

Bestimmungen im Bombenrohr: I. 0.3056 g Sbst.: 0.0495 g ZrO_2 . —
 II. 0.3954 g Sbst.: 0.0615 g ZrO_2 . — I. 0.3081 g Sbst.: 0.1830 g HgS. —
 II. 0.2919 g Sbst.: 0.1717 g HgS. — I. 0.2811 g Sbst.: 0.1659 g AgCl. —
 II. 0.3505 g Sbst.: 0.2048 g AgCl.

Ber. Zr 11.29. Hg 51.00, Cl 15.09.

Gef. » I. 11.97, II. 11.50, » I. 51.20, II. 50.69, » I. 14.59, II. 14.45.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

522. Walter Peters: Über die Beziehungen zwischen Affinitätsresiduum und Additionsvermögen.

[I. Mitteilung: Aciditätsresiduum und Ammoniak-Addition bei Schwermetallen.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Nach A. Werners Theorie der Nebenvalenzen ist die Bildung der bisher sogenannten Molekularverbindungen so zu erklären, daß die Moleküle einer solchen noch Affinitätsreste (Nebenvalenzen) verfügbar haben, welche deren Zusammenhalt bewirken. Deutlich tritt diese Erscheinung bei den Ammoniakaten hervor. Denn während ihr Auftreten bei den Schwermetallsalzen sehr häufig beobachtet wird, so addieren dagegen nur sehr wenige Leichtmetallsalze Ammoniak, da die Basizität eines stark elektropositiven Metalls die Acidität der sich mit ihm verbindenden Säure völlig absättigt.

Die Darstellung dieser Ammoniakate wurde bisher mit unzulänglichen Mitteln versucht. Man bereitete sie durch Überleiten von Ammoniak in offenen Röhren oder in wäßriger Lösung, ohne die Übelstände vermeiden zu können, daß manche Ammoniakate infolge ihres hohen Dissoziationsdruckes an freier Luft Ammoniak entweichen lassen und bei der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks die Affinität zu Ammoniak mit jener zu Wasser, also der Tendenz zur Hydratbildung, konkurriert. Erst durch den von H. Ley und G. Wiegner konstruierten Apparat ist es möglich geworden, die Bildung von Ammoniakaten in einer abgeschlossenen Ammoniak-Atmosphäre vor sich gehen zu lassen und die Zusammensetzung selbst eines bei tiefer Temperatur gebildeten Ammoniakats festzustellen. Von den erwähnten Autoren wurde bereits nachgewiesen, daß Glykokollkupfer bei Zimmertemperatur 2, bei tiefer Temperatur aber 4 Moleküle Ammoniak addiert.

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochemie **1905**, 590. G. Wiegner, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1906.

Da ich vorher über Zunahme der Valenz bei tiefer Temperatur¹⁾ gearbeitet hatte, so entschloß ich mich, das Verhalten von Salzen schwerer und vor allem edler Metalle gegenüber Ammoniak in der Kälte zu studieren. Eine wohldefinierte Zunahme der Molekülzahl konnte ich jedoch nur beim Chlorsilber, dessen Platindoppelsalzen, Bromsilber und Silberplatincyannür feststellen. Bei anderen Salzen, z. B. Kaliumgoldrhodanid, Silberrhodanid, fand keine bei einer bestimmten Temperatur plötzlich eintretende und durch eine ganze oder halbe Molekülzahl ausdrückbare, sondern eine mit dem Sinken der Temperatur gleichmäßig fortschreitende Aufnahme von Ammoniak statt, oder es bildete sich ein flüssiges Ammoniakat von großem Ammoniakgehalt, wie es schon Kuriloff²⁾ und andere am Ammoniumnitrat beobachtet haben.

Dagegen zeigten manche Salze, bei denen Ammoniak-Addition bisher noch nicht beobachtet worden war, solche schon bei Zimmertemperatur in dem erwähnten Eudiometer, andere eine höhere Molekülzahl als bei in offenem Gefäße vor sich gehender Reaktion. Aus untenstehender Tabelle lassen sich hierüber folgende Regelmäßigkeiten entnehmen:

1) Bei den Oxydsalzen ist die Molekülzahl stets größer, als bei entsprechenden Oxydulsalzen, weil in ersterem Falle mehr Säurereste gebunden und daher mehr Aciditätsresiduum vorhanden ist; man vergleiche in der Tabelle auf S. 3178 14) mit 15), das nicht addierende Kaliumplatinchlorür mit 23), 21) mit 25), 22) mit 26), 17) mit 24).

2) Bei den Gold- und Platinsalzen ist die Molekülzahl stets größer als bei den entsprechenden Verbindungen des Silbers und Quecksilbers, da letztere als die elektropositiveren Metalle die Säurereste mehr absättigen; man vergleiche Quecksilberchlorid mit 8) und 13) und 16), 5) und 12) mit 14) und 15), 21) und 25), wobei man noch berücksichtigen muß, daß bei Alkali-Schwermetall-Doppelsalzen weniger Affinität zur Bindung von Ammoniak verfügbar ist, als bei einfachen Schwermetallsalzen.

