

705. Walter Peters: Affinitätsresiduum und Additionsvermögen.

[II. Mitteilung: Ammoniakate.]

(Eingegangen am 19. November 1909.)

Nach der in der I. Mitteilung¹⁾ erörterten Methode von Ley und Wiegner wurde Ammoniak wieder an eine Menge anorganischer Salze addiert, die teils auf diese Fähigkeit noch nicht geprüft, teils der Ammoniak-Addition schon früher, aber nach anderen Methoden unterworfen worden sind. Die hierbei beobachteten Regelmäßigkeiten sind folgende:

7. Die im theoretischen Teile der I. Mitteilung angeführte These 3 gilt, wie dort schon ausgesprochen, nur für die Silber-Platin-Salze, die sich schon dadurch als Doppelsalze zu erkennen geben, daß sie durch kochendes Wasser sofort, durch kaltes Wasser bei längerem Auswaschen oder Stehenlassen damit zerlegt werden. Bei den Platinkomplexsalzen (27—36 der Tabelle) dagegen darf man das Ammoniak-Additionsvermögen ebensowenig als eine additive Eigenschaft der Einzelsalze auffassen wie bei deren Lösungen die Leitfähigkeit, d. h. die Erwartung, daß Cadmiumplatinchlorid ebenso viele Moleküle Ammoniak absorbiert, als Cadmiumchlorid und Platinchlorid zusammen, wäre ebenso verkehrt wie der Versuch, die Leitfähigkeit einer normalen Cadmiumplatinchloridlösung so zu berechnen, daß man die Leitfähigkeitszahl einer normalen Cadmiumchloridlösung zu jener einer ebensolchen Platinchloridlösung addiert. Denn bei den einfachen Salzen haben wir als Kation $\overset{+}{\text{Cd}}$ resp. $\overset{+}{\text{Pt}}$, als Anionen $\overset{-}{\text{Cl}}$, bei dem Komplexsalze das Kation $\overset{+}{\text{Cd}}$ und das komplexe Anion $\overset{-}{\text{PtCl}_6}$. Aber sowohl Kation als Anion können bei demselben Salze Ammoniak-Addition bewirken. In der Tat addieren die Komplexsalze 31—32 schon bei Zimmertemperatur, 33 erst in der Kälte 18 Moleküle Ammoniak, während die Molekülzahlen der Einzelsalze jedesmal nur die Summe $6 + 6 = 12$ ergeben würden.

8. Die soeben erwähnten Ammoniakate des Kupfer- und Cadmium-platinchlorids lassen hinsichtlich ihrer Bildung und Konstitution zwei Auffassungen zu. Entweder äußert das addierende Molekül als Ganzes gegenüber dem Ammoniak seine Affinität. Dann

¹⁾ Diese Berichte 41, 3175 [1908]; Thesen und Tabellen vorliegender Abhandlung schließen sich auch in der Numerierung an jene der I. an.

bilden die 6 Moleküle Ammoniak, die das Komplexsalz im Vakuum von den 18 behält, eine innere, die 12 Moleküle, die es im Vakuum verliert und nachher von neuem aufnehmen kann, zwei äußere Zonen um das zentrale Salz-molekül, wenn man das Wernersche Bild von der oktaedrischen Anordnung zugrunde legt. Oder Kation und Anion üben beide, jedes für sich, Anziehung auf Ammoniak aus. Kaliumplatinchlorid addiert nämlich nichts, Natriumplatinchlorid (Salz 23 der I: Mitteilung) 6 Mol. Wasser oder Ammoniak. Also muß die Addition vom Kation $\bar{\text{Na}}$ ausgehen. Im vorliegenden Falle würde das Kation Cu^+ oder Cd^+ eine Zone von 6 fester gebundenen, das Anion PtCl_6^- zwei Zonen von je 6 loser haftenden Ammoniakmolekülen um sich scharen. Diese Auffassung würde mit der von Hantzsch und Robertson¹⁾ entdeckten Tatsache übereinstimmen, daß in den Kupfer-tetramminsalzen das Kation $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ vorliegt. Andererseits ließe sich auch der Einwand erheben, daß das Ammoniakat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{PtCl}_6(\text{NH}_3)_{12}$ eine Einlagerungsverbindung darstellen würde; eine solche dürfte aber nur auf nassem Wege erhalten werden, da erst in einem dissoziierenden Lösungsmittel die zwischen Kation und Anion tretenden Elektronen den angezogenen Ammoniakmolekülen eine Gasse bahnen, durch welche sie in das Salz-molekül zwischen die beiden Ionen treten können.

