

Ueber Chlorosalze.

Von

Alfred Werner.

Es ist nicht zu bestreiten, dass unsere heutigen Vorstellungen über die Konstitution der anorganischen Verbindungen weniger entwickelt sind, als diejenigen über den Aufbau der organischen Moleküle. In der organischen Chemie tritt uns die hochentwickelte Strukturlehre entgegen; einer Uebertragung dieser letzteren auf die anorganischen Verbindungen stellen sich aber zum Teil unüberwindliche Schwierigkeiten entgegen, und auch bestimmte specielle Vorstellungen über den Aufbau der anorganischen Verbindungen haben bis heute keine allgemeine Anerkennung finden können. Die Schuld an diesem wenig erfreulichen Bilde unseres theoretischen Lehrgebäudes trägt die, zum grössten Teil nur unter Berücksichtigung von Kohlenstoffverbindungen und deshalb in vieler Hinsicht einseitig entwickelte moderne Valenzlehre.

Die Anschauung, dass die sogenannten Valenzzahlen uns angeben oder auch nur bestimmen lassen, wieviel andere Atome mit einem bestimmten Atom in direkter und stabiler Bindung sich befinden können, ist, trotzdem sie eine der wichtigsten Grundlagen der modernen Valenzlehre bildet, vollständig unrichtig. Die Valenzzahlen, wie sie heute gebraucht werden, bilden nur einen theoretischen Ausdruck für die Zusammensetzung einer beschränkten Anzahl einfachster Verbindungen; sie erlangen nur in solchen Fällen eine grössere Bedeutung, in denen ein bestimmtes Elementaratom, wie z. B. der Kohlenstoff, für eine grössere Anzahl anderer Elemente gleiche, oder besser gesagt, vergleichbare Wertigkeiten zeigt. Wo dies nicht der Fall ist, wird der Valenzbegriff sehr oft zu einem Spiel mit Worten, denn wenn man für den Stickstoff aus

seiner Chlor- und seiner Wasserstoffverbindung die Dreiwertigkeit, eventuell auch noch die Fünfwertigkeit ableitet und dann findet, dass derselbe mit Sauerstoff die ganze Reihe der Oxyde: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 bildet, so ist doch sofort ersichtlich, dass von einem einheitlichen, die verschiedenen Verbindungsreihen umfassenden Valenzbegriff, der eine Masseinheit haben müsste, nicht die Rede sein kann, denn in diesem Falle müssten die den Sauerstoffverbindungen entsprechenden Chlor- und Wasserstoffverbindungen ebenfalls bestehen.

Nach zwei Richtungen erscheint mir somit der heutige Valenzbegriff vollständig unzureichend.

1. Derselbe stützt sich zum grössten Teil nur auf die einfachsten Verbindungen, die Verbindungen erster Ordnung, und auch diese werden sehr oft nur unvollständig beachtet; es ergibt sich deshalb die natürliche Folge, dass von einer Verwendung der heutigen Valenzlehre zur Beurteilung der Konstitution der Verbindungen höherer Ordnung, die durch Zusammentritt einfacher Moleküle entstehen, nicht die Rede sein kann.

2. Die in den Kohlenstoffverbindungen ziemlich scharf zu Tage tretende Valenzeinheit verwischt sich bei den anderen Elementen so sehr, dass man unwillkürlich zum Schlusse kommt, dass die verschiedenen Verbindungsverhältnisse, nach welchen ein Elementaratom mit verschiedenen anderen Elementaratomen zu chemischen Verbindungen zusammentritt, überhaupt nicht durch eine gemeinschaftliche Masseinheit in Beziehung stehen und infolgedessen auch nicht direkt miteinander verglichen werden können. Wir dürfen deshalb nicht ohne Weiteres die Verbindungsfähigkeit eines Atomes für Wasserstoff mit derjenigen für Chlor, für Sauerstoff oder für Schwefel vergleichen, sondern wir können nur die Verbindungsfähigkeiten der verschiedenen Elemente für Wasserstoff miteinander vergleichen und ebenso diejenigen für Chlor, diejenigen für Sauerstoff u. s. w.

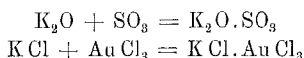
Die hier erörterten Gesichtspunkte scheinen mir eine Vorbedingung zu sein, wenn die Valenzlehre eine weitere, rationelle Entwicklung erfahren soll.

Für unsere Betrachtungen kommt zunächst nur der erste Punkt in Betracht, nämlich die Unzulänglichkeit des aus den Verbindungen erster Ordnung entwickelten Valenzbegriffs zur Erklärung von Verbindungen zweiter Ordnung.

werden müssen, das Gebäude unserer Theorien so umzubauen, dass alle Verbindungen darin ihren Platz finden und nicht ganze Klassen einfach ausgeschlossen werden.

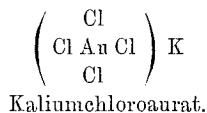
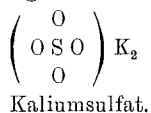
Betrachten wir ohne vorgefasste Meinung die Verbindungen zweiter Ordnung, so erkennen wir sofort, dass die Gesetze ihrer Bildungen sie in so nahe Beziehung bringen zu den Sauerstoffsalzen, dass ohne Weiteres ihre Zugehörigkeit zur gleichen Verbindungs-klasse zugegeben werden muss. Es mag dies hier im Speciellen für die durch Vereinigung von Chloriden entstehenden Verbindungen nachgewiesen werden.