3) Ersetzt man in einem Alkali-Platin-Doppelsalze mit der Molekülzahl x die 2 Moleküle Alkalisalz durch 2 Moleküle eines Silber-salzes derselben Säure mit der Molekülzahl y , so ist die Molekülzahl des resultierenden Silber-Platin-Doppelsalzes $z = x + 2y$ nur in einem einzigen Falle, bei 22). Ist hingegen x groß, so hat z einen kleineren Wert als den berechneten, wie ein Vergleich von 23) und 24), 25) und 26) lehrt. Ist dagegen $x = 0$ oder klein, so fällt z größer aus,

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2782 [1906]; **40**, 1478 [1907].

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. **25**, 107.

wie ein Blick auf die Molekülzahlen von 18), 19) und 20) zeigt. Bei 17) trifft letzterer Umstand auch zu, denn während Chlorsilber erst unter 0° 3 Moleküle, Kaliumplatinchlorür nichts addiert, zeigt Silberplatinchlorür schon bei Zimmertemperatur die Molekülzahl 6.

4) Platinchlorür addiert 5 Moleküle, Kaliumplatinchlorid überhaupt kein Ammoniak. Da also der Affinitätsrest des Platinchlorürs ausreicht, um 5 Moleküle Ammoniak oder 2 Moleküle Chlorkalium zu binden, so muß die Bindung zwischen Platinchlorür und Chlorkalium weit stärker sein, als jene zwischen Platinchlorür und Ammoniak. Hiermit steht die verschiedene Beständigkeit beider Verbindungen in Einklang. Das Doppelsalz wird selbst durch kochendes Wasser nicht zerlegt, das Ammoniakat verliert schon im Vakuum 1 Molekül und beim Behandeln mit Wasser die restierenden 4 Moleküle Ammoniak.

5) Die Bindung zwischen 1 Molekül Salz und 1 Molekül Krystallwasser ist im allgemeinen jener zwischen 1 Molekül Salz und 1 Molekül Ammoniak gleichwertig. So addiert Natriumplatinchlorid entweder 6 Moleküle Wasser oder 6 Moleküle Ammoniak. Mein Ammoniakat des Quecksilberrhodanids unterscheidet sich von dem in wäßriger Lösung bereiteten Fleischerschen¹⁾ Salz $2\text{Hg}(\text{SCy})_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nur dadurch, daß in ihm an die Stelle des einen Moleküls Wassers 1 Molekül Ammoniak getreten ist.

6) Bei den Halogenverbindungen des Silbers zeigt sich nach meinen Untersuchungen eine ähnliche Abstufung in der Tendenz zur Ammoniakatbildung, wie bei den Halogeniden des Quecksilbers nach den Resultaten von Ley und Wiegner²⁾. Während die Tension des $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ sich nicht messen läßt, beträgt jene des $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei 35° bereits 2 mm und jene des $\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei derselben Temperatur sogar 72 mm. Bei den Silberhalogeniden macht sich die vom Chlorid nach dem Jodid hin abnehmende Neigung zur Ammoniak-Addition schon in den Molekülzahlen bemerkbar. In Übereinstimmung hiermit steht die von Chlor- nach Jodsilber hin abnehmende Löslichkeit in Ammoniakwasser; denn nachdem Jarry³⁾ die Existenz der beiden Ammoniakate $\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{NH}_3$ und $\text{HgCl}_2 \cdot 1.5\text{NH}_3$ in ammoniakalischer Lösung nachgewiesen hat, liegt die Annahme nahe, daß in den ammoniakalischen Lösungen von Brom- und Jodsilber auch die von mir entdeckten Ammoniakate $\text{HgBr}_2 \cdot 2.5\text{NH}_3$, $\text{HgBr}_2 \cdot 1.5\text{NH}_3$ und $\text{HgJ}_2 \cdot 0.5\text{NH}_3$ enthalten sind, die als noch zersetzlichere Verbindungen einen größeren Ammoniak-Überschuß als das Anlagerungsprodukt des Chlorsilbers erheischen. Eine analoge Untersuchung über die Disso-

¹⁾ Ann. d. Chem. **179**, 227.

²⁾ Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, 2 Gruppe, S. 693.

³⁾ Compt. rend. **124**, 288.

ziationsdrucke der sämtlich die Molekülzahl 6 aufweisenden Kobalt- und Nickelhalogenide habe ich begonnen.