9. Die Salze des zweiwertigen Mangans zeigen, wie von der analytischen Chemie her bekannt, eine weitgehende Ähnlichkeit mit jenen des Zinks, obgleich beide Metalle in verschiedene Gruppen des periodischen Systems gehören. Auf dem von mir bearbeiteten Gebiete tritt die Analogie ebenfalls hervor. Zinkchlorid, dessen Verbindung mit 6 Mol. Ammoniak schon früher bekannt war²⁾, und Mangan-chlorür, dessen Hydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zuerst von Kusnetzoff³⁾ bei -20° dargestellt worden ist, stimmen in allen drei Molekülzahlen überein, ebenso die bezüglichen Platinkomplexsalze 29—30. Zwertwertiges Kupfer und Cadmium, die uns die analytische Chemie ebenfalls als Nachbarelemente vorführt, zeigen auch in den Platinkomplexsalzen 32—33 diese Ähnlichkeit in chemischen Verhalten.

10. Metalle, die in dieselbe Gruppe des periodischen Systems gehören, lassen ihr analoges Verhalten in gleichen oder mindest ähn-

¹⁾ Diese Berichte **41**, 4328 [1908].

²⁾ Isambert stellte sie bereits 1868 auf trockenem Wege dar (Compt. rend. **66**, 1261).

³⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **30**, 741; vergl. auch Jones und Bassett, Ztschr. f. phys. Chem. **52**, 233 [1905].

lichen Molekülzahlen zum Ausdruck kommen. Dies trifft zu für die Salze des Palladiums und des Platins, vergl. 16 und 37 mit 40 und 43, 35 mit 41; für jene des Kobalts und Nickels, vergl. 33 mit 34; für Kalium- und Rubidiumplatinchlorid, die beide sich gegenüber Ammoniak indifferent verhalten; für Natrium- und Ammoniumpalladiumchlorür, vergl. 41 und 42. Barium ist unter den Erdalkalimetallen das elektropositivste und zeigt daher von allen die größte Ähnlichkeit mit der benachbarten Gruppe der Alkalimetalle; ein Vergleich der Molekülzahlen von 23 und 28 lehrt dies von neuem.

11. Urantetrachlorid läßt sich leicht in Uranylchlorid überführen, ist also weniger gesättigt, als letzteres, zeigt daher auch bei der Einwirkung von Ammoniak höhere Molekülzahlen, vergl. 52 mit 53.

12. Was den verschiedenen Einfluß der Halogene auf die Neigung zur Ammoniak-Addition betrifft, wie er nach These 6 der ersten Mitteilung bei den Halogeniden des Silbers und Quecksilbers so markant hervortritt, so macht sich beim Vergleich von 23 mit 36, von 38 mit 39, von 47 mit 48 kein Unterschied in den Molekülzahlen bemerkbar. Bei Natriumplatinchlorid und -bromid war ja ein Unterschied auch nicht zu erwarten, da bei beiden das Halogen Bestandteil eines Komplexes ist. Das Manganjodür behält sogar nach der Addition im Vakuum 3 Moleküle mehr als das Chlorid, was von Zersetzung herrühren muß, denn es addiert danach kein Ammoniak mehr, während es doch im luftleeren Raume ein Molekül davon abgegeben hat. Beim Platin- und Palladiumjodür findet sogar in der Kälte Aufnahme eines weiteren Moleküls statt, während dies bei den entsprechenden Chlorüren nicht der Fall ist, vergl. 16 mit 17, 40 mit 43.

13. Die nach Werners Oktaedertheorie von vielen Elementen bevorzugte Molekül- oder Koordinationszahl 6 oder deren Multipla werden von der Hälfte der in der Tabelle aufgeführten Salze erreicht, wenn nicht bei Stubenwärme, so doch in der Kälte, wie dies bei Platin- und Palladiumjodür der Fall ist. Die Zahl 6 würde wohl noch bei mehr Elementen nachgewiesen werden können, wenn man auf deren Salze das Ammoniak tagelang bei tiefer Temperatur einwirken lassen könnte.

