

Über die saure Restenergie anorganischer Salze

von

Dr. Br. Lachowicz,

Privatdocent an der k. k. Universität Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. November 1889.)

Im Anschlusse an die frühere Abhandlung über obigen Gegenstand,¹ sowie an die Abhandlung über die Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Salzen,² erlaube ich mir die dort angedeuteten Verbindungen, deren Bildung und Zusammensetzung einen weiteren Beitrag zur Charakteristik der chemischen Natur dieser Verbindungen im Allgemeinen, der Metallsalze im Besonderen liefern soll, näher zu beschreiben.

Wie ich schon früher nachweisen konnte, zeigen die Salze der schweren Metalle den organischen Basen gegenüber ein verschiedenes Verbindungsvermögen. Diese verschiedene Eigenschaft der Metallsalze wurde durch eine Tabelle illustriert, worin eine Reihe derselben mit steigender Verbindungsfähigkeit aufgestellt wurde. Die ungleiche Verbindungsfähigkeit wurde auf einfachem chemischem Wege geprüft und namentlich, es wurden die organischen Basen, eine nach der anderen, in einer Benzol- oder Ätherlösung, der Einwirkung wässriger Lösungen verschiedener Metallsalze ausgesetzt und aus der Leichtigkeit oder Schwierigkeit, mit welcher die Basen aus der betreffenden Lösung ausgezogen wurden, ihre Verbindungsfähigkeit abgeleitet. Es ist leicht einzusehen, dass diese Beurtheilung nicht immer zu richtigen Schlüssen führen kann, weshalb nur solche Salze und Basen zusammengestellt wurden, deren Unterschiede im gegenseitigen Verhalten keinen Zweifel übrig liessen. Es zeigte sich

¹ Journal für praktische Chemie, [2], **39**, 99.

² Monatshefte für Chemie, **9**, 510.

ferner, dass die Verbindungsfähigkeit im innigen Zusammenhange mit der Bildungswärme der betreffenden Metallsalze steht.

An das oben Angeführte schloss sich nun die Aufgabe an, die Qualität der sich bildenden Niederschläge, beziehungsweise Verbindungen zu untersuchen. Auf Grund des bis jetzt untersuchten Materials konnte vorhergesehen werden, dass die Metallsalze sich in verschiedenem Verhältnisse mit organischen Basen verbinden können und die Voruntersuchung bewies wirklich die Thatsache, dass die durch die Basen erzeugten Niederschläge sehr oft Gemische von mehreren Verbindungen darstellen. Es wurde daher Sorge getragen, die Bedingungen zu erforschen, bei welchen einheitliche Körper entstehen, um womöglich viele Verbindungsformen der betreffenden Salze und Basen zu erhalten. Im Nachfolgenden wurden nun die diesbezüglichen Daten zusammengestellt, wobei noch bemerkt werden muss, dass es sich bei der Untersuchung mehr um das gegenseitige Verbindungsverhältniss der Basen und Salze, als um die Eigenschaften fertiger Verbindungen handelte.

Salpetersaures Silberoxyd

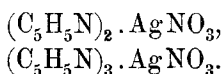
besitzt unter allen untersuchten Salzen die grösste Verbindungsfähigkeit mit organischen Basen; seine Verbindungskraft übersteigt die Kraft, mit welcher auch die schwächsten der untersuchten Basen in Benzol- oder Ätherlösung zurückgehalten werden. Es wurden Verbindungen und Niederschläge mit nachstehenden Basen untersucht.

Piperidin zu einer wässerigen, selbst stark verdünnten Lösung von Silbernitrat zugesetzt, erzeugt sogleich einen grauen amorphen Niederschlag, welcher weder in Wasser, noch in Alkohol löslich ist. Derselbe, mit Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

0·2545 g Substanz, in einem Porzellantiegel geglüht, liessen 0·2369 g Ag zurück; dem entsprechen:

	Gefunden	Berechnet für
	<u> </u>	<u>Ag₂O</u>
Ag...	92·71	93·10 ⁰ /%.

Pyridin erzeugt in nicht zu stark concentrirten wässrigen Lösungen von Silbernitrat keinen Niederschlag. Es unterscheidet sich in dieser Beziehung das Pyridin und seine Homologen von Piperidin und Chinolin, welche das Silbersalz sogleich niederschlagen. Pyridin verbindet sich jedoch mit Silbernitrat zu äusserst löslichen Verbindungen, von denen Jörgensen¹ zwei dargestellt hatte und namentlich:



Chinolin, mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat zusammengeschüttelt, bewirkt sogleich einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden kann. Aus wässrigem Alkohol krystallisiren farblose Nadeln, die lufttrocken analysirt wurden.

Die Base (*B*) wurde im freien Zustande gewogen;² Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₇ N) ₂ · AgNO ₃
Ag . . .	25 · 44	25 · 23 ⁰ / ₁₀
(<i>B</i>) . . .	60 · 9	60 · 2.

Die Formel (C₉H₇N) · AgNO₃ verlangt 43 · 2⁰/₁₀ (*B*).

¹ Journal für praktische Chemie, [2] 27, 478; 33, 491.