In nachstehender Tabelle ist in der ersten Kolumne der Name des der Addition unterworfenen Salzes, in der zweiten seine Formel angegeben; in der dritten steht die Zahl der Ammoniakmoleküle, welche der Körper im Eudiometer aufnimmt, in der vierten jene der Moleküle, welche das Ammoniakat im evakuierten Exsiccator behält, in der fünften die Zahl jener Moleküle, welche das »Vakuum-Ammoniakat« von neuem im Apparate addiert. Das Übereinstimmen der Zahl in der dritten Kolumne mit der Summe der Zahlen in der vierten und fünften Kolumne ist die beste Probe auf die Richtigkeit einer solchen Gasanalyse. Steht in der dritten oder fünften Kolumne statt einer Zahl eine Summe von zweien, so bedeutet die vor dem Pluszeichen stehende die Zahl der bei Zimmertemperatur addierten Moleküle, während die hinter demselben befindliche sich auf das in der Kälte aufgenommene Gas bezieht. v bedeutet eine Variable, die von der Temperatur abhängig ist, weist also auf einen Fall hin, wo kein über ein bestimmtes Temperaturintervall konstante Zusammensetzung behaltendes Ammoniakat erhalten werden konnte und bei Abkühlung das Gasvolumen in stärkerem Maße abnahm, als dem Gay-Lussacschen Gesetze entsprochen hätte.

1) Kobaltcyanür	CoCy_2	2	0	
2) Kobaltrhodanür	Co(SCy)_2	6	2	4
3) Nickelrhodanür	Ni(SCy)_2	6	3	3
4) Nickeldithionat	NiS_2O_6	6	4	2
5) Quecksilberrhodanid	Hg(SCy)_2	4	1	3
6) Quecksilberacetat	$\text{Hg(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	4	2	2
7) Quecksilberpropionat	$\text{Hg(C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$	4	2	2
8) Silberchlorid	AgCl	$1.5 + 1.5$	0	
9) Silberbromid	AgBr	$1.5 + 1$	0	
10) Silberjodid	AgJ	0.5	0	
11) Silbercyanat	AgCNO	1	0	
12) Silberrhodanid	AgSCy	$2 + v$	0	
13) Kaliumgoldchlorid	KAuCl_4	3	0	
14) Kaliumgoldrhodanür	KAu(SCy)_2	5	2	3
15) Kaliumgoldrhodanid	KAu(SCy)_4	v	4	$v - 4$
16) Platinchlorür	PtCl_2	5	4	1
17) Silberplatinchlorür	Ag_2PtCl_4	$6 + 1.5$	3	$3 + 1.5$
18) Kaliumplatincyanür	K_2PtCy_4	1	0	
19) Silberplatincyanür	Ag_2PtCy_4	$4 + 1$	2	$2 + 1$
20) Kobaltplatincyanür	CoPtCy_4	6	2	4
21) Kaliumplatinrhodanür	$\text{K}_2\text{Pt(SCy)}_4$	2	2	0
22) Silberplatinrhodanür	$\text{Ag}_2\text{Pt(SCy)}_4$	6	4	2
23) Natriumplatinchlorid	Na_2PtCl_6	6	5	1
24) Silberplatinchlorid	Ag_2PtCl_6	$8 + 2$	4	$4 + 2$
25) Kaliumplatinrhodanid	$\text{K}_2\text{Pt(SCy)}_6$	12	6	6
26) Silberplatinrhodanid	$\text{Ag}_2\text{Pt(SCy)}_6$	14	6	8

Experimenteller Teil.

Die Additionen wurden in dem Apparate von Ley und Wiegner ausgeführt. Das Ammoniak wurde stets einer Bombe entnommen und in zwei Türmen, die Natronkalk und Kali enthielten, getrocknet. War das Salz lichtempfindlich, so wurde das es enthaltende Kölbchen mit schwarzem Papier umwickelt. Um Zusammenballen der Substanz während der Reaktion und Überhitzung derselben infolge der Bildungswärme zu verhindern, habe ich sie stets mit ungefähr der gleichen Gewichtsmenge gereinigten Seesandes gemischt, der sich besser bewährt hat als Glaspulver. Bei in der Kälte vollzogenen Additionen wurde das Kölbchen zur Hälfte in Äther getaucht, der vorher durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf höchstens -20° abgekühlt worden war, weil das Ammoniak sich bereits bei -33° kondensiert.

Um die Molekülzahl zu erhalten, habe ich das abgelesene Volumen des addierten Ammoniaks auf Normaltemperatur und -druck reduziert und durch das Normalvolumen jener Ammoniakmenge dividiert, die ein Mol. des verwendeten Salzes aufnehmen würde, wenn es die Molekülzahl 1 besäße. Allen Berechnungen wurde daher folgende Formel zugrunde gelegt:

V. b. m.

$$x = \frac{V \cdot b \cdot m}{760(1 + 0.00367t) \cdot 22.42 \cdot s}$$
, worin x die gesuchte Molekülzahl, b den Barometerstand, m das Molekulargewicht des Salzes, t die Temperatur und s die angewandte Substanzmenge in mg bezeichnet, 0.00367 der Ausdehnungskoeffizient der Gase und 22.42 das Normalvolumen eines Mols Gas ist. Bei Versuchen in der Kälte wurde außerdem von V ein der Volumkontraktion infolge der Temperaturerniedrigung entsprechender Betrag vorher abgezogen.