Schließlich ist erwähnenswert, daß viele Salze, obgleich von Haus aus oder nach Vertreiben ihres Krystallwassers stark hygroskopisch, diese Eigenschaft nach der Addition von Ammoniak verlieren. Das hygroskopische Verhalten ist nämlich nur Betätigung von Nebenvalenzen gegenüber dem in der Luft schwe-

benden Wasserdampfe. Sobald aber die Residualvalenzen durch Ammoniak abgesättigt sind, können sie nicht mehr gegenüber der Feuchtigkeit der Atmosphäre zur Wirkung kommen. Die beiden in dieser Beziehung merkwürdigsten Fälle seien angeführt. Manganplatinchlorid, das einmal bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, aber erst bei 180° alles Krystallwasser abgibt, also noch Wasser enthielt, zeigte nach dem Stehen im Vakuum 6 statt 7 behaltene Moleküle Ammoniak an, da es außer diesem Gase noch etwas Wasser abgegeben hatte. Das Ammoniakat hatte also im Vakuum bei Zimmertemperatur jenen Rest Wasser verloren, den das Salz selbst noch bei 150° festgehalten hatte. Platinbromid, das infolge Wasseranziehung bei der 1. Addition ein zu hohes Resultat geliefert hatte, zeigte bei der 2. Addition (Absorption jenes Teils Ammoniak, den es im luftleeren Raume abgegeben hatte) genau den erwarteten Wert.

27. Calciumplatinchlorid,	Ca Pt Cl ₆	12	6	6
28. Barium- »	, Ba Pt Cl ₆	6	5	1
29. Zink- »	, Zn Pt Cl ₆	11	7	4
30. Mangan- »	, Mn Pt Cl ₆	11	7	4
31. Kupfer- »	, Cu Pt Cl ₆	18	6	12
32. Cadmium- »	, Cd Pt Cl ₆	18	6	12
33. Kobalt- »	, Co Pt Cl ₆	12 + 6	10	2 + 6
34. Nickel- »	, Ni Pt Cl ₆	12	10	2
35. Natriumplatinchlorür,	Na ₂ Pt Cl ₄	4	3	1
36. Natriumplatinbromid,	Na ₂ Pt Br ₄	6	5	1
37. Platinjodür,	Pt J ₂	5 + 1	4	1 + 1
38. Platinchlorid,	Pt Cl ₄	6	5	1
39. Platinbromid,	Pt Br ₄	6	5	1
40. Palladiumchlorür,	Pd Cl ₂	5	4	1
41. Natriumpalladiumchlorür,	Na ₂ Pd Cl ₄	5	4	1
42. Ammoniumpalladiumchlorür,	(NH ₄) ₂ Pd Cl ₄	5 + v	4	1 + v
43. Palladiumjodür,	Pd J ₂	6 bei 0°	2	4 bei 0°
44. Rhodiumchlorid,	Rh Cl ₃	4	3	1
45. Rutheniumchlorid,	Ru Cl ₃	3	3	0
46. Rutheniumbromid,	Ru Br ₃	3	2	1
47. Kupferchlorür,	Cu Cl	3	1	2
48. Kupferjodür,	Cu J	3	0	
49. Silbernitrat,	Ag NO ₃	3	2	1
50. Chromchlorür,	Cr Cl ₂	6	3	3
51. Urantetrachlorid,	U ₂ Cl ₄	3	3	0
52. Uranylchlorid,	U ₂ O Cl ₂	2	1	1
53. Manganchlorür,	Mn Cl ₂	6	2	4
54. Manganjodür,	Mn J ₂	6	5?	—
55. Mangansulfat,	Mn SO ₄	6	2	4

Experimenteller Teil.

Allgemeines über die Platinkomplexsalze.