Wie sich zwei Oxyde z. B. K_2O und SO_3 miteinander vereinigen, unter Bildung eines Salzes, Kaliumsulfat, genau so vereinigen sich die beiden Chloride KCl und $AuCl_3$, indem eine neue Verbindung entsteht, der keine Theorie ihre analoge Bildung absprechen kann:



Bezeichnen wir Kaliumsulfat als ein Salz, so muss diese Bezeichnung unbedingt auch dem Kaliumgoldchlorid zukommen; das erstere ist ein Sauerstoffsalz, das letztere ein Chlorosalz: Kaliumchloroaurat; beide Salze sind Verbindungen zweiter Ordnung.

Wenn nun die Bildung des Kaliumsulfats in der Weise vor sich geht, dass der Sauerstoff des Kaliumoxyds in direkte Bindung mit dem Schwefelatom des Schwefeltrioxyds tritt, so ist nicht einzusehen, warum das Chlor des Chlorkaliums bei der Vereinigung des letzteren mit Goldchlorid nicht in direkte Bindung mit dem Goldatom treten sollte. Die Valenzlehre verneint bekanntlich diese Möglichkeit, doch konnte dieselbe durch den Versuch in verschiedenen Fällen sicher nachgewiesen werden. (Zeitschrift für physikal. Chemie, XII 48.) Wir sehen uns deshalb gezwungen, diesen Standpunkt der Valenzlehre zu verlassen und sämtliche Verbindungen zweiter Ordnung als gleiche Konstitution darbietende und nach denselben Gesetzen sich bildende chemische Verbindungen in eine Klasse einzureihen, wofür wir bildlich für die oben erwähnten Beispiele folgende Strukturformeln entwickeln können:



Die Zahl der Chlorosalze ist fast grösser als diejenige der Sauerstoffsalze, und ihre eingehendere Betrachtung rechtfertigt sich um so mehr, als diese Verbindungen, weil nur Doppelsalze, bis jetzt meist nur eine nebensächliche Behandlung erfahren haben. In neuester Zeit haben allerdings die Arbeiten von Remsen, H. L. Wheeler und ihren Schülern einen systematischen Ausbau des ganzen Gebietes angebahnt. Doch sind bis jetzt nur die Alkalisalze und Ammoniumsalze einigermassen vollständig untersucht worden, und ich werde mich deshalb in den folgenden Betrachtungen auf diese beschränken, um so mehr, als ihre relativ einfache Zusammensetzung sie am geeignetsten zu einer einleitenden Arbeit auf diesem Gebiete erscheinen lässt.

Die Salze der organischen Ammoniumbasen schliessen sich andererseits so eng an die Salze des Ammoniums an, dass die Berücksichtigung derselben uns viel brauchbares Material zu unseren Entwicklungen bieten wird.

Der Darstellung und der Untersuchung der Chlorosalze stellen sich im Allgemeinen grössere Schwierigkeiten entgegen, als es bei den Sauerstoffsalzen der Fall ist. Dies wird im wesentlichen dadurch bedingt, dass viele der als Säureanhydride von Chlorosäuren wirkenden Chloride, in wässriger Lösung dissociiert und zwar dann in den meisten Fällen elektrolytisch dissociiert sind, was bei den entsprechenden Anhydriden von Sauerstoffsäuren nicht der Fall ist. Mit der Dissociation der Chloride ist sehr oft eine Hydratbildung verbunden; infolgedessen haben wir in den wässrigen Lösungen nicht einfache Chloride anzunehmen, sondern Chloride, die durch den Einfluss des Lösungsmittels, speciell des Wassers, in vieler Hinsicht verändert worden sind.

Wir werden somit ganz verschiedene Fälle unterscheiden müssen, wenn wir uns über die Bedingungen, unter denen die Bildung von Chlorosalzen erfolgt, Klarheit verschaffen wollen.

Der einfachste Fall, den wir uns denken können, ist derjenige, in dem sich das als Säureanhydrid der Chlorosäure wirkende Chlorid ohne Lostrennung der Chloratome von dem Atom, an das sie gekettet sind, auflöst. Dieser Fall findet sich wahrscheinlich beim Platinchlorid vor. Ist die Lösung eine rein wässrige, so wird das Wasser hier in den meisten Fällen dieselbe Rolle spielen wie gegenüber den Säureanhydriden von Sauerstoffsalzen, d. h. es wird

sich mit denselben zu Säuren verbinden, die dann gleichzeitig Chlor und Sauerstoff enthalten werden. So verhält sich in der That das Platinchlorid, denn nach den Untersuchungen von Jörgensen erhält man auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Lösung von Platinchlorid nicht etwa Chlorsilber, sondern die Verbindung

$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{Pt Cl}_4 \\ \text{OH} \end{array} \right) \text{Ag}$; indem sich PtCl_4 mit Wasser vereinigt, entsteht

anscheinend eine zweibasische Säure $\left(\text{Pt} \begin{array}{c} \text{Cl}_4 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right) \text{H}_2$, deren Silbersalz bei Zugabe von Silbernitrat ausfällt. Wesentlich verschieden gestalten sich die Verhältnisse, wenn wir nicht mit rein wässrigen Lösungen arbeiten, sondern denselben gleichzeitig ein Alkalichlorid zusetzen.