² Zur Ermittlung des Procentgehaltes der Base wurden viele Verbindungen mittelst concentrirter Natronlauge zersetzt und die Base mit Äther ausgezogen, wonach derselbe aus kleinem abgewogenem Kölbchen abdestillirt wurde. Nach dem Trocknen wurde die Base als solche gewogen oder in eine Platinchloridverbindung umgewandelt. Die in Wasser löslichen oder mehr flüchtigen Basen wurden als Platinchloridverbindungen, gewöhnlich nach vorherigem Ausfüllen des Metalles, ausgeschieden. In Verbindungen mit Cu Cl₂, Hg Cl₂ konnte die Base als saure Platinchloridverbindung mittelst Äther von Cu Cl₂ oder Hg Cl₂ getrennt werden. Die auf die erste, bequemlichste Art erhaltenen Zahlen waren zwar nicht von gewünschter Genauigkeit, es konnte jedoch in Betreff der Anzahl der Moleküle der Base kein Zweifel übrigbleiben. Alle Verbindungen wurden bei 100° oder 110° getrocknet, um den Krystallwassergehalt zu ermitteln. Zur Analyse wurden meistens die lufttrockenen genommen.

Dieselbe Verbindung wurde auch von Hoogewerf¹ dargestellt. Versuche, um andere Verbindungsformen zu erhalten, führten zu keinem definitiven Resultate.

Anilin verbindet sich mit Silbernitrat in wässriger Lösung zu einem öligen Körper, welcher sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Mit Wasser gekocht zersetzt er sich. Die Verbindung konnte nicht in reinem Zustande dargestellt werden.

o-Toluidin bewirkt, mit einer wässrigen Lösung von Silbernitrat geschüttelt, einen weissen krystallinischen Niederschlag, der sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslich ist. Mit Alkohol gekocht, wird ein Theil zersetzt, indem sich das graue Silberoxyd ausscheidet und die Base zu einem violett-rothen Farbstoff oxydirt wird.

a) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Alkohol rasch umkrystallisirt, so scheiden sich beinahe farblose Nadeln aus, welche lufttrocken analysirt wurden.

Die Base wurde im freien Zustande, das Silber als AgCl gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ .NH ₂) ₅ .AgNO ₃
Ag. . . .	15·39	15·31%
(<i>B</i>) . . .	76·18	75·88.

b) Wird der Niederschlag aus nicht zu heissem Wasser rasch umkrystallisirt, so werden mehr oder weniger violett gefärbte Nadeln erhalten, je nachdem sich mehr oder weniger des ursprünglichen Körpers zersetzt hatte. Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

Die Base wurde in freiem Zustande, das Silber als AgCl und Ag gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden		Berechnet für (C ₇ H ₇ .NH ₂) ₄ .AgNO ₃
	I	II	
Ag. . . .	18·62	18·55	18·06%
(<i>B</i>) . . .	72·2	—	71·5.

¹ Ber., XIII, 1640.

Der gefundene Mehrgehalt an Silber lässt sich durch die immer stattfindende, wenn auch geringe Zersetzung erklären. Die unter *b*) erhaltenen Krystalle, noch einmal aus Wasser umkrystallisirt, zeigten eine noch viel grössere Zersetzung: 0·2000 *g* Substanz, in einem Porcellantiegel geglüht, liessen 0·0394 *g* Ag zurück, woraus sich 19·70% Ag berechnet.

p-Toluidin in Alkohol aufgelöst erzeugt in einer wässerigen Lösung von Silbernitrat sogleich einen weissen, krystallinischen, in Wasser und in Alkohol löslichen Niederschlag. Beim Umkrystallisiren wird diese Verbindung viel schneller zersetzt als die aus *o*-Toluidin. Selbst bei grosser Vorsicht konnten nur dunkelbraunrothe Nadeln erhalten werden. Aus dem Grunde führte auch die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten lufttrockenen Substanz zu keiner bestimmten Formel. Es wurden nämlich 25·88% Ag gefunden, während $(C_7H_7 \cdot NH_2)_5 \cdot 2AgNO_3$ nur 24·68% Ag erfordert und alle anderen einfachen Verbindungsformen sich noch mehr von dem Gefundenen unterscheiden.

β -Naphthylamin. Wird eine alkoholische Lösung von β -Naphthylamin mit einer verdünnten alkoholischen Lösung von Silbernitrat zusammengebracht, so scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach einiger Zeit dunkel werden. Mit Alkohol gekocht zersetzen sie sich. Aus Alkohol rasch umkrystallisirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet wurden sie analysirt.

Die Base und das Silber wurden als solche gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$(C_{10}H_9N)_2 \cdot AgNO_3$
Ag . . .	24·00	23·93	23·69%
(<i>B</i>) . . .	—	63·8	62·7.

α -Naphthylamin und Phenylhydrazin oxydiren sich beim Zusammenbringen ihrer alkoholischen Lösungen mit alkoholischer Lösung von Silbernitrat rasch, indem sich Silberoxyd ausscheidet.

Kupferchlorid.

Das Kupferchlorid besitzt eine starke Verbindungsfähigkeit, die jedoch schwächer als die des salpetersauren Silberoxyds, stärker aber als die von Quecksilberchlorid zu sein scheint. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

Chinolin. *a*) (Kupferchlorid in wässriger Lösung.)