Sie wurden nach der Vorschrift v. Bonnsdorffs¹⁾ aus Wasserstoffplatinchlorid und den entsprechenden Chloriden der anderen Metalle dargestellt. Stets wurde die konzentrierte Lösung des Wasserstoffplatinchlorids mit einer ebenfalls gesättigten des bezüglichen Chlorids vermischt und die Mischung zwecks Verjagens des Chlorsauerstoffs eingedampft, das entstandene Komplexsalz in Wasser gelöst und durch allmähliches Verdunstenlassen im Vakuum zum Auskrystallisieren gebracht. Die Krystalle (Nadeln bei Kupfer- und Cadmiumplatinchlorid, Prismen bei den übrigen, in vorzüglicher Ausbildung und besonderer Größe bei Kobalt- und Nickelplatinchlorid) wurden auf Tontellern getrocknet, wodurch auch etwa noch vorhandenes Wasserstoffplatinchlorid fortgesaugt wurde, so daß das erhaltene Produkt in Lösung stets neutral reagierte. Sehr schwierig war es, die geeignete Temperatur herauszufinden, bei der das Salz alles Krystallwasser abgibt, ohne sich gleichzeitig zu zersetzen. Bei Cadmium- und Nickelplatinchlorid gelang dies überhaupt nicht, denn beide Salze lösen sich nicht mehr klar in Wasser, wenn man nur wenige Stunden auf 180° resp. 200° erhitzt hat. Daher die zu niedrigen Resultate bei den Bestimmungen im Eudiometer. Zur Prüfung der Reinheit wurde von jedem Platinkomplexsalz eine Krystallwasser- und eine Platinbestimmung gemacht. Bei letzterer wurde die Reduktion durch Kochen der Lösung mit Ameisensäure erreicht, die schneller wirkt als die sonst hierbei angewandte schweflige Säure. Bei Kupfer- und Cadmiumplatinchlorid wurde nur ein Bruchteil des Platins auf diese Weise abgeschieden — eine Erscheinung, deren Ursache noch nachgeforscht werden soll. Chlor ließ sich hier nicht auf dem meist betretenen Wege bestimmen, da ja Silbernitrat aus der Lösung eines solchen Komplexsalzes nicht Chlorsilber, sondern Silberplatinchlorid fällt.

Außerdem muß ich noch einige Angaben von Bonnsdorffs richtigstellen. Manganplatinchlorid ist wasserfrei nicht citronengelb, sondern braun. Cadmiumplatinchlorid enthält nicht 6, sondern 3 Moleküle Krystallwasser und ist nur schwach gelb, gleicht also in der Farbennuance nicht dem eben erwähnten orangen Mangansalze. Kupferplatinchlorid ist blaugrün, nicht olivengrün. Bariumplatinchlorid krystallisiert mit 6, nicht mit 8 Mol. Krystallwasser, gleicht also hierin

¹⁾ Pogg. Ann. 17, 247 [1829].

ebenso wie in den Molekülzahlen für Ammoniak dem Natriumplatinchlorid, im Gegensatz zum Calciumplatinchlorid. Für das letztgenannte Salz habe ich die von v. Bonnsdorff für Krystallwasser angegebene Molekülzahl 8 bestätigt gefunden, ebenso für die übrigen die Zahl 6. Das Verhalten des Lithium- und Bleiplatinchlorids gegen Ammoniak konnte nicht erforscht werden, da ersteres beim Trocknen bei 180° zwar sein Wasser verliert, sich aber dabei zersetzt, letzteres noch bei 200° Wasser zurückhält.

27. Calciumplatinchlorid wurde bei 170° getrocknet. Das orangefarbene, nach dem Trocknen hellgelbe Salz war nach der Addition hellgrau, fast weiß.

28. Bariumplatinchlorid ist orange, nach dem Trocknen bei 150–160° strohgelb und nach der Addition grüngelb.

29. Zinkplatinchlorid ist orange, nach dem Trocknen bei 160° braun, und nach der Addition schwach gelb. Die Addition verlief zuerst schnell, später langsam.

30. Manganplatinchlorid ist orange, nach dem Trocknen bei 160° braun und nach der zuerst schnell, zuletzt sehr langsam verlaufenden Addition grünbraun.

31. Kupferplatinchlorid ist blaugrün, nach dem Trocknen bei 180° dunkelbraun und nach der sehr schnell verlaufenden Ammoniak-Aufnahme kornblumenblau, wird im Vakuum grünblau und nimmt bei der zweiten Addition wieder dieselbe Farbe an wie bei der ersten.

32. Cadmiumplatinchlorid ist schwach gelb, nach dem Trocknen bei 170–180° hellgrau und hat nach der schnell verlaufenden Reaktion dieselbe Farbe, aber ein merklich vergrößertes Volumen. Die im Vergleich zu den Werten des Kupfersalzes zu niedrigen Molekülzahlen (17 und 11 statt 18 und 12) rühren wohl von der beim Erhitzen auf 170° schon beginnenden Zersetzung her.

33. Kobaltplatinchlorid ist braungelb, nach dem Trocknen bei 170° braungrün (oliv) und nach der schnell verlaufenden Addition hellrosa.

34. Nickelplatinchlorid ist grüngelb, in wasserfreiem Zustande dunkelbraun und nach der schnell verlaufenden Addition schmutzigweiß; es lieferte, da es erst bei 200° sein Krystallwasser ganz abgab, wohl infolge der beginnenden Zersetzung zu niedrige Molekülzahlen (11 und 1 statt 12 und 2).