Es entsteht dann zwischen dem Wasser und dem Alkalichlorid eine Konkurrenz um die Vereinigung mit dem als Säureanhydrid wirkenden Chlorid, und der Endzustand des Systems wird durch analoge Massenwirkungs-Gesetze geregelt, wie die Verteilung zweier Basen auf eine Säure.

Ist das in der wässrigen Lösung vorhandene säurebildende Chlorid dissociiert, so ergibt sich ein zweiter Fall, wesentlich verschieden von dem ersten. Für die meisten dieser dissociierten Chloride sind die positiven Ionen nicht als solche, sondern in hydratisirtem Zustande in der Lösung vorhanden. Da nun diese Chloridhydrate in manchen Fällen die Fähigkeit, Chlorosalze zu bilden, nicht besitzen, und andererseits eine Dissociation des als Säureanhydrid wirkenden Chlorids schon an sich einer Zerlegung des Chlorosalzes gleich kommt, so ist es klar, dass man die Chlorosalze in diesen Fällen nur unter solchen Bedingungen darstellen kann, unter denen einerseits die Hydratbildung, andererseits die Dissociation verhindert werden.

Viele Chlorosalze müssen deshalb auf trockenem Wege dargestellt werden, andere in alkoholischen oder anderen organischen Lösungen. Manche werden dadurch zugänglich, dass ihre Schwerlöslichkeit die Isolierung gestattet. In den meisten Fällen ermöglicht man ihre Bildung dadurch, dass man durch Sättigen der Lösungen mit Chlorwasserstoff oder durch Arbeiten in konz. Salzsäurelösungen, die in so vieler Hinsicht schädlichen Wirkungen des Wassers zurückdrängt. Die Salzsäure vermindert die Dissociation,

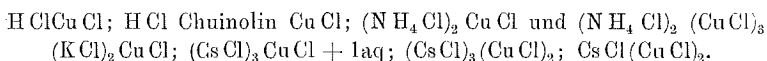
dehydratisiert viele Chloride und vermindert sehr oft die Löslichkeit der Chlorosalze.

Die Beständigkeit der Chlorosalze variiert in weiten Grenzen, doch kann man sich darüber noch kein klares Bild entwerfen, weil die Untersuchungen zu wenig zahlreich sind.

Um eine Uebersicht über die Klassen der heute bekannten Chlorosalze der Alkalien zu ermöglichen, mögen zunächst in folgender Zusammenstellung die Elemente, die als Säureanhydride wirkende Chloride bilden, nach ihrer Wertigkeit geordnet werden.

1. Einwertige Elemente: Cu, Ag, Au.
2. Zweiwertige Elemente: Pt, Pd, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Sn, Mg, Zu, Cd, Pb, Hg, Mo.
3. Dreiwertige Elemente: Au, Tl, Al, In, Mn, Cr, Fe, Ir, Rh, Os, Ru, Sb, Bi, As.
4. Vierwertige Elemente: Pb, Sn, Pt, Pd, Ir, Os, Ru, Te.

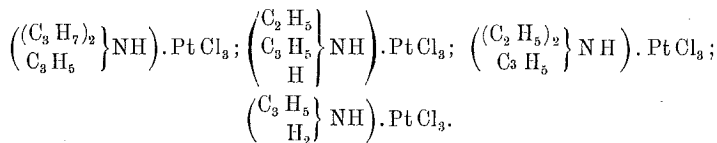
Von den einwertigen Elementen bildet das Kupfer die best untersuchten Chlorosalze. Beschrieben sind die folgenden:



Vom Silber ist ein Chlorosalz genau bekannt, während über ein solches von Gold nur eine kurze Angabe von Berzelius vorliegt.

Diese beiden Salze sind $(\text{CsCl})_2\text{AgCl}$ und KClAuCl .

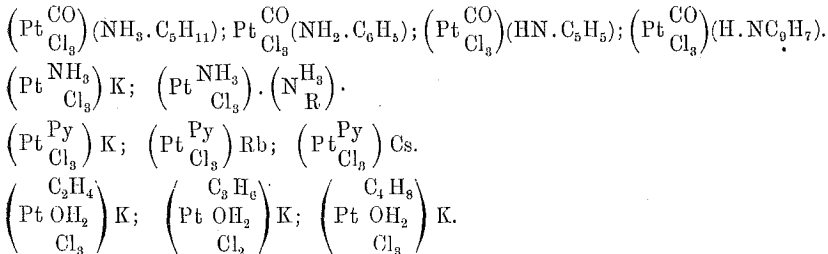
Die Chloride zweiwertiger Elemente wirken sehr oft als Säureanhydride von Chlorosäuren und die Zahl der bekannten Chlorosalze ist deshalb eine sehr grosse. Geradezu typisch für diese Klasse verhält sich das Platinchlorür. Es leiten sich von demselben zwei Chlorosäuren ab, je nachdem es sich mit einem Molekül oder mit zwei Molekülen Salzsäure vereinigt. In freiem Zustand ist nur die Verbindung mit 1 HCl bekannt. $(\text{PtCl}_3)\text{H} + 1\text{aq}$ Von der zweiten Verbindung $(\text{PtCl}_4)\text{H}_2$ kennt man jedoch sehr viele Salze. Die Salze der Säure $\text{H}(\text{PtCl}_3)$ sind von C. Liebermann und C. Paal¹⁾ entdeckt worden:



¹⁾ Ber. 16. 529.