Wird Chinolin zu einer wässrigen Kupferchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein amorpher, schmutzigblauer Niederschlag aus, welcher sich, mit Alkohol oder Wasser gekocht, zersetzt. Der in der Kälte ausgeschiedene Niederschlag, mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde aus Platinchloridverbindung berechnet, das Kupfer mittelst Zink aus der Verbindung ausgeschieden und gewogen. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_2 \cdot CuCl_2$
Cl. . . .	17·89	18·11 ⁰ / ₁₀
Cu . . .	16·19	16·07
(<i>B</i>) . . .	66·2	65·8.

b) (Kupferchlorid in alkoholischer Lösung.)

Chinolin erzeugt in einer alkoholischen Kupferlösung einen schmutziggrünen Niederschlag, welcher mikroskopisch untersucht aus zwei Körpern besteht. Der eine, eine gelbe amorphe Substanz, ist in Alkohol sehr schwer löslich. Der andere, dunkelviolet gefärbte Säulchen, löst sich in Alkohol gut auf; in Wasser ist er unlöslich. Mittelst Alkohol konnte demnach der letztere in Lösung gebracht werden, aus welcher Säulchen auskrystallisirten. Diese bei 110° getrocknet, wurden analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung, das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_7N)_4 \cdot CuCl_2$
Cu . . .	9·74	9·69 ⁰ / ₁₀
(<i>B</i>) . . .	78·4	79·3.

e) (Kupferchlorid in ätherischer Lösung.)

Wird eine ätherische Lösung von Chinolin im Überschuss mit einer ätherischen, verdünnten Kupferlösung vermischt, so scheidet sich allmählig ein krystallinischer, dunkelvioletter Körper aus, welcher unter dem Mikroskope fast ausschliesslich aus violetten flachen Säulchen besteht. Um eine mögliche Änderung der Zusammensetzung durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht herbeizuführen, wurde der krystallinische Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit Äther ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab:

Das Kupfer wurde nach Reduction mittelst Zink als Metall gewogen.

	Gefunden	Berechnet für (C ₉ H ₇ N) ₄ · CuCl ₂
Cu	9·75	9·69%
Cl	11·10	10·92.

Bei unzureichender Menge des Chinolins fällt ein schmutzig-grüner Niederschlag, welcher aus zwei Körpern besteht, die sich beim Erwärmen mit Alkohol zersetzen.

Pyridin erzeugt in einer wässerigen Kupferchloridlösung, in kleiner Menge zugesetzt, einen bläulich-weissen Niederschlag, der in Alkohol löslich ist. Mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₅ N) ₃ · 2CuCl ₂
Cl	28·25	28·11%
(B)	46·1	46·5.

β-Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in einer wässerigen verdünnten Lösung von Kupferchlorid einen braunen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Derselbe, frisch gefällt, wurde mit wässerigem Alkohol ausgewaschen und lufttrocken analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen; das Kupfer mittelst Zink ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ N) ₄ .CuCl ₂
Cl	10·51	10·10 ⁰ / ₀
Cu . . .	8·80	8·92
(B) . . .	80·4	81·01.

α -Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid einen im ersten Moment kupferrothen Niederschlag, welcher bald dunkelblau wird. Derselbe ist in Alkohol löslich. Rasch auf das Filter gebracht, mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, wurde er analysirt. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ N) ₄ .CuCl ₂
Cl	10·37	10·10 ⁰ / ₀
Cu . . .	8·96	8·92.

Quecksilberchlorid.

Pyridin erzeugt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher sich im Überschusse von Pyridin auflöst. Wird eine solche Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung vorsichtig versetzt, so scheiden sich farblose glänzende Nadeln aus, die auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden, das Quecksilber als HgS gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₅ N) ₃ .2HgCl	. . . a)
Cl	18·40	18·22 ⁰ / ₀	
Hg . . .	51·00	51·34	
(B) . . .	29·6	30·4.	

Wird obige Verbindung in heissem Wasser aufgelöst, so scheiden sich beim Abkühlen lange farblose Nadeln aus. Die Analyse dieser über Schwefelsäure getrockneten Nadeln ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N \cdot HgCl_2$... <i>b</i>)
Cl	20·07	20·28 ⁰ / ₀	
Hg . . .	56·92	57·14	
(<i>B</i>) . . .	21·9	22·5.	

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

Um sich zu überzeugen, ob ein Überschuss von freiem Pyridin das Verbindungsverhältniss nicht ändere, wurde die Verbindung *a*) aus pyridinhaltigem Wasser umkrystallisirt. Auch in diesem Falle schied sich der Körper *b*) aus.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_5N \cdot HgCl_2$
Cl	20·32	20·28 ⁰ / ₀ .

Die Verbindung *b*) wurde von W. Lang¹ aus wässriger Quecksilberchloridlösung erhalten.

Chinolin. Wird die Base zu einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung zugesetzt, so scheidet sich sogleich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, aus Alkohol umkrystallisirt, sich in mikroskopischen kurzen Säulchen ausscheidet. In Wasser ist er sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Krystallwasser wurde nicht gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_7N) \cdot HgCl_2$
Cl	17·34	17·75 ⁰ / ₀
Hg . . .	49·57	50·00
(<i>B</i>) . . .	31·67	32·25.

o-Toluidin. Werden verdünnte alkoholische Lösungen von *o*-Toluidin und Quecksilberchlorid zusammengebracht, so scheiden sich kleine glänzende Nadelchen aus, die jedoch in der Hitze zersetzt werden. Bis 50° kann die Verbindung in Wasser oder Alkohol ohne Zersetzung erwärmt werden. Der ursprüngliche

¹ Ber. XXI, 1578.

krystallinische Niederschlag, auf das Filter gebracht, mit Alkohol gewaschen, wurde lufttrocken analysirt.