35. Natriumplatinchlorür wurde durch Trocknen bei 150° von seinen 4 Mol. Krystallwasser befreit, weist also wie Natriumplatinchlorid gleiche Molekülzahlen für Wasser und Ammoniak auf; es ist dunkelrot, nach dem Trocknen dunkelbraun und nach der langsam verlaufenden Reaktion graugrün.

36. Natriumplatinbromid wurde nach der Vorschrift von Thomsen¹⁾ aus Wasserstoffplatinchlorid, Bromwasserstoff und Bromnatrium dargestellt,

¹⁾ Chem. Zentrabl. 1870, 683 (Topsøe).

ist rot, nach Verlust seiner 6 Mol. Krystallwasser bei 150° rotviolett, nach der sich ziemlich langsam vollziehenden Addition hellgelb und wird in vacuo braungelb.

37. Platinjodür wurde aus Platinchlorür durch Übergießen mit Jodwasserstoff vom spez. Gew. = 1.96 dargestellt¹⁾ und bei 100° getrocknet. Das so bereitete Präparat war viel reiner als das aus Platinchlorür durch Kochen mit Jodkalium dargestellte. Das schwarze Salz wurde bei der bei Zimmertemperatur erfolgenden Reaktion dunkelrot, bei Fortsetzung derselben in der Kälte orange und im Vakuum dunkelbraun.

39. Platinbromid wurde im luftleeren Raume getrocknet; es ist schwarz, nach der schnell erfolgenden Gasaufnahme tiefgelb und wird in vacuo graugelb.

40. Palladiumchlorür wurde bei 100° getrocknet; es ist dunkelbraun und nach der schnell verlaufenden Addition weiß.

41. Natriumpalladiumchlorür wurde bei 100° getrocknet; es ist braun und nach der schnell verlaufenden Addition weiß.

42. Ammoniumpalladiumchlorür wurde bei 100° getrocknet; es ist in Krystallen pistaziengrün, als Pulver hellbraun und nach der langsam verlaufenden Reaktion weiß.

43. Palladiumjodür wurde aus der Lösung von Palladiumchlorür mit Jodkalium gefällt und bei 100° getrocknet; es ist schwarz, nach der Addition, die sich unter großer Wärmeentwicklung schnell vollzieht und erst bei 0° eine ganze Molekülzahl liefert, rein weiß und wird in vacuo nach wenigen Stunden schön gelb, über Nacht orange.

44. Rhodiumchlorid wurde bei 150° entwässert; es ist in Krystallen schwarz, als Pulver dunkelrot, nach der Addition hellrot.

45. Rutheniumchlorid wurde bei 160° getrocknet und bleibt bei der Gasaufnahme schwarz.

46. Rutheniumbromid wurde bei 150° getrocknet und bleibt schwarz.

47. Kupferchlorür wurde aus Kupferchlorid durch Reduktion mit schwelliger Säure in salzsaurer Lösung frisch dargestellt und bei 160° getrocknet; es ist weiß, nach der Addition, die langsam verlief, dunkeloliv und bleibt es auch in vacuo. Bisher war nur CuCl , NH_3 bekannt, das Ritt-hausen¹⁾ durch Erhitzen einer kalt gesättigten Salmiaklösung mit Kupfer-spänen bis nahe zum Sieden hergestellt hat.

48. Kupferjodür wurde durch Fällen einer Kupferchloridlösung mit Jodkalium dargestellt und bei 120° getrocknet; es ist weiß und nach der Addition, die sich in wenigen Stunden vollzieht, graugrün.

49. Silbernitrat wurde bei 120° getrocknet und bleibt während der Addition weiß, ist aber danach aufgedunsen. Große Bildungswärme und Reaktionsgeschwindigkeit. Bisher war das meinem Vakuum-Ammoniakate entsprechende $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ ²⁾ in wäbriger Lösung bekannt.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 59, 369.

²⁾ Reychler, Journ. chim. phys. 1, 345.

50. Chromchlorür wurde im luftleeren Raum getrocknet; es ist hellgrau und nach der in einer Stunde zur Volumkonstanz führenden Addition grünblau; in vacuo wird es dunkelblau.

51. Urantetrachlorid wurde in vacuo getrocknet; es ist grün und nach der schnell unter starker Wärmeentwicklung verlaufenden Reaktion schwarz.