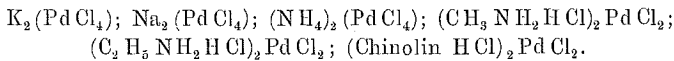
Diese Verbindungen bilden sich aus den entsprechenden Chloroplatinaten, wenn letztere mit Wasser gekocht werden, wobei ein Molekül der Allylbasen die Reduktion des Platinchlorids zu Platinchlorür bewirkt.

Sehr nahe verwandt mit diesen einfachsten Chlorosalzen des zweiwertigen Platins ist eine Reihe interessanter Verbindungen, die mit dem Platin noch andere Moleküle verbunden enthalten:

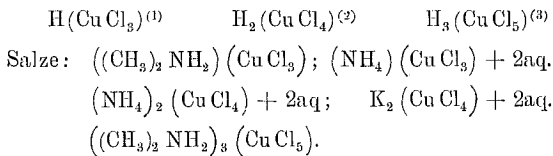


Viel bekannter als diese Chlorosalze sind diejenigen der Säure $(\text{PtCl}_4)_2\text{H}_2$, die man als normale Salze bezeichnen kann, wie z. B. $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$; $\text{Na}_2(\text{PtCl}_4) + 4\text{aq}$; $\text{Li}_2(\text{PtCl}_4) + 6\text{aq}$; Cs_2PtCl_4 ; Rb_2PtCl_4 ; $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$.

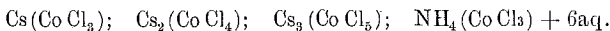
Vom Palladium scheinen nur normale Salze bekannt zu sein; folgende Beispiele mögen genügen:



Vom Kupfer sind drei Chlorosäuren und dementsprechend drei Chlorosalzreihen bekannt:



Analoge Salze bildet Kobaltchlorid mit Cäsiumchlorid:

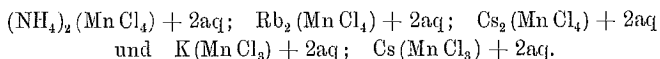


Während die Chloronickel- und Chloroeisensalze nur je nach einer Typenformel zusammengesetzt sind:

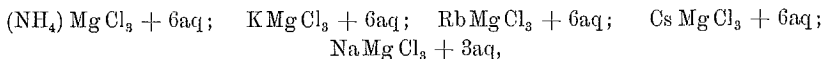


entsprechen die Chloromangansalze zwei verschiedenen Typen:

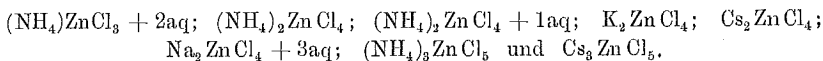
⁽¹⁾ Engel, Compt. rend. 106. 273. ⁽²⁾ Sabatier, Compt. rend. 106. 1724; 107. 40. ⁽³⁾ G. Neumann. Monatshefte 15. 489.



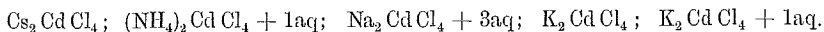
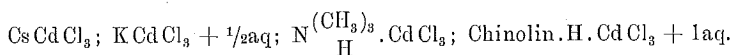
Vom Magnesiumchlorid sind folgende Chlorosalze beschrieben:



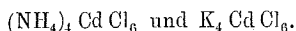
und das dem Magnesium nahe verwandte Zink giebt Chlorosalze dreier verschiedener Typen:



Interessant gestalten sich die Verhältnisse beim Cadmium:

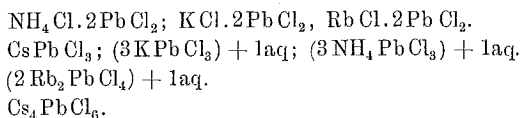


Chlorosalze mit dem Säureradikal (CdCl_5) sind bis jetzt nicht bekannt, doch ist ihre Auffindung sehr wahrscheinlich, weil man schon entsprechende Bromo- und Jodosalze kennt. Dagegen sind die Chlorosalze des nächst höheren Typus aufgefunden worden:

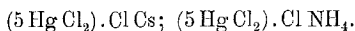


Die bis jetzt erwähnten Chlorosalze können in einfachster Weise auf die monomolekularen Chloride der erwähnten zweiwertigen Elemente zurückgeführt werden. Es schliesst sich nun eine Reihe von Chloriden an, die die Tendenz zeigen auch in polymerem Zustande als Säureanhydride zu wirken.