Die Base wurde als Platinchloridverbindung ausgeschieden. Der Körper enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ NH ₂).HgCl ₂
Cl	18·95	18·78%
Hg . . .	52·61	52·91
(B) . . .	27·79	28·30.

Wird *o*-Toluidin mit wässriger Quecksilberchloridlösung geschüttelt, so scheidet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet, dieselben Eigenschaften und Zusammensetzung besass. Es wurde nämlich:

	Gefunden	Berechnet
Cl	18·29	18·78%

Methylanilin erzeugt in wässriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichen Niederschlag, der sich in Alkohol auflöst und daraus in gelblichen Nadelchen ausscheidet. Die Analyse führte zu keiner bestimmten Formel.

Dimethylanilin bewirkt in einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid einen gelblichweissen Niederschlag. Werden alkoholische Lösungen der Base und des Salzes derart verdünnt, dass beim Zusammenbringen im ersten Moment kein Niederschlag entsteht, so scheiden sich nach einiger Zeit mikroskopische, fast farblose Täfelchen aus, die, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bis 90° erwärmt sich grün färben und zersetzen. Wiewohl die Ausscheidung der Kryställchen bei grosser Vorsicht stattfand, zeigte die Analyse, dass sich immer Gemische von Verbindungen bilden, und dass das Verhältniss der letzteren verschieden sein kann.

β -Naphthylamin, in Alkohol aufgelöst, erzeugt in wässriger Quecksilberchloridlösung einen gelblichweissen schweren Niederschlag. In Alkohol aufgelöst, scheidet sich der Körper in gelblichen Säulchen aus. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

Die Base wurde als solche gewogen. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_9N)_3 \cdot 2HgCl_2$
Cl. . . .	14·64	14·62 ⁰ / ₁₀₀
Hg . . .	39·87	40·19
(B) . . .	43·3	44·1.

Werden alkoholische verdünnte Lösungen der Base und des Salzes zusammengebracht, so scheiden sich gelbliche glänzende Blättchen aus, die in Alkohol löslich sind und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Es wurde 14·93⁰/₁₀₀ Cl gefunden.

Die Sulfate des Kupfers, Zinks und Mangans.

Die obigen Sulfate besitzen eine kleinere Verbindungsfähigkeit als die vorher beschriebenen Salze. Die grösste Verbindungsfähigkeit unter ihnen besitzt das Kupfersulfat, dann folgt Zink-, endlich das Mangansulfat. Das Kupfersulfat bildet mit vielen Basen amorphe Niederschläge, die sich entweder gar nicht oder sehr schwer umkrystallisiren lassen. Die anderen zwei Sulfate bilden meistens leicht lösliche und krystallinische Niederschläge. Die meisten Verbindungen, welche untersucht waren, entsprechen dem Verhältnisse von 3 (Base) : 2 (Sulfat). Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

o-Toluidin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen schön grünen Niederschlag, der wenig in kaltem Wasser, nicht aber in Alkohol löslich ist. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Wasser. Es wurde nur die Schwefelsäure ermittelt.

Es wurde gefunden 29·43⁰/₁₀₀ SO₄
 3(C₇H₇NH₂)₂ · 2CuSO₄ + H₂O erfordern . . 29·22⁰/₁₀₀ SO₄.

Chinolin erzeugt in Kupfersulfatlösung einen grünen, in kaltem Wasser wenig, nicht in Alkohol löslichen Niederschlag. Mit Wasser erhitzt, zersetzt er sich. Der lufttrockene Niederschlag verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser.

Es wurde gefunden 26·49⁰/₁₀₀ SO₄
 3(C₉H₇N)₂ · 2CuSO₄ + H₂O erfordern . . . 26·55⁰/₁₀₀ SO₄.

p-Toluidin, in Alkohollösung, erzeugt in wässriger Zinksulfatlösung einen weissen, krystallinischen in Wasser und Alkohol löslichen Niederschlag. Aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde er analysirt.

Die Base wurde in freiem Zustande gewogen.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ NH ₂) ₃ · 2ZnSO ₄
SO ₄	29·46	29·81%
(B)	49·1	49·9.

Phenylhydrazin erzeugt in wässriger Zinksulfatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag. Derselbe löst sich sowohl in Wasser, wie in Alkohol auf. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in flachen breiten Nadeln.

Es wurde nur die Menge der Schwefelsäure in der lufttrockenen und bei 110° getrockneten Substanz ermittelt.

	I	II
Es wurde gefunden	28·89	30·02% SO ₄
(C ₆ H ₅ N ₂) ₃ · 2ZnSO ₄ + H ₂ O erfordert	29·04	— % SO ₄
(C ₆ H ₅ N ₂) ₃ · 2ZnSO ₄ erfordert	—	29·72% SO ₄ .

Werden verdünnte wässrige Lösungen von Phenylhydrazin und Mangansulfat zusammengebracht, so scheiden sich bald farblose, breite, sternförmig gruppirte Nadeln aus. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser auf, während sie fast in Alkohol unlöslich ist. Längere Zeit in Lösung gehalten zersetzt sie sich. Der lufttrockene Körper, bis 110° erwärmt, ändert sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für (C ₆ H ₅ N ₂) ₃ · 2MnSO ₄
	I	II	
SO ₄	30·95	30·29	30·62%
Mn	17·63	—	17·58
H ₂ O	—	—	—

Kupfernitrat.