52. Uranylchlorid wurde in vacuo getrocknet; es ist hellgelb und nach der ziemlich schnell verlaufenden Addition orange. Bisher war nur das isomere Einlagerungssalz $UO_2(NH_3)_2Cl_2$ bekannt, das beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Uranylchlorid ausfällt.

53. Manganchlorür¹⁾ ist rosa, nach dem Trocknen bei 160° weiß und nach der langsam verlaufenen Reaktion von unveränderter Farbe, aber aufgedunsen.

54. Manganjodid wurde 10 Tage lang in vacuo getrocknet, da es schon bei 80° Jod entwickelt. Das rotbraune Salz absorbiert schnell und unter großer Wärmeentwicklung das Ammoniak, ist danach weiß und aufgedunsen und wird im Vakuum hellbraun, nimmt aber trotz Verlustes von 1 Mol. kein Ammoniak mehr auf, was von Zersetzung herrühren muß. Um zu beweisen, daß die Zersetzung nicht während der Gasabsorption trotz deren Bildungswärme, sondern erst in vacuo eingetreten ist, leitete ich noch über in einem Schiffehen befindliches Manganjodür eine Stunde lang Ammoniak und dann Luft, löste das gebildete Ammoniakat in verdünnter Salzsäure auf und bestimmte das Ammoniak nach Kjeldahl.

1.5497 g MnJ_2 : 293.0 cem $\frac{1}{10}$ -HCl, also 5.844 Mol. NH_3

55. Mangansulfat wurde gemäß der Vorschrift W. Schiebers bei 300° getrocknet (Thermometer im Sandbad), ist danach ganz weiß und nach der langsam verlaufenden Addition aufgedunsen. Das durch Trocknen bei 160° erhaltene Monohydrat, $MnSO_4 \cdot H_2O$, addiert nur 5 Mol. Ammoniak, so daß die in der ersten Mitteilung ausgesprochene These 4 (gleichwertige Vertretung von 1 Molekül Krystallwasser durch 1 Molekül Ammoniak) auch hier Bestätigung findet.

In der folgenden Tabelle bedeutet g in der 1. Spalte die der Addition unterworfenen Gramme des an der Nummer kenntlichen Salzes, in der 2. Spalte ist das bei der Addition aufgenommene Ammoniak-Volumen, in der 3. die dabei herrschende Temperatur, in der 4. der zu Beginn der Reaktion abgelesene Barometerstand vermerkt. In der 5. Kolumne steht die aus den vorausgegangenen 4 Werten berechnete Zahl der absorbierten Gasmoleküle. In der 6. Spalte bedeutet g jene Gewichtsmenge Ammoniak, welche das nach der Addition ins Vakuum gesetzte Salz auch dort noch festhält, in der 7. die hieraus berechnete Zahl der im Vakuum nicht abgegebenen Gasmoleküle. a) bedeutet stets die erste, b) die nach Stehen in vacuo bis zur Gewichtskonstanz mit derselben Salzmenge vorgenommene zweite Addition.

¹⁾ $MnCl_2, NH_3$ wurde schon von Rose dargestellt (Pogg. Ann. 20, 148).