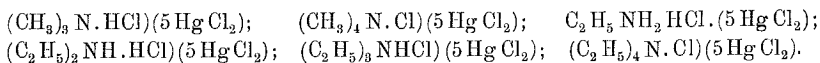
Chlorosalze des Blei's:



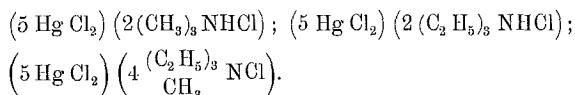
Das Quecksilberchlorid zeigt noch vielfältigere Verbindungsverhältnisse:



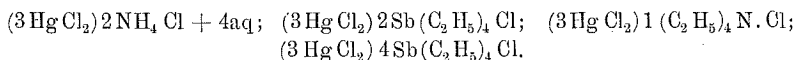
Dass diese eigentümliche Zusammensetzung nicht eine zufällige ist, zeigt sich durch die grosse Anzahl der diesen beiden anorganischen Verbindungen entsprechenden organischen Salze:



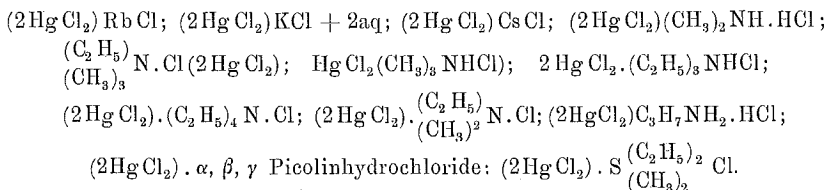
Dieses polymere Chlorid (5HgCl_2) scheint sich auch nach anderen Verhältnissen mit basisch wirkenden Chloriden zu vereinigen:



Von Chlorosalzen, die auf trimolekulares Quecksilberchlorid zurückgeführt werden können, sind folgende zu verzeichnen:



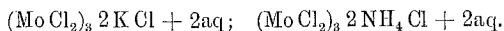
Sehr zahlreich sind die Chlorosalze, deren einfachste Formeln sich von einem bimolekularen Quecksilberchlorid ableiten:



Vom monomolekularen Quecksilberchlorid können folgende drei Chlorosalzreihen abgeleitet werden:

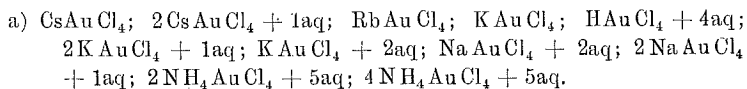
1. $\text{Cs Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$; $\text{Na Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2 + 1\frac{1}{2} \text{ aq}$; $\text{KCl} \cdot \text{Hg Cl}_2 + 1 \text{ aq}$; $\text{NH}_4 \text{ Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$;
 $\text{NH}_4 \text{ Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{ aq}$; $\text{Rb Cl} \cdot \text{Hg Cl}_2$.
2. $(\text{Na Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2$; $(\text{Cs Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2$; $(\text{Rb Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2$; $(\text{Rb Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2 + 2 \text{ aq}$;
 $(\text{NH}_4 \text{ Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2 + 1 \text{ aq}$; $(\text{K Cl})_2 \text{ Hg Cl}_2 + 1 \text{ aq}$.
3. $(\text{Cs Cl})_3 \text{ Hg Cl}_2$.

Während wir im Quecksilberchlorid eine Verbindung haben, welche sowohl in monomolekularem, als auch in polymerem Zustande als Säureanhydrid wirkt, wirkt das Molybdänchlorid nur als Polymeres:



Nachdem wir im Vorhergehenden die Chlorosalze der zweiwertigen Chloride eingehend besprochen haben, wird es genügen, die Chlorosalze der drei- und vierwertigen Chloride im Folgenden tabellarisch zusammenzustellen.

1. Chlorosalze, die sich von monomolekularen dreiwertigen Chloriden ableiten lassen.



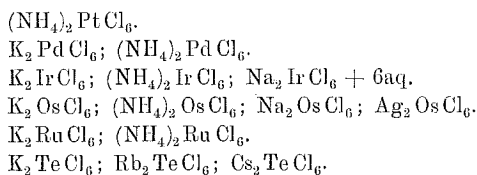
- TiCl_4 .
 KAlCl_4 ; NaAlCl_4 .
 $\text{CsFeCl}_4 + 1/2 \text{ aq.}$
 RbSbCl_4 ; Chinolin H. SbCl_4 .
 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{BiCl}_4$; $\text{RbBiCl}_4 + 1 \text{ aq.}$; NH_4BiCl_4 ; $\text{KBiCl}_4 + 1 \text{ aq.}$
 b) Cs_2TiCl_5 ; $\text{Cs}_2\text{TiCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Rb}_2\text{TiCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{K}_2\text{TiCl}_5 + 3 \text{ aq.}$
 $\text{K}_2\text{AlCl}_5 + 1 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{InCl}_5 + 1 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{MnCl}_5$; K_2MnCl_5 .
 $\text{K}_2\text{CrCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Rb}_2\text{CrCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_2\text{CrCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 + 1 \text{ aq.}$
 $\text{Cs}_2\text{CrCl}_5 + 4 \text{ aq.}$
 $\text{K}_2\text{FeCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Cs}_2\text{FeCl}_5 + 1 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 + 1 \text{ aq.}$; $\text{K}_2\text{RhCl}_5 + 1 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_5 + 1 1/2 \text{ aq.}$
 K_2RuCl_5 ; $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$.
 $\text{K}_2\text{BiCl}_5 + 2 \text{ aq.}$; $\text{Na}_2\text{BiCl}_5 + 3 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_2\text{BiCl}_5$.
 c) $\text{Cs}_3\text{TiCl}_6 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Rb}_3\text{TiCl}_6 + 1 \text{ aq.}$; $\text{Na}_3\text{TiCl}_6 + 12 \text{ aq.}$; $\text{Li}_3\text{TiCl}_6 + 8 \text{ aq.}$
 $\text{K}_3\text{TiCl}_6 + 2 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6 + 2 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_3\text{TiCl}_6$; Ti_3TiCl_6 .
 $\text{K}_3\text{InCl}_6 + 1 1/2 \text{ aq.}$
 Ti_3CrCl_6 .
 Ti_3FeCl_6 ; $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6 + 1 \text{ aq.}$
 $\text{K}_3\text{IrCl}_6 + 3 \text{ aq.}$; $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 + 12 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 + 1 1/2 \text{ aq.}$; Ag_3IrCl_6 .
 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 3 \text{ aq.}$; $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 1 1/2 \text{ aq.}$; $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 9 \text{ aq.}$
 $\text{K}_3\text{OsCl}_6 + 6 \text{ aq.}$
 Cs_3BiCl_6 ; $(\text{NH}_4)_3\text{BiCl}_6$; Rb_3BiCl_6 ; $(\text{ChinolinH})_3\text{BiCl}_6$.