Das Kupfer- und Bleinitrat besitzt fast gleiche Verbindungsfähigkeit. Nur stärkere Basen können durch diese aus einer

Benzol- oder Ätherlösung ausgezogen werden. Es wurden Verbindungen mit nachstehenden Basen untersucht:

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst, bildet mit einer wässrigen Kupfernitratlösung einen gelblichgrünen krystallinischen Niederschlag, der ziemlich leicht in Wasser, sehr schwer in Alkohol löslich ist. Ein bei Überschuss von Kupfernitrat gebildeter Niederschlag, mit Wasser ausgewaschen und bei 110° getrocknet, wurde analysirt.

Die Base wurde im freien Zustande, das Kupfer als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ NH ₂) ₂ .Cu(NO ₃) ₂
Cu. . . .	17·06	16·71%
(B) . . .	52·5	53·3.

Bei einem anderen Versuch wurde von der wässrigen Kupfernitratlösung zur alkoholischen Toluidinlösung tropfenweise nur so viel zugesetzt, dass die Base im Überschuss blieb. Der gebildete krystallinische Niederschlag besass dieselben Eigenschaften, wie der beim Überschuss von Kupfernitrat erhaltene. Mit Alkohol gewaschen und bei 110° getrocknet wurde er analysirt.

Das Kupfer wurde als CuO gewogen.

	Gefunden	Berechnet für (C ₇ H ₇ NH ₂) ₂ .Cu(NO ₃) ₂
Cu. . . .	16·98	16·71%.

o-Toluidin löst sich in wässriger Kupfersulfatlösung beträchtlich auf. Der schmutziggrüne Niederschlag, welchen überschüssiges *o*-Toluidin bildet, enthielt bei einem Versuch 43·7% Cu. Eine Benzollösung von *o*-Toluidin, mit wässriger Kupfernitratlösung geschüttelt, bildet keinen Niederschlag, während das *p*-Toluidin bei denselben Bedingungen sogleich einen hellgrünen Niederschlag erzeugt.

Salpetersaures Bleioxyd.

Die wässrige Lösung von Bleinitrat erzeugt, mit Anilin geschüttelt, sogleich einen weissen Niederschlag. Mit Chinolin,

Toluidinen, Methyl- und Dimethylanilin und Xylidin bildet sie entweder schwer oder gar keinen Niederschlag. Wird aber die wässerige Lösung von Bleinitrat mit gleicher Volummenge Alkohol versetzt, so erzeugen in dieser Lösung alle genannten Basen sogleich amorphe weisse Niederschläge, die sich in Wasser auflösen und daraus in Blättchen oder Säulchen krystallisiren.

Der durch Anilin erzeugte Niederschlag, in heissem Wasser aufgelöst, schied sich in farblosen Blättchen aus. Der umkrystallisirte und lufttrockene Körper ändert bei 110° sein Gewicht nicht. Die Analyse ergab:

Das Blei wurde aus der Verbindung PbCrO_4 berechnet.

	Gefunden	Berechnet für $\text{PbNO}_3 \cdot \text{OH}$
Pb . . .	72·39	72·38 $\frac{0}{10}$.

o-Toluidin erzeugt dieselbe Verbindung.

	Gefunden	Berechnet für $\text{PbNO}_3 \cdot \text{OH}$
Pb . . .	72·30	72·38 $\frac{0}{10}$.

Nickelchlorür.

Anilin, Toluidine und ihre Homologen in Benzol aufgelöst, erzeugen, mit wässriger Lösung von Nickelchlorür geschüttelt, keinen Niederschlag. Piperidin und Pyridin fallen Nickelhydroxydul; Chinolin verbindet sich erst in der Wärme.

Phenylhydrazin erzeugt in einer wässrigen Nickelchlorürlösung einen grünlichgelben Niederschlag, der in Alkohol unlöslich, in Wasser sich leicht auflöst. Aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet, wurde er analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot \text{NiCl}_2$
Cl	20·39	20·52 $\frac{0}{10}$.

Cadmiumchlorid.

Ähnlich wie durch Zinkchlorid können auch durch Cadmiumchlorid nur stärkere Basen aus ihren Benzol- oder Ätherlösungen

ausgezogen werden. Die krystallinischen Niederschläge lösen sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol auf.

p-Toluidin, in Alkohol aufgelöst und zu einer wässerigen Cadmiumchloridlösung zugesetzt, erzeugt einen krystallinischen weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln wurden bei 110° getrocknet und analysirt.

Das Cadmium wurde als CdS gewogen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_7NH_2)_2 \cdot CdCl_2$
Cl. . . .	18·12	17·88%
Cd . . .	28·82	28·21.

o-Toluidin und Cadmiumchlorid, beide in alkoholischen und derart verdünnten Lösungen zusammengebracht, damit im ersten Moment kein Niederschlag entstehe, scheiden nach einiger Zeit einen in farblosen Tafeln krystallisirenden Körper aus, der ziemlich schwierig in Alkohol löslich, sich damit gut auswaschen lässt. Bei 100° getrocknet wurde die Verbindung analysirt.

Die lufttrockene Verbindung enthält kein Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NH_2 \cdot CdCl_2$
Cl.	24·83	24·48%
Cd	38·89	38·62.