	g	ccm	Grad	mm		g	
27.	a) 0.1054	69.5	24	757	12.08	0.0246	6.151
	b) »	34.6	24	752	5.960		
28.	Ia) 0.2169	57.0	19	747.5	5.870	0.0329	4.863
	b) »	10.7	18	749.0	1.109		
	IIa) 0.1728	48.6	18	733.0	6.186	0.0269	4.992
	b) »	8.0	17	754.0	1.051		
29.	Ia) 0.1478	85.3	24	749	11.04	0.0365	6.877
	»	28.4	20	760.2	3.780		
	IIa) 0.1632	92.8	22	758.8	11.09	0.0402	6.860
	»	33.0	19	758	3.981		
30.	Ia) 0.0953	55.7	25	746	10.88	0.0244	6.974
	b) »	20.9	21 ^{1/2}	751	4.148		
	IIa) 0.1553	88.8	21	753	10.87	0.0393	6.894
	b) »	33.6	22 ^{1/2}	752	4.085	»	»
31.	Ia) 0.0814	75.85	18	744	18.01	0.0175	5.957
	»	51.6	21	754.2	12.28		
	IIa) 0.0481	45.6	24	750.8	18.11	0.0105	6.056
	b) »	30.6	20	749.1	12.29		
32.	Ia) 0.0930	74.0	22	749.7	16.86	0.0177	5.826
	»	48.4	21	757.0	11.17		
	IIa) 0.1133	91.9	23	738.0	16.87	0.0215	5.809
	»	59.0	20	744.0	11.03		
33.	Ia) 0.0714	45.10	23	748.3	11.95	0.0262	10.08
	b) »	7.3	22 ^{1/2}	752.6	1.949		
	IIa) 0.0881	54.7	22	754.5	11.88	0.0316	9.854
	»	9.1	22	754.5	1.980		
34.	Ia) 0.1232	72.9	23	745.3	11.14	0.0445	9.918
	b) »	6.0	21	743.2	0.921		
	IIa) 0.1959	115.7	20 ^{1/2}	747	11.07	0.0721	10.01
	»	13.4	23	754.5	1.304		
35.)	Ia) 0.0976	24.3	24	749	3.854	0.0135	3.116
	b) »	7.5	24	748.5	1.189		
	IIa) 0.2289	56.1	22	744.5	3.800	0.0318	3.131
	b) »	12.5	18 ^{1/2}	752.5	0.865		
36.	Ia) 0.2472	52.2	24	747	6.134	0.0300	5.146
	b) »	9.8	21 ^{1/2}	759.5	1.181		
	IIa) 0.1860	37.0	22	759.0	5.911	0.0210	4.789
	b) »	7.3	25	757.0	1.152		
37.)	Ia) 0.1230	38.4	17	755.5	5.847	0.0188	4.091
	b) »	13.3	19	765.0	2.086		
	IIa) 0.1439	47.4	20	762	6.159	0.0220	4.035
	b) »	16.4	20	763.7	2.135		
	IIIa) 0.1282	33.9	16	742.0	4.881	0.0203	4.180
	b) »	6.4	18	763.0	0.941		
38.	Ia) 0.1044	44.0	16 ^{1/2}	743.0	5.847	0.0255	4.838
	b) »	8.0	15	757.5	1.088		
	IIa) 0.1295	54.1	16	765.0	6.000	0.0355	5.124
	b) »	8.6	15 ^{1/2}	761.5	0.946		
39.	Ia) 0.1167	36.7	19	761.2	6.761	0.0195	5.059
	»	6.1	17 ^{1/2}	755.5	1.121		

) Kölbchen in -5° kaltem Ather zum Schluß der Addition.

	g	ccm	Grad	mm		g	
40.	I) 0.0581	37.9	20	761.5	4.821	0.0222	3.990
	b) »	7.1	17	758.5	0.909		
	IIa) 0.0648	44.8	16	750.0	5.105	0.0242	3.899
	b) »	7.4	18 $\frac{1}{2}$	758.0	0.848		
41.	a) 0.1023	41.5	19	763.0	4.991	0.0249	4.121
	b) »	7.9	16 $\frac{1}{2}$	761.0	0.957		
42.	Ia) 0.1018	41.75	17	757.0	4.881	0.0250	4.111
	»	7.6	18	757.0	0.887		
	IIa) 0.1642	69.2	16	748.3	5.004	0.0393	4.007
	b) »	13.0	18 $\frac{1}{2}$	759.5	0.940		
43. ¹⁾	I) 0.0808	31.2	17	756.5	5.818	0.0079	2.073
	b) »	21.85	18	756.5	4.069		
	IIa) 0.1127	43.5	17	758.0	5.828	0.0115	2.164
	b) »	29.0	18	761	3.895		
44.	I) 0.1048	46.4	16	755.5	3.905	0.0257	3.022
	IIa) 0.0794	34.7	16	761.0	3.883	0.0191	2.963
	b) »	7.85	16	765.0	0.883		
45.	I) 0.0980	33.8	20	755.5	2.966	0.0225	2.813
	II) 0.1877	64.1	18	763.0	2.987	0.0425	2.773
46.	a) 0.1828	36.6	16	739.5	2.803	0.0186	2.044
	b) »	14.0	18	747	1.075		
47.	a) 0.0903	64.5	15	755.5	2.955	0.0210	1.223
	b) »	40.6	17 $\frac{1}{2}$	762.5	1.868		
48.	I) 0.0982	38.9	18 $\frac{1}{2}$	729.5	3.027	—	—
	II) 0.1406	54.2	16	729.0	2.969	—	—
49.	Ia) 0.2129	89.8	17	747.0	2.959	0.0427	2.005
	b) »	29.8	18	734	0.961		
	IIa) 0.1114	44.8	16 $\frac{1}{2}$	761	2.879	0.0216	1.939
	b) »	15.6	16 $\frac{1}{2}$	759	1.000		
50.	I) 0.0760	85.0	16	760.5	5.839	—	—
	IIa) 0.0549	62.0	14	754.5	5.856	0.0229	3.021
	b) »	21.6	15	761.5	2.812		
	IIIa) 0.0713	81.5	16 $\frac{1}{2}$	749.5	5.840	0.0292	2.966
	b) »	40.75	16 $\frac{1}{2}$	749.5	2.920		
51.	0.2017	38.3	16 $\frac{1}{2}$	739.6	2.958	0.0252	2.797
52.	Ia) 0.2699	37.3	25	757.0	1.921	0.0160	1.191
	b) »	18.5	21 $\frac{1}{2}$	747.2	0.952		
	IIa) 0.1585	24.4	19	753.5	2.173	0.0008	1.008
	Ib) »	9.9	19 $\frac{1}{2}$	759.0	0.888		
53.	a) 0.0748	84.5	17	749.5	5.889	0.0217	2.151
	b) »	54.3	15 $\frac{1}{2}$	746.0	3.790		
54.	a) 0.1329	64.1	18 $\frac{1}{2}$	734.0	6.013	0.0375	5.129
	b) »	2.6	17	739.5	Spuren		
55.	Ia) 0.0597	56.0	19 $\frac{1}{2}$	755.8	5.850	0.0128	1.904
	b) »	37.4	23	755.0	3.866	5 $\frac{1}{2}$	
	II. ²⁾ a) 0.0547	43.8	17	742.0	4.957	0.0116	1.884
	b) »	26.8	16	747.0	3.063		