2. Chlorosalze, die sich von polymeren, dreiwertigen Chloriden ableiten.

- $\text{K}(\text{Au}_2\text{Cl}_7)$; $\text{Rb}(\text{Sb}_2\text{Cl}_7) + 1 \text{ aq.}$
 $\text{Cs}_3(\text{Ti}_2\text{Cl}_6)$; $\text{K}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_6 + 1 1/2 \text{ aq.}$; $\text{Rb}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_6$; $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_6$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_6$;
 $(\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_3\text{Bi}_2\text{Cl}_6$.
 $\text{Cs}_3\text{As}_2\text{Cl}_6$; $\text{Rb}_3\text{As}_2\text{Cl}_6$.
 $\text{Rb}_{23}\text{Sb}_{10}\text{Cl}_{53}$; $\text{Rb}_{23}\text{Bi}_{10}\text{Cl}_{53}$.

3. Chlorosalze, die sich von vierwertigen Chloriden ableiten.

- a) HPtCl_5 ; Paranitrilanilin H. PtCl_5 ; $\text{KPt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_5}$; $\text{RbPt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_5}$; $\text{CsPt}_{\text{Py}}^{\text{Cl}_5}$.
 b) $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$; K_2PbCl_6 ; Cs_2PbCl_6 .
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{SnCl}_6$; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}\text{SnCl}_6$; $(\text{DimethylanilinH})_2\text{SnCl}_6$;
 $(\text{AnilinH})_2\text{SnCl}_6$; $\text{H}_2\text{SnCl}_6 + 6 \text{ aq.}$
 $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$; $\text{K}_2\text{SnCl}_4 + 1 \text{ aq.}$; K_2SnCl_6 ; $\text{Na}_2\text{SnCl}_6 + 6 \text{ aq.}$
 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{ aq.}$; K_2PtCl_6 ; $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{ aq.}$; $\text{Li}_2\text{PtCl}_6 + 6 \text{ aq.}$;
 Rb_2PtCl_6 ; Cs_2PtCl_6 .



Ueberblicken wir die grosse Zahl der hier angeführten Chlorosalze (soweit Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, Ammonium-, Natrium- und Lithiumsalze in Betracht kommen, ist die Zusammenstellung möglichst vollständig), die durch eine eingehende Berücksichtigung der entsprechenden Salze organischer Basen noch vervielfältigt werden könnte, so ergeben sich verschiedene Gesichtspunkte.

Zunächst zeigt es sich, dass die als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride sich in ihrem Verhalten vollständig den Anhydriden der Sauerstoffsäuren anschliessen. Einige derselben treten stets oder bevorzugt als einfache Moleküle (monomolekular) in Reaktion, so z. B. Kupferchlorid, Manganchlorid, Platinchlorür, Iridiumtetrachlorid u. s. w.; andere zeigen die Tendenz als polymere Säureanhydride zu wirken, etwa vergleichbar mit dem Chromtrioxyd, dem Wolframtrioxyd u. s. w., so z. B. das Bleichlorid, das Goldchlorid, das Antimonchlorid; beim Quecksilberchlorid findet sich diese Tendenz in Analogie mit dem Molybdäntrioxyd und dem Wolframtrioxyd sehr stark ausgeprägt, und das Molybdänchlorür giebt überhaupt keine Chlorosalze, die sich vom monomolekularen ableiten lassen.

Auch bei dreiwertigen Elementen tritt die Tendenz der Chloride, in polymerem Zustand in Reaktion zu treten, zum Teil zu Tage. Während dieselbe beim Thallium noch wenig ausgeprägt ist, zeichnen sich Antimon, Arsen und Wismuth dadurch aus.

Bei den Chloriden vierwertiger Elemente sind bis jetzt keine Thatsachen bekannt, welche sicher darauf schliessen lassen, dass auch sie in polymerem Zustand als Säureanhydride wirken können.