1. Kobaltcyanür

wurde aus Cyankalium und Kobaltacetat dargestellt und durch Erhitzen auf 280° getrocknet. Es wurde sofort danach zur Addition verwendet, da es sehr hygroskopisch ist, und seine Farbe selbst beim Wägen des unverschlossenen Kölbchens verblaßt. Das Gasvolumen wurde nach der langsam verlaufenden Reaktion abgelesen, während das Substanz-Kölbchen in $+10^{\circ}$ kaltem Äther eintauchte, da oberhalb dieser Temperatur Dissoziation des Ammoniakats eintritt. Das Ammoniakat ist graugrün. Bisher war nur die Löslichkeit des Kobaltcyanürs in Ammoniak bekannt.

I. 0.0670 g Sbst. addierten bei 23° und 751 mm 28.5 ccm = 1.919 Mol. und gaben es im Vakuum wieder ab.

II. 0.0854 g Sbst. addierten bei 23° und 757 mm, 35.5 ccm = 1.890 Mol. Ammoniak.

2. Kobaltrhodanür

wurde durch Trocknen bei 100° von seinem $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser befreit. Meitzendorff¹⁾ hat bereits ein dunkelblaues Ammoniakat dieses Salzes isoliert, aber nicht analysiert. Das dunkelbraune Salz war nach der lang-sam

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 63.

verlaufenden Addition hellrotviolett, und wurde im Vakuum zuerst graublau, dann dunkelblau.

I. 0.0411 g Sbst. addierten bei 22° und 747 mm 35.1 ccm = 6.063 Mol. NH₃, behielten davon nach 2 Stunden im Vakuum 0.0160 g = 4.008 Mol., nach neuntägigem Stehen darin 0.0085 g = 2.129 Mol., addierten dann wieder 23.4 ccm = 4.042 Mol. bei 21° und 749 mm.

II. 0.0770 g Sbst. addierten bei 20° und 750 mm 64.05 ccm = 5.970 Mol. NH₃, behielten davon nach einer Stunde im Vakuum 0.0290 g = 3.877 Mol. und addierten danach bei 25° und 749 mm 21.4 ccm = 1.956 Mol.

3. Nickelrhodanür

verlor durch Trocknen bei 150° sein 1/2 Mol. Krystallwasser. Das grüne Salz war nach der langsam verlaufenden Addition hellblau. Bekannt war bisher nur Ni(SCy)₂.4NH₃, das Meitzendorff¹⁾ in wäßriger Lösung darstellte und als an der Luft nicht haltbar beschreibt.

I. 0.0368 g Sbst. addierten bei 28° und 759 mm 31.6 ccm = 5.926 Mol. behielten davon nach 4-tägigem Stehen im Vakuum 0.0102 g = 2.849 Mol. und addierten danach bei 22° und 756 mm 14.85 ccm = 2.885 Mol.

4. Nickeldithionat.

Wenn man in eine wäßrige Lösung von Nickeldithionat Ammoniak einleitet, so nimmt es 6 Mol. davon auf. Wenn ich das so bereitete blaue Ammoniakat auf 100° erhitze oder längere Zeit im Vakuum stehen ließ; so verlor es 2 Mol., wurde blaugrün und nahm dieselben nachher im Eudiometer wieder auf.

I. 0.5211 g Sbst. verloren nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° 0.0598 g NH₃.

II. 0.5219 g Sbst. verloren nach 14-tägigem Stehen im Vakuum bei häufiger Erneuerung desselben 0.0531 g NH₃.

NiS₂O₆.6NH₃. Ber. 2 NH₃ 10.60.

Gef. » I. 11.48 = 2.165 Mol., II. 10.17.

III. 0.0959 g Sbst.²⁾ addierten bei 23° und 755.5 mm 17.95 ccm = 2.190 Mol. NH₃. Schnelle Reaktion.

5. Quecksilberrhodanid

wurde nach der Vorschrift von Hermes³⁾ dargestellt, jedoch nahm ich als Ausgangsmaterial statt Mercurinitrat das in Wasser glatt lösliche Acetat und als Krystallisationsmittel nicht Alkohol, sondern Wasser, worin sich das Salz leichter löst. Bisher kannte man nur das von Fleischer⁴⁾ durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf eine heiße wäßrige Lösung von Rhodankalium entstehende Ammoniakat 4Hg(SCy)₂.6NH₃.2H₂O, dem von Ehrenberg⁵⁾ die in Beilsteins Handbuch übergegangene falsche Formel 4Hg(SCy)₂.

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 63. ²⁾ Auf 100° vorher erhitzt.