Aus der Zusammenstellung der vorstehenden, sowie der von anderen Autoren untersuchten Verbindungen ergibt sich unzweifelhaft, dass ein und dasselbe Metallsalz mit einer und derselben Base mehrere Verbindungen einzugehen vermag, und dass das Verbindungsverhältniss von gegebenen Bedingungen abhängig ist. An diesen scheint die Natur der Base keinen merklichen Antheil zu nehmen. Vorwiegend sind es Lösungsmittel und Temperatur einerseits und grössere oder geringere Löslichkeit andererseits, welche die Bildung einer Verbindung auf Kosten aller

möglichen bedingen. Seltener übt die Menge der vorhandenen Bestandtheile einen merklichen Einfluss aus. Oft bilden sich bei denselben Bedingungen mehrere Verbindungen, die zugleich ausgeschieden werden. Diese Thatsache lässt annehmen, dass auch dort, wo dies nicht geschieht, mehrere Verbindungen in der Lösung gedacht werden müssen. Obgleich nun die Base keinen Antheil an dem Verhältniss, in welchem sie sich mit dem Metallsalz verbindet, zu nehmen scheint, kann dasselbe von den Metallsalzen nicht gesagt werden, und dies ist, worauf ich mir näher einzugehen erlaube.

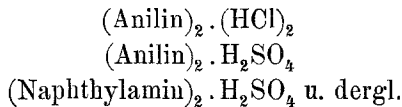
Es wurden bis jetzt von verschiedenen Autoren gegen 60 verschiedene Verbindungen der Basen mit anorganischen Salzen dargestellt. Ein Blick auf diese reicht hin, in den meisten Verbindungen eine Abhängigkeit des Äquivalentes der Base vom chemischen Werthe der Säure des Salzes zu bemerken, oder mit anderen Worten, es gibt Verbindungen, die als normale angesehen werden können. So haben wir:

(Anilin) ₂ .ZnSO ₄	(<i>o</i> -Toluidin) ₂ .HgCl ₂	(Piperidin) ₂ .PtCl ₂
„ .ZnCl ₂	„ .HgBr ₂	(Pyridin) ₂ .PtCl ₂
„ .ZnBr ₂	„ .HgJo ₂	„ .CuCl ₂
„ .ZnJo ₂	(<i>p</i> -Toluidin) ₂ .NiCl ₂	„ .CdCl ₂
„ .HgCl ₂	„ .CoCl ₂	„ .CdJo ₂
„ .Hg(NO ₃) ₂	„ .CdCl ₂	(Chinolin) ₂ .ZnCl ₂
„ .SnCl ₂	„ .ZnCl ₂	„ .CdJo ₂
„ .Hg(CN) ₂	„ .HgCl ₂	„ .PtCl ₂
„ .CoCl ₂	„ .HgBr ₂	„ .CuCl ₂
„ .NiCl ₂	„ .HgJo ₂	„ .Hg(NO ₃) ₂
„ .CuSO ₄	„ .PtCl ₂	
„ .CuCl ₂	„ .Cu(NO ₃) ₂	
„ .PtCl ₂	(Phenylhydrazin) ₂ .NiCl ₂	
(Anilin) ₃ .AsCl ₃	(β-Naphthylamin) ₂ .CuSO ₄	
„ .BiCl ₃		

In allen diesen Verbindungen — und sie bilden eine überwiegende Mehrheit der bis jetzt erhaltenen — richtet sich die Molekülzahl der Base nach dem chemischen Werthe der Säure. Unter diesem chemischen Werthe der Säure verstehe ich die Anzahl der chemischen Einheiten, welche sich immer mit dem säurebildenden Theil der Säure verbinden, um ein Molekül zu

bilden, und durch welche die Säure ein- oder vielbasisch wird. Wenn ich mir vorstelle, dass z. B. die Gruppe SO_4 zweiwerthig ist, weil sie sich immer mit zwei chemischen Einheiten verbindet, so bildet sie auch dann, wenn sie als Salz auftritt, in Anwesenheit von Basen Verbindungen, gewöhnlich mit zwei Molekülen der Base. Die Salze der einbasischen Säuren verbinden sich gewöhnlich noch mit so viel Molekülen der Base, wie viel chemische Einheiten der säurebildende Theil des Salzes repräsentirt.

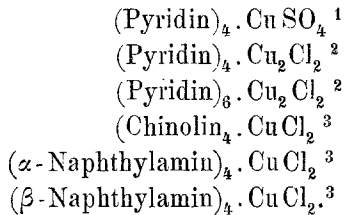
Analoge Verhältnisse finden wir in Verbindungen der organischen Basen mit anorganischen Säuren selbst. Auch hier gibt es normale Verbindungen, welche eine bedeutende Mehrheit aller derartigen Verbindungen bilden und in welchen die Molekülzahl der Base sich nach dem chemischen Werthe der Säure, d. i. ob sie ein- oder vielbasisch ist, richtet, wie z. B.:



Wir besitzen zwar keinen directen Beweis dafür, dass es eben dieser säurebildende Theil des Salzes ist, von welchem die Molekülzahl der Base abhängig ist und sich nicht vielleicht nach der Valenz des Metalles richtet; dennoch finden wir in dieser Analogie der Verbindungen mit Salzen einerseits und mit Säuren anderseits einen indirecten Beweis, dass diese letztere Annahme durch nichts Anderes gerechtfertigt wäre, denn es könnte schwer vorausgesetzt werden, dass die zwei Wasserstoffatome der Schwefelsäure die weitere Bindung der zwei Moleküle der Base veranlassen. Es muss im Gegentheil angenommen werden, dass ungeachtet dieser zwei Wasserstoffatome oder ihnen äquivalenter chemischer Einheiten, durch welche die beiden Werthigkeiten der SO_4 -Gruppe vertreten sind, die chemischen Affinitätsgrößen dieser Atomgruppe noch nicht verloren gegangen sind, und dass diese doppelten Verbindungen mit organischen Basen vermittelst derselben chemischen Kräfte entstanden sind, welche durch die beiden Valenzen der SO_4 -Gruppe wirkten.