Ein zweiter Gesichtspunkt, der sich aus der gegebenen Zusammenstellung in überzeugender Weise ergibt, ist der folgende:

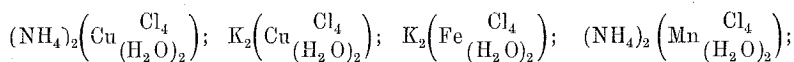
Wie bekannt, leiten sich von demselben Sauerstoffsäureanhydrid oft verschiedene Hydrate, Säuren ab. An Phosphorsäureanhydrid können sich je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Moleküle Wasser anlagern, unter Bildung ganz bestimmter Säuren.

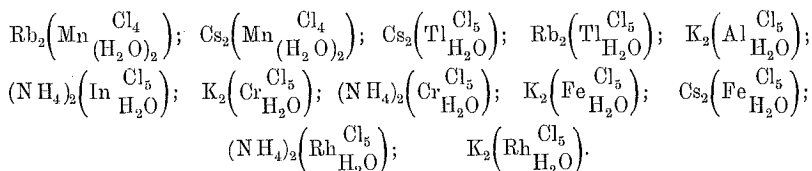
Dieses Verhalten finden wir bei den Chlorverbindungen allgemein in ausgeprägtem Masse wieder. Es kann z. B. Chlorcadmium entweder 1, 2 oder 4 Moleküle eines Alkalichlorids anlagern; Zinkchlorid 1, 2 oder 3, Platinchlorid 1 oder 2, und alle anderen als Chlorosäureanhydride wirkenden Chloride verhalten sich analog. Es entsprechen also verschiedene Chlorosäuren demselben Anhydrid, genau wie bei den Sauerstoffsäuren. Es fällt aber sofort auf, dass bei sämtlichen Chloriden die Grenze der Säure- respektive Salz- bildung dann erreicht wird, wenn die Zahl der Chloratome im Säureradikal gleich sechs geworden ist. Dies geht aus der Zusammensetzung der von den zweiwertigen Elementen: Cadmium und Blei, von den dreiwertigen Elementen: Thallium, Chrom, Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und von allen vierwertigen Elementen sich ableitenden Chlorosalze klar hervor.

Die Zahl sechs erscheint somit als ein Grenzwert, dessen Bedeutung nach meinen früheren Entwicklungen darin zu suchen ist, dass nicht mehr Chloratome in den Sphären, welche die in Betracht kommenden Atome umgeben, Platz haben.

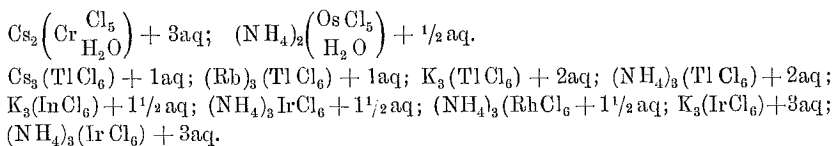
Wenden wir uns nun zur Betrachtung des Wassergehaltes der Chlorosalze. Vorausgeschickt werde, dass ein vergleichendes Studium die Thatsache sicher gestellt hat, dass in den Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium nur ausnahmsweise, wenn überhaupt, Hydratwasser durch die Metallradikale direkt gebunden wird, während sich Natrium und Lithium in dieser Hinsicht abweichend verhalten. Die sich hieraus ergebende naturgemässe Folgerung ist die, dass in wasserhaltigen Salzen von Kalium, Rubidium, Cäsium und Ammonium die Wassermoleküle ausschliesslich durch den als Säurerest wirkenden Atomkomplex gebunden werden müssen. Erinnerung man sich nun der früher von mir entwickelten Beziehungen zwischen sogenannten Doppelsalzen (hier speciell Chlorosalzen) und Hydraten, so wäre zu erwarten, dass die Summe der in solchen Chlorosalzen enthaltenen Wassermoleküle und Chloratome die Zahl sechs nicht überschreiten sollte.

Es ist nicht daran zu zweifeln, dass diese Sechszahl in vielen Verbindungen in den Vordergrund tritt, wie folgende Beispiele zeigen:



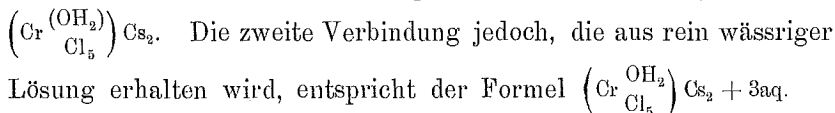


Andererseits kann aber auch die Thatsache nicht angezweifelt werden, dass eine ganze Reihe gut untersuchter Chlorosalze dieser Forderung nicht entspricht, was aus folgenden Beispielen hervorgeht:



Es wirft sich deshalb die Frage auf, durch was diese Abweichungen bedingt werden. Obwohl es mir verfrüht erscheint, diese Frage endgültig beantworten zu wollen, so lassen mir doch bestimmte Beispiele folgende Erklärung wahrscheinlich erscheinen.