³⁾ Ztschr. f. Chem. von Beilstein, Fittig und Hübner 1867, 553.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 179, 227. ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 30, 62.

$6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ zuerteilt wurde. Mein Ammoniakat unterscheidet sich von dem Fleischerschen nur durch den Ersatz des einen Mol. Wasser durch ein Mol. Ammoniak. Die Addition vollzog sich so langsam, daß ich jedesmal mehrere Nächte stehen lassen mußte, bis das Quecksilberniveau konstant war. Das weiße Salz wurde während der Reaktion gelblich.

I. 0.1041 g Sbst. addierten bei 22.5° und 752 mm 32.15 ccm = 3.980 Mol. NH_3 , behielten davon nach mehrtägigem Stehen im Vakuum 0.0058 g = 1.036 Mol., und addierten von neuem bei 23° und 757 mm 24.2 ccm = 3.001 Mol.

6. Quecksilberacetat.

Das käufliche Präparat wurde im Vakuum getrocknet und bekam während der ziemlich langsam verlaufenden Addition einen Stich ins Blaue.

I. 0.0993 g Sbst. addierten bei 22° und 748 mm 30.2 ccm = 3.929 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum über Nacht 0.0108 g = 2.082 Mol. und nahmen danach bei 20° und 751 mm 14.95 ccm = 1.966 Mol. auf.

7. Quecksilberpropionat.

Um das vorhergehende Resultat zu stützen, habe ich die Verbindung des Quecksilbers mit der nächsthöheren Fettsäure, der Propionsäure, derart dargestellt, daß ich frisch gefälltes Quecksilberhydroxyd in überschüssige Propionsäure eintrug, das entstandene Salz scharf absaugte und umkrystallisierte. An seinem Schmelzpunkt (110°)¹⁾ erkannte ich seine Reinheit.

I. 0.0945 g Sbst. addierten bei 16° und 768 mm 25.4 ccm = 3.959 Mol. NH_3 , behielten davon im Vakuum 0.0097 g = 2.090 Mol. und addierten dann bei 14° und 742 mm 13.9 ccm = 2.108 Mol. Ziemlich schnelle Reaktion.

II. 0.1174 g Sbst. addierten bei 14.5° und 766.5 mm 31.45 ccm = 3.959 Mol. NH_3 , behielten davon im Vakuum 0.0111 g = 1.924 Mol. und addierten nachdem wieder 16.5 ccm = 2.075 Mol. bei 14° und 764.5 mm.

8. Silberchlorid

wurde aus Silbernitrat und Salmiak dargestellt und bei 100° getrocknet.

I. 0.0813 g Sbst. addierten bei 22° und 754 mm 21.8 ccm = 1.576 Mol. Ammoniak bei Zimmertemperatur, weitere 21.05 ccm = 1.522 Mol. beim Eintauchen des Substanzkölbchens in 10° kalten Äther, gaben die letztere Hälfte des aufgenommenen Ammoniaks allmählich ab, sobald sich der Äther über 3° hinaus erwärmte, und verloren den Rest desselben im Vakuum. Ziemlich schnelle Reaktion. Der violette Anflug, den das Salz vorher infolge Belichtung angenommen hatte, verschwand während der Gasaufnahme.

II. 0.0562 g Sbst. addierten bei 22° und 752 mm 15.55 ccm = 1.622 Mol. bei Zimmertemperatur, weitere 15.45 ccm = 1.611 Mol. in der Kälte.

9. Silberbromid

wurde aus Silbernitrat und Bromkalium dargestellt und bei 100° getrocknet. Das hellgrünliche Salz wurde während der ziemlich rasch verlaufenden Addition schwach rosa.

¹⁾ Nach Renard, Compt. rend. **104**, 916, der aber das Salz nach einer anderen Methode darstellte.

I. 0.1010 g Sbst. addierten bei 25° und 757.5 mm 19.15 ccm = 1.462 Mol. Ammoniak bei Zimmertemperatur, 13.2 ccm = 1.008 Mol. in der Kälte, fingen letzteren Teil des Gases abzuspalten an, sobald der Äther sich über 2° erwärmte und verloren den Rest desselben im Vakuum.

II. 0.0884 g Sbst. addierten bei 26.5° und 758 mm 17.25 ccm = 1.488 Mol. Ammoniak bei Zimmertemperatur, weitere 13.75 ccm = 1.185 Mol. in der Kälte.

10. Silberjodid

wurde aus Silbernitrat und Jodkalium dargestellt und bei 100° getrocknet. Die gelbe Farbe des Salzes machte während der sehr schnell verlaufenden Addition einem reinen Weiß Platz, kehrte aber im Vakuum bald wieder zurück. >

I. 0.0677 g Sbst. addierten bei 22° und 757 mm 3.95 ccm = 0.564 Mol. Ammoniak, gaben es aber im Vakuum nach wenigen Stunden wieder ab.