Dieser Einfluss der Säure auf die Molekülzahl der Base und die gebliebene Energie in den Salzen kann auch in anderen

Verbindungen bemerkt werden, die, wenn auch gering an der Zahl, jedoch eine Gesetzmässigkeit zeigen, die vielleicht in der Zukunft von grösserem Belang sein wird. Wenn ein „zweiwerthiges“ Salz — wenn wir uns so auszudrücken erlauben — in eine höhere Verbindungsstufe eintritt, so addiren sich immer (inwiefern es bis jetzt bekannt ist) weitere zwei Moleküle der Base hinzu. So haben wir:



Wenn man auch keinen Grund anzunehmen hat, warum andere Verbindungen, mit 3, 5... Molekülen der Base nicht existiren könnten, da solche mit einem Molekül bekannt sind, so scheinen doch die mit gerader Zahl die vorherrschenden zu sein. Das Silbernitrat dagegen, welches nach dem Vorhergehenden ein „einwerthiges“ Salz vorstellen soll, hält sich auch nicht an diese geraden Zahlen der Moleküle, sondern bildet Verbindungen mit 2, 3, 4 und 5 Molekülen der Base, als wenn die Monobasicität der Säure die Erhöhung der Verbindungsstufe um einzelne Moleküle zuliesse.

Die Verbindungen von höherer Verbindungsstufe als die normalen sind die Consequenz der ungesättigten Energie der Säure.

Was die Verbindungen von niedrigerem Sättigungsgrade anbelangt, so werden solche ebensowohl durch Salze, wie auch durch Wasserstoffsäuren gebildet, und ihre Bildung kann entweder durch die Ungleichwerthigkeit der Valenzen oder durch die Löslichkeitsverhältnisse erklärt werden.

Wiewohl nun diese einzelnen angedeuteten Gesetzmässigkeiten in Folge eines zu geringen vorliegenden Materials noch

¹ Jörgensen l. c.

² Lang, Ber. XXI, 1578.

³ S. oben.

keinen Beweis für sich liefern können, so zeigt sich doch aus dem ganzen gegenseitigen Verhalten der Basen und Salze unzweifelhaft ein bestimmter Einfluss der Säure auf das Verbindungsverhältniss der organischen Basen. Dieser Einfluss könnte nicht existiren, wenn die Energie der Säure in den betreffenden Salzen gänzlich neutralisirt wäre. In diesem gegenseitigen Verhalten haben wir einen Grund mehr zu behaupten, dass in den Salzen wenigstens der schweren Metalle ein Theil der sauren Energie nicht befriedigt ist, und dass diese Salze keine neutralen Verbindungen vorstellen. Diese Behauptung stützt sich nun auf folgende Thatsachen:

1. Alle Salze der schweren Metalle und starker Säuren verbinden sich mit Basen.

2. Die Verbindungen der Salze mit Basen sind analog den Verbindungen der Säuren mit Basen gebildet, und namentlich wird in den ersteren dieselbe Abhängigkeit der Base von dem säurebildenden Theile des Salzes gefunden, welche bei den Verbindungen der Säuren selbst stattfindet, und welche in derselben Kraft, die den Säurekern zu einem Molekül verband, ihren Grund hat.

3. Verschiedene Salze derselben Säure besitzen verschiedenes Verbindungsvermögen, je nach der Qualität des Metalles und namentlich, je stärker die Basicität eines Metalles ist, desto kleiner ist das Verbindungsvermögen des entsprechenden Salzes.

4. Je grösser die Bildungswärme eines Salzes gegenüber anderen mit derselben Säure ist, oder je mehr Energie in Form von Wärme die Bestandtheile bei der Bildung eines Salzes ausgeschieden haben, desto kleiner ist sein Verbindungsvermögen.

Wie ich schon früher¹ darauf hinzuweisen Gelegenheit hatte, entsprechen den Thatsachen die älteren Begriffe über die Bildung der Salze besser als die heutigen. Es gehören nach jenen die heutigen Wasserstoffsäuren zu derselben Kategorie der Salze und es entspricht den Metalloxyden in den Salzen das H_2O in den Sauerstoffsäuren, welches die Rolle der Base vertritt. Es hängt nun von der Base ab, wieviel von der Energie der Säure neutralisirt wird, und da das H_2O als eine sehr schwache Base ange-

¹ L. c.

