher Komplexsalze, in denen drei Salzmoleküle $\text{Me} \begin{pmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{pmatrix}$ die Funktion der Metaldihydroxyde in den Hexolsalzen übernehmen. Solcher Komplexsalze gibt es jedenfalls eine sehr große Zahl, und einzelne Klassen derselben spielen in der Mineralchemie eine wichtige Rolle. Ich möchte, um die Bedeutung dieser Art von Komplexsalzen hervorzuheben, nur auf zwei Gruppen derselben etwas näher eingehen, wovon die erste vom rein chemischen, die zweite vom mineralchemischen Standpunkte aus unser Interesse beanspruchen kann. Es sind dies die Gruppe des Schweinfurter Grüns und die Gruppe der kurzweg als Apatite zu bezeichnenden Verbindungen.

Die ersten sind Verbindungen, in denen R durch AsO, die zweite solche, in denen R durch PO_3Me , AsO_3Me oder VO_3Me ersetzt ist. Es kommen ihnen somit folgende Formeln zu:



a) Die Gruppe des Schweinfurter Grüns.

Von dieser Verbindungsgruppe kennt man folgende Repräsentanten:

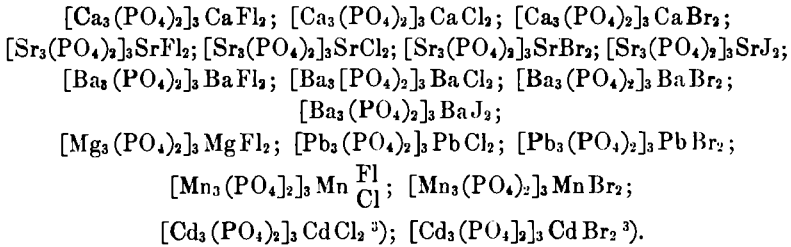


¹⁾ G. Viard, Compt. rend. 139, 286 [1904].

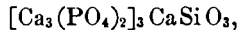
²⁾ S. Avery, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 1155 [1906].

b) Die Apatitgruppe¹⁾.

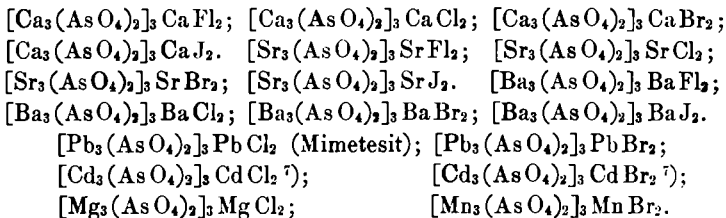
Diese Gruppe zerfällt in drei Untergruppen, nämlich die Phosphat-, Arseniat- und Vanadatapatite.

1. *Phosphat-apatite*²⁾.

Ferner gehören hierher: $[\text{Ca}(\text{PO}_4)_2]_3 \text{CaO}$, auf dessen Bildung nach den Untersuchungen von O. Förster⁴⁾ der Rückgang der aktiven Phosphorsäure in der Thomasschlacke beruht, ferner:



welches aus dem Tetracalciumphosphat durch Kalkverlust bei Gegenwart von Kieselsäure entsteht, und endlich: $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \text{CaCO}_3$, das den Hauptbestandteil der Knochen bildet und neuerdings auch als Mineral aufgefunden und Podolit⁵⁾ genannt worden ist.

2. *Arseniat-apatite*⁶⁾.

¹⁾ A. Ditte, Ann. chim. phys. [6] 8, 502 [1886].

²⁾ H. Sainte-Claire, Deville und Caron, Ann. chim. phys. [3] 67, 443 [1863]; s. Ditte, Ann. chim. phys. [6] 8, 502 [1886].

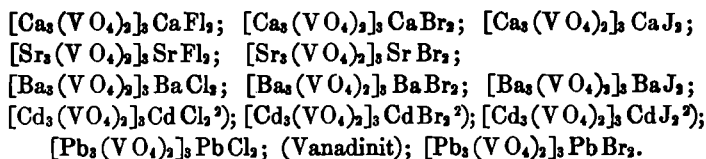
³⁾ A. de Schulten, Bull. soc. chim. [3] 1, 475 [1889].

⁴⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 6, 13 [1892].

⁵⁾ W. Tschwirnski, Ztschr. f. Miner. u. Geol. 1907, 279.

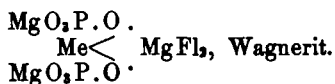
⁶⁾ Debray, Ann. chim. phys. [3] 61, 429 [1861]. Lechartier, Compt. rend. 65, 172 [1867]. A. Ditte, Ann. chim. phys. [6] 8, 502 [1886].

⁷⁾ A. de Schulten, Bull. soc. chim. [3] 1, 477 [1889].

3. *Vanadat-apatite.*¹⁾

Dieses Tatsachenmaterial läßt in klarer Weise erkennen, daß sich Metallsalze von der allgemeinen Formel: $\text{Me} \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{smallmatrix}$ an der Bildung komplexer Verbindungen in der Tat in gleicher Weise beteiligen, wie Metalldihydroxyde.

Da aber die Metalldihydroxyde nicht nur Hexol-, sondern auch Tetrol- und Diolsalze bilden, so wird man auch diesen entsprechende Verbindungen mit Metallsalzen erwarten dürfen. Auch diese Folgerung wird durch die Tatsachen bestätigt. Die Wagneritgruppe ist z. B. die zur Apatitgruppe gehörige Verbindungsreihe vom Dioltypus, z. B.:



Hiermit mögen diese Darlegungen, die zeigen sollten, welche neuen Gesichtspunkte sich aus dem Studium der mehrkernigen Metallammoniake für die Beurteilung der Konstitution zahlreicher Gruppen anorganischer Verbindungen ergeben, und welche Bedeutung denselben für die Systematik dieser Verbindung zukommt, vorläufig abgebrochen werden. Es wird nun zunächst notwendig sein, für die neuen Konstitutionsformeln beweiskräftiges, experimentelles Material zu sammeln.

Zürich, Universitätslaboratorium, Oktober 1907.

¹⁾ Hautefeuille, *Compt. rend.* 77, 896; 90, 744 [1880]. A. Ditte, *Ann. chim. phys.* [6] 8, 502 [1886].

²⁾ A. de Schulten, *Bull. soc. chim.* [3] 23, 159 [1900].