II. 0.3298 g Sbst. addierten bei 23° und 757 mm 18.3 ccm = 0.534 Mol. Ammoniak.

11. Silbercyanat

wurde im Vakuum getrocknet. Das Ammoniakat ist schon von Wöhler¹⁾ 1824 isoliert, aber nicht analysiert worden. Ziemlich langsame Reaktion.

I. 0.0772 g Sbst. addierten bei 25° und 754 mm 13.55 ccm = 1.067 Mol. Ammoniak, verloren es aber im Vakuum über Nacht.

12. Silberrhodanid

wurde aus Silbernitrat und Rhodankalium dargestellt. Eine Verbindung von Silberrhodanid mit nur 1 Mol. Ammoniak ist schon von Gintl²⁾ und unabhängig von demselben von W. Weith³⁾ in wäßriger Lösung erhalten worden. Schnelle Addition.

I. 0.0974 g Sbst. addierten bei 13.5° und 767 mm 29.3 ccm = 2.200 Mol. Ammoniak, verloren es aber im Vakuum über Nacht.

II. 0.0632 g Sbst. addierten bei 15° und 759 mm 19.1 ccm = 2.148 Mol. Ammoniak.

Bei tiefer Temperatur wurde von neuem Gas addiert; mir gelang es jedoch nicht, eine konstante und ganze Molekülzahl zu erhalten.

13. Kaliumgoldchlorid

wurde bei 130—140° getrocknet. Das gelbe Salz war nach der langsam verlaufenden Addition orange.

I. 0.1076 g Sbst. addierten bei 14.5° und 745 mm 21.25 ccm = 3.101 Mol. Ammoniak und gaben es im Vakuum wieder ab.

II. 0.1115 g Sbst. addierten bei 14° und 748 mm 21.95 ccm = 3.108 Mol. Ammoniak.

¹⁾ Berzelius' Jahresber. 3, 79.

²⁾ Jahresber. 1869, 316.

³⁾ Ztschr. für Chem. von Beilstein, Fittig und Hübner 1869, 380.

14. Kaliumgoldrhodanür.

wurde vorher bei 80° getrocknet. Eine Verbindung von Goldrhodanür mit nur 1 Mol. Ammoniak ist schon von Cleve¹⁾ in wäßriger Lösung erhalten worden. Das ziegelrote Salz war nach der langsam verlaufenen Addition braun.

I. 0.0838 g Sbst. addierten bei 25° und 753 mm 28.4 ccm = 4.850 Mol. Ammoniak, behielten davon im Vakuum 0.0084 g = 2.077 Mol. und addierten dann 17.04 ccm = 2.910 Mol. bei 24.5° und 754 mm.

II. 0.0818 g Sbst. addierten bei 26° und 746 mm 28.35 ccm = 4.879 Mol. Ammoniak, behielten davon im Vakuum 0.0082 g = 2.077 Mol. und addierten darauf bei 24° und 745 mm 29.55 = 5.016 Mol.

15. Kaliumgoldrhodanid

wurde nach der Vorschrift von Cleve¹⁾ aus Goldchlorid und Cyankalium dargestellt und durch Lösen des Niederschlages in der Wärme und darauf folgendes Erkaltenlassen umkrystallisiert. Für das Vakuum-Ammoniakat konnte eine konstante Molekülzahl erhalten werden, im Apparate jedoch schwankte die Zahl der addierten Moleküle mit der Temperatur, und zwar in dem Sinne, daß sie mit deren Fallen ständig zunahm.

I. 0.0592 g Sbst.: 0.0085 g = 3.954 Mol. NH₃. — II. 0.0494 g Sbst.: 0.0070 g = 3.903 Mol. NH₃.

16. Platinchlorür.

Das käufliche Präparat, das aus Wasserstoffplatinchlorid durch Erhitzen dargestellt wird, wurde in kochendem Wasser digeriert, um es von anhaftendem restlichen Chlorid zu befreien, und danach bei 100° getrocknet. Das graubraune, nach der Reinigung graugrüne Salz war nach der langsam verlaufenen Addition hellgrau bis weiß.

I. 0.0782 g Sbst. addierten bei 26° und 749 mm 36.9 ccm = 5.034 Mol. NH₃, behielten davon 0.0197 g = 3.940 Mol. im Vakuum und addierten von neuem bei 25° und 754.5 mm 8.35 ccm = 1.148 Mol.

II. 0.0737 g Sbst. addierten bei 20° und 754 mm 32.65 ccm = 4.856 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0186 g = 3.946 Mol. und addierten dann wieder bei 20° und 754 mm 6.5 ccm = 0.967 Mol.

17. Silberplatinchlorür

wurde aus Kaliumplatinchlorür und Silbernitrat dargestellt. Ag₂PtCl₄.4NH₃ ist bereits von Thomsen²⁾ in wäßriger Lösung erhalten worden. Das hellrote Salz war nach der langsam verlaufenden Addition weiß.