¹⁾ Letzte Ableseung, nachdem der Apparat eine Winternacht im Freien gestanden hatte.

²⁾ Bezieht sich auf Mangansulfat, das bei nur 160° getrocknet worden war, also noch 1 Mol. Krystallwasser enthält.

Additionen mit anderen Gasen.

Chlorwasserstoff konnte ich im Ley-Wiegnerschen Apparate an kein getrocknetes anorganisches Salz addieren. Die Beobachtung, daß die in der Literatur angegebenen Chlorwasserstoff-Additionsprodukte sämtlich in Lösung erhalten worden sind und daneben auch stets Krystallwasser enthalten, gibt den Schlüssel zur Erklärung dieser Tatsache: Wasser muß hier als Katalysator zugegen sein.

Phosphorwasserstoff wurde von keinem Salze absorbiert. Dies Ergebnis war bei dessen geringer Basizität vorauszusehen. Denn die Dissoziationsdrucke über dessen Halogenverbindungen sind viel größer als über jenen des Ammoniak, so daß Jodphosphonium allein bei Zimmertemperatur haltbar ist. Das einzige, in der Literatur genannte »Phosphoniakate«, $3\text{AlCl}_3, \text{PH}_3$, ist durch Überleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff dargestellt worden und bedarf der Nachprüfung.

Acetylen ließ sich nur an Kupferchlorür addieren, in Übereinstimmung mit jenen Resultaten, welche K. Hofmann und F. Küspert erhielten, als sie Acetylen auf Lösungen von Metallsalzen einwirken ließen¹⁾.

Mit Äthylen gelang auch keine Addition. Dessen Anlagerung an Eisen- und Platinchlorür in ätherischer, resp. salzsaurer Lösung gelingt nur, wenn die Chlorüre vorher aus den entsprechenden Chloriden durch Reduktion entstehen.

Kohlenoxyd lagerte sich im Eudiometer an kein Salz an, das diesem Versuche unterworfen wurde. Dies Mißlingen erklärt sich dadurch, daß Cuprochlorid und -sulfat, Nickel und Palladiumchlorür in statu nascendi, die beiden letztgenannten Körper außerdem nur beim Erhitzen, Kohlenoxyd zu addieren imstande sind.

Stickoxyd und Stickstoffdioxid lassen sich nicht zu Versuchen im Ley-Wiegnerschen Apparate verwenden, da Quecksilber sie reduziert.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

¹⁾ Rose, Pogg. Ann. **24**, 295.

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **15**, 205. ³⁾ Diese Berichte **2**, 510 [1869].

⁴⁾ Pogg. Ann. **21**, 497; Ann. d. Chem. **145**, 67.