H. L. Wells und B. B. Boltwood¹⁾ haben zwei Verbindungen von Chromchlorid mit Cäsiumchlorid beschrieben, wovon die eine $2\text{CsCl}, \text{CrCl}_3 + 1\text{aq}$ sich in einfacher Weise in die normale Reihe der Chlorosalze einreicht, wie folgende Schreibweise zeigt:



Zur näheren Charakteristik der beiden Chlorosalze mögen noch folgende Angaben dienen. Das erste Salz $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_5 \end{array}\right)\text{Cs}_2$ ist violett und wird durch Sättigen der warmen Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäuregas gewonnen. Es löst sich in Wasser langsam, unter Bildung einer grünen Lösung, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure nur das zweite, grün gefärbte Salz ausscheidet. Durch Erhitzen auf 160° verliert das violette Salz das Wassermolekül nicht. Das zweite, grüne Salz $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{O} \\ \text{Cl}_5 \end{array}\right)\text{Cs}_2 + 3\text{aq}$ entsteht auch durch Sättigen der kalten Lösung von Chromchlorid und Cäsiumchlorid mit Salzsäure; beim Erwärmen auf 110° verliert

¹⁾ Zeitschrift f. anorg. Chemie X. 181.

es drei Moleküle Wasser und geht in das violette Salz über. In den kalten grünen Lösungen der beiden Cäsiumsalze, die identisch sind, wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt.

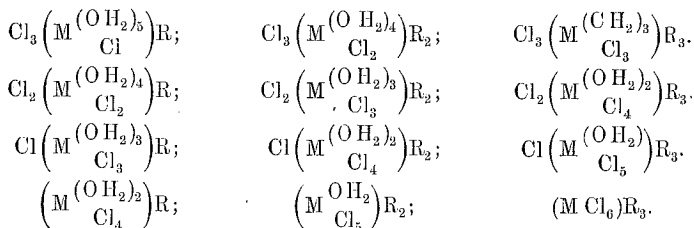
Aus diesen Thatsachen lässt sich, auf Grund früherer von Miolati und mir ausgeführter Untersuchungen, folgendes ableiten: Der Farbenwechsel beim Auflösen des violetten Salzes beweist eine Hydratation des Chromchlorids, welches in dem ursprünglichen Salze die dem freien Chromchlorid zukommende Farbe zeigt; somit

als CrCl_3 vorhanden ist, entsprechend der Formel $\left(\begin{array}{c} \text{Cl}_3 \\ \text{Cr OH}_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right) \text{Cs}_3$.

Das Entweichen dreier Wassermoleküle aus dem grünen Chlorosalz bei 110° , während das vierte Wassermolekül selbst bei 160° nicht ausgetrieben wird, deutet darauf hin, dass dem letzteren eine specielle Funktion zukommt. In der grünen Auflösung wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt, wodurch bewiesen wird, dass in derselben noch Chloratome in direkter Bindung mit dem Chrom stehen.

Alle diese Verhältnisse finden eine einfache Erklärung, wenn wir das grüne Chlorosalz als Derivat eines hydratisierten Chromchlorids auffassen.

Denken wir uns das normale Hydrat $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ und die Hydrate $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_5 \\ \text{Cl} \end{array} \right) \text{Cl}_2$, $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_4 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right) \text{Cl}$ und $\left(\text{Cr} \begin{array}{c} (\text{H}_2\text{O})_3 \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right)$, so können wir in denselben einen Teil des Wassers durch Alkalichloridmoleküle vertreten, entsprechend den Beziehungen zwischen Hydraten und Chlorosalzen, wodurch sich folgende Verbindungsreihen ableiten lassen (M bedeute irgend ein dreiwertiges Metall):



Das grüne Cäsiumsalz entspricht somit dem zweiten Glied der ersten Reihe; es kommt ihm, im festen Zustand, die Formel

$\text{Cl}_3\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cs}_2$ zu. Es ist klar, dass es in wässriger Lösung sofort gespalten wird in $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ und 2 Moleküle Chlorcäsium; da sich aber in dem entstehenden Chromchlorid $\left(\text{Cr} \begin{smallmatrix} (\text{OH}_2)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}\right) \text{Cl}$ nur ein Chlor in der zweiten Sphäre befindet, so wird nur dieses von den dreien durch Silbernitrat ausgefällt, in Uebereinstimmung mit den Thatsachen.

Der Typenformel 3 der ersten Reihe entsprechen die Salze $(\text{IrCl}_6)\text{K}_3 + 3\text{aq}$, $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 + 3\text{aq}$ und $(\text{IrCl}_6)(\text{NH}_4)_3 + 3\text{aq}$; der Typenformel 3 der zweiten Reihe die Salze $(\text{NH}_4)_3\text{TlCl}_6 + 2\text{aq}$ und $\text{K}_3\text{TlCl}_6 + 2\text{aq}$ und der Typenformel 3 der dritten Reihe die Verbindungen $\text{Cs}_3(\text{TlCl}_6) + 1\text{aq}$; $\text{Rb}_3\text{TlCl}_6 + 1\text{aq}$ und $\text{Rb}_3\text{FeCl}_6 + 1\text{aq}$. Die bis jetzt beschriebenen und oben erwähnten Salze mit $1\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser müssen noch eingehender untersucht werden.

Hiermit mögen diese Betrachtungen über die Chlorosalze einen vorläufigen Abschluss finden.

Ein endgültiges Urteil über die mannigfaltigen Variationen, welche die Konstitutionsformeln der Chlorosalze bieten können, wird erst auf Grund eines eingehenden, vergleichenden Studiums, welches die Bromo-, Jodo-, Fluoro- und Cyanosalze vollständig berücksichtigen muss, gewonnen werden können.

Chemisches Universitätslaboratorium, Zürich.

Januar 1893.