I. 0.1333 g Sbst. addierten bei 20° und 756 mm 34.5 ccm = 5.911 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0126 g = 3.073 Mol. und addierten von neuem bei 22° und 753 mm 17.9 ccm = 3.035 Mol.

II. 0.1192 g Sbst. addierten bei 24° und 747 mm 33.0 ccm = 6.167 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0115 g = 3.138 Mol. und addierten danach bei 21° und 756.5 mm 15.6 ccm = 2.983 Mol.

¹⁾ Ztschr. für Chem. 1865, 412.

²⁾ Diese Berichte 2, 668 [1869].

III. 0.0953 g Sbst. addierten bei 23° und 753.5 mm 25.0 ccm = 5.913 Mol. NH₃, weitere 6.45 ccm = 1.526 Mol., wenn das Kölbchen in Äther von -10° stand, und behielten im Vakuum 0.0085 g = 2.900 Mol.

18. Kaliumplatincyänür

wurde vorher durch Trocknen bei 100° von seinen 3 Mol. Krystallwasser befreit. Das danach gelbe Salz war nach der schnell verlaufenen Addition weiß.

I. 0.1123 g Sbst. addierten bei 13.5° und 754 mm 6.7 ccm = 0.948 Mol. NH₃ und gaben es im Vakuum über Nacht restlos ab.

II. 0.1118 g Sbst. addierten bei 26° und 745 mm 7.7 ccm = 1.036 Mol. NH₃.

III. 0.1270 g Sbst. addierten bei 23.5° und 750 mm 8.0 ccm = 0.962 Mol.

19. Silberplatincyänür

wurde aus Kaliumplatincyänür und Silbernitrat dargestellt. Das meinem Vakuum-Ammoniakat entsprechende Ag₂PtCy₄.2NH₃ haben bereits Knop und Schnedermann¹⁾ dargestellt. Schnelle Reaktion.

I. 0.1029 g Sbst. addierten bei 20° und 760 mm 18.9 ccm = 3.929 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0062 g = 1.825 Mol. und addierten von neuem bei 21° und 758 mm 9.75 ccm = 2.015 Mol.

II. 0.1774 g Sbst. addierten bei 25° und 750.5 mm 32.75 ccm = 3.834 Mol. bei Zimmertemperatur, weitere 7.95 ccm = 0.931 Mol. in der Kälte (Kölbchen in 0° kaltem Äther, behielten im Vakuum 0.0116 g = 1.980 Mol., addierten danach bei 22° und 754 mm 16.45 ccm = 1.955 Mol. bei Zimmertemperatur und 8.75 ccm = 1.040 Mol. in der Kälte.

20. Kobaltplatincyänür

wurde aus Kaliumplatincyänür und Kobaltacetat dargestellt, das anfangs rote Salz wurde im Vakuum blau, also vollständig entwässert, wovon ich mich auch noch durch eine Stickstoffbestimmung überzeugte. Jedoch nahm es selbst im Exsiccator bald einen Stich ins Violette an, was wohl von Feuchtigkeitsanziehung herrührt; damit hängen wohl auch die etwas zu hohen Molekülzahlen zusammen. Das Salz war nach der schnell verlaufenen Addition hellrosa und wurde danach im Vakuum hellblau.

I. 0.0800 g Sbst. addierten bei 21° und 749 mm 34.15 ccm = 6.236 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0075 g = 1.974 Mol., addierten danach bei 27° und 751 mm 23.35 ccm = 4.189 Mol.

II. 0.0779 g Sbst. addierten bei 22° und 758.5 mm 32.85 ccm = 6.219 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0073 g = 1.973 Mol. und addierten danach bei 23° und 758.5 mm 22.2 ccm = 4.188 Mol.

21. Kaliumplatinrhodanür

wurde nach der Vorschrift von Buckton²⁾ aus Kaliumplatinchlorür und Rhodankalium in prächtigen Nadeln erhalten. Das rote Salz ist nach der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1) 37, 461.

²⁾ Ann. d. Chem. 92, 286.

bei Zimmertemperatur sich ziemlich langsam vollziehenden Addition hellgelb und bildet bereits bei -10° ein schwach grünes, flüssiges Ammoniakat.

I. 0.0886 g Sbst. addierten bei 12° und 742 mm 9.0 ccm = 2.139 Mol. NH_3 und behielten im Vakuum 0.0057 g = 1.911 Mol.

II. 0.0995 g Sbst. addierten bei 24° und 751 mm 9.4 ccm = 1.932 Mol. NH_3 und behielten im Vakuum 0.0071 g = 2.120 Mol., nahmen daher, von neuem der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, kein Gas mehr auf.

22. Silberplatinrhodanür

wurde nach der Vorschrift von Buckton¹⁾ aus Kaliumplatinrhodanür und Silbernitrat dargestellt. Die gelbe Farbe des Salzes hellte sich während der rasch verlaufenden Addition auf. Bei -20° bildete sich ein flüssiges Ammoniakat.