sehen werden muss, so ist es klar, dass es sehr vieler Wassermoleküle bedarf, um die Energie der eigentlichen Säure (z. B. SO_3) zu erschöpfen. Wenn ich mir jetzt die oben angeführten Verbindungen der Salze mit organischen Basen ins Gedächtniss rufe — und sie beweisen, dass ein Salz in der Lösung in Anwesenheit einer genügenden Menge der organischen Base in einer Verbindung mit dieser nach unbestimmtem Verhältniss, je nach der gebliebenen sauren Energie des Salzes gedacht werden muss, und dass diese Verbindung vermittelt derselben chemischen Kräfte, welche das Molekül des Metallsalzes zu Stande brachten, sich bildet — so kann ich mir leicht die Verdünnungswärme z. B. der Schwefelsäure als eine Erscheinung hauptsächlich der Neutralisation der Schwefelsäure durch Wasser, oder mit anderen Worten, eine Erscheinung der Bildung von chemischen Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser vorstellen. Dasselbe lässt sich auch von der Lösungswärme der Metallsalze sagen. Eine Zurückführung auf mechanischen Ursprung, anstatt auf chemische Wirkungen, müsste die Erklärung der Bildung der sich wirklich ausscheidenden Verbindungen der Salze mit Basen durch physikalische Kräfte zur Folge haben.

G. A. Hagemann hat in seinen Abhandlungen¹ zu beweisen gesucht, dass viele thermo- und volumchemische Erscheinungen durch die Annahme einer Restenergie in den sogenannten neutralen Salzen erklärt werden müssen. Ich habe diese Abhandlungen etwas später zur Hand bekommen, sonst würde ich mich in meiner früheren Abhandlung auch auf die durch Hagemann erörterte Nothwendigkeit der Annahme einer Restenergie berufen.

Je verschiedener die Wege sind, auf welchen man zu einer Restenergie gelangt, desto mehr gewinnt der Gegenstand selbst. Das wichtigste Ergebniss des bis jetzt Angeführten ist die Thatsache, dass die Sättigung der Werthigkeiten eines Atoms oder einer Atomgruppe, sogar einer chemischen Verbindung, die Energie derselben nicht immer erschöpft, vorausgesetzt, dass sie erschöpft werden kann.

Was die relative Grösse der sauren Restenergie anbetrifft, so habe ich sie früher, ausser aus der Verbindungsfähigkeit der

¹ Aus dem Dänischen von P. Knudsen übersetzt. Berlin 1887, 1888.

Salze mit organischen Basen, auch aus der Bildungswärme der entsprechenden Salze abgeleitet, weil ich einen Zusammenhang der Bildungswärme mit der Verbindungsfähigkeit bemerkte. Um nun die Richtigkeit meiner Anschauungsweise zu bestätigen, erlaube ich mir, die aus der Bildungswärme abgeleitete saure Restenergie einiger Chloride mit der durch diese Chloride bewirkten Vergrößerung der chemischen Wirkung der Salzsäure zu vergleichen. Es hat nämlich H. Trey¹ in Riga gefunden, dass die Haloidsalze die katalytische Wirkung der Salzsäure nach folgendem Verhältniss vergrössern:

KCl	NaCl	BaCl ₂	LiCl	SrCl ₂	CaCl ₂	MgCl ₂
1·121	1·199	1·205	1·240	1·246	1·251	1·304.

Wenn jetzt diese Chloride nach ihrer sauren Energie in der Lösung, d. i. nach der (Bildungswärme)—(Lösungswärme) geordnet werden, so ergibt sich dieselbe Reihe und namentlich:

	KCl	NaCl	BaCl ₂	SrCl ₂	LiCl	CaCl ₂	MgCl ₂
Cal.	22·0	19·7	19·2	17·3	17·0	15·2	11·6.

Der Unterschied in den Gliedern SrCl₂, LiCl kann leicht in dem Versuchsfehler seinen Grund haben, wenn man berücksichtigt, dass das Verhalten beider Salze in beiden Fällen fast dasselbe ist.²

In Betreff der alkalischen Restenergie der neutralen Sulfate möchte ich mir noch eine Bemerkung erlauben. Aus dem Verhalten der Sulfate des Mangans, Cadmiums, Zinks und Kupfers ist zu schliessen, dass dieselben eine ausgesprochen saure Energie besitzen. Es ist sogar unschwer aus der Verbindungsfähigkeit zu entscheiden, dass die saure Energie derselben in der angeführten Reihenfolge wächst. Falls es nun Gründe gäbe, welche für die alkalische Restenergie sprechen würden, wie z. B. die durch Thomsen thermisch bewiesene Einwirkung der Schwefel-

¹ Journal für praktische Chemie, **34**, 353.

² Es könnte auch die ungleiche Wassermenge, welche bei der Ermittlung der katalytischen Wirkung und Wärmetönung angewandt wurde, dieses verschiedene Verhalten herbeiführen.

säure auf diese Sulfate, dann müsste angenommen werden, dass es Salze gebe, in denen beide Energien frei geblieben sind. Wenn auch ein solcher Zustand des Körpers viel Widersprechendes in sich besitzt, so könnte jedoch die Möglichkeit eines solchen aus dem Begriffe, dass die Sättigung der Werthigkeiten zur Erschöpfung der Energie nicht ausreiche, abgeleitet werden. Ich will hier nur auf die von Engel¹ dargestellten Verbindungen vieler Chloride von stark saurem Charakter, wie SbCl_3 , SnCl_4 , CuCl_2 , AuCl_3 , PtCl_4 . . . mit Salzsäure, hinweisen.

¹ Ann. Chim. Phys. 1889, **17**, 338.