I. 0.0906 g Sbst. addierten bei 13.5° und 754.5 mm 20.4 ccm = 6.109 Mol. NH_3 , behielten davon im Vakuum 0.0098 g = 4.091 Mol. und addierten nachdem bei 13° und 750 mm 7.0 ccm = 2.084 Mol.

II. 0.1241 g Sbst. addierten bei 23.5° und 754 mm 27.75 ccm = 5.865 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum 0.0124 g = 3.809 Mol. und addierten von neuem bei 24° und 764 mm 9.2 ccm = 1.963 Mol.

23. Natriumplatinchlorid

wurde vorher durch Erhitzen auf 150° von seinen 6 Mol. Krystallwasser befreit. Das orange Salz war nach der schnell verlaufenen Addition hellgelb.

I. 0.1190 g Sbst. addierten bei 25° und 750 mm 39.0 ccm = 5.996 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum 0.0223 g = 5.004 Mol. und addierten von neuem bei 23° und 754 mm 7.1 ccm = 1.105 Mol.

II. 0.0663 g Sbst. addierten bei 24.5° und 751.5 mm 21.2 ccm = 5.873 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum 0.0723 g = 4.963 Mol. und addierten danach bei 23° und 755.5 mm 3.4 ccm = 0.952 Mol.

24. Silberplatinchlorid

wurde aus Wasserstoffplatinchlorid und Silbernitrat dargestellt. Ein Ammoniakat von der Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist schon von Birnbaum²⁾ dargestellt worden. Die Farbe des Salzes war nach der langsam verlaufenen Addition heller.

I. 0.0815 g Sbst. addierten bei 22.5° und 758 mm 25.4 ccm = 7.992 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum 0.0091 g = 4.097 Mol. und addierten dann bei 24° und 756 mm 12.5 ccm = 3.933 Mol.

II. 0.0864 g Sbst. addierten bei 23° und 753 mm 26.95 ccm = 7.932 Mol. NH_3 , behielten im Vakuum 0.0098 g = 4.163 Mol. und addierten dann bei 21° und 750 mm 20.1 ccm = 5.933 Mol., während -10° kalter Äther Kölbchen samt Substanz kühlte.

1) Ann. d. Chem. **92**, 286.

2) Jahresber. **1867**, 319; Ztschr. f. Chem. **1867**, 520.

25. Kaliumplatinrhodanid.

Das käufliche Präparat wurde vorher bei 100° getrocknet. Das in Kristallen dunkelrote, als Pulver orangefarbene Salz war nach der ziemlich schnell verlaufenen Reaktion hellgelb.

I. 0.0523 g Sbst. addierten bei 15.5° und 741 mm 24.7 ccm = 12.044 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0087 g = 6.074 Mol. und addierten von neuem bei 15° und 748 mm 12.2 ccm = 6.012 Mol.

II. 0.0685 g Sbst. addierten bei 16° und 751 mm 31.2 ccm = 11.814 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0116 g = 6.186 Mol. und addierten danach 16.0 ccm = 6.074 Mol. bei 13.5° und 749 mm.

26. Silberplatinrhodanid

wurde nach Buckton¹⁾ aus Kaliumplatinrhodanid und Silbernitrat dargestellt. Das orangefarbene Salz war nach der ziemlich schnell verlaufenen Reaktion dunkelgrün und glich in seiner Oberflächenbeschaffenheit einem flüssigen Ammoniakat, was sich aus der hohen Moleküllzahl erklärt.

I. 0.0777 g Sbst. addierten bei 13° und 748.5 mm 34.3 ccm = 14.05 Mol. NH₃, behielten im Vakuum 0.0105 g = 6.033 Mol. und addierten von neuem bei 14.5° und 751 mm 19.3 ccm = 7.888 Mol.

Folgende Salze wurden auch der Ammoniak-Addition im Ley-Wiegnerschen Apparat unterworfen, zeigten aber dieselbe Moleküllzahl, wie bei Anwendung der anderen Methoden: Quecksilberchlorid, -bromid, -jodid, -cyanid, Silbercyanid, -acetat, Kupferrhodanid. Keine Addition, auch nicht in dem benützten Eudiometer und selbst nicht bei tiefer Temperatur, zeigten: Kaliumgoldcyanid, Kaliumplatinchlorür und -chlorid, Kaliumiridiumchlorid. Das schwefelgelbe Platincyanür wurde bei der Einwirkung des Ammoniaks schwarz und lieferte keine vergleichbaren Resultate, was wohl von Zersetzung herrührt.

Ich beabsichtige, diese Untersuchungen auch auf die Edelmetallsalze anderer organischer Säuren auszudehnen und später zu Halogenwasserstoff-Additionen an Schwermetallsalze überzugehen.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ann. d. Chem. **92**, 283.