

o-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester,
 $C_6H_4(COOCH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

Er wurde dargestellt durch Kochen von Thiosalicylsäure-methylester, der berechneten Menge 2-n. Kalilauge und einem geringen Überschuß von *o*-Nitrobenzylchlorid in methylalkoholischer Lösung. Ausbeute 95 %.

Die schwach gelblichen, feinen Nadeln sind schwer löslich in Methylalkohol. Schmp. 122.5° (korr.).

0.1244 g Sbst.: 0.0947 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}O_4NS$. Ber. S 10.58. Gef. S 10.46.

m-Nitrobenzyl-thiosalicylsäure-methylester,
 $C_6H_4(COOCH_3).S.CH_2.C_6H_4.NO_2$.

Der Ätherester wurde erhalten, als 3.36 g Thiosalicylsäure-methylester mit 3.6 g *m*-Nitrobenzylchlorid, 11.2 ccm 2-n. Kalilauge und 120 ccm Methylalkohol kurze Zeit gekocht wurden. Ausbeute 5.27 g statt 6.06 g theoretisch.

Aus Essigäther-Methylalkohol umkrystallisiert, bildet er prächtige, glänzende, schwach gelbliche, rhomboedrische Tafeln, die in Methylalkohol schwer löslich sind. Schmp. 88—89° (korr.). Mit heißem, alkoholischem Alkali gibt er nur eine ganz schwache Rosafärbung.

0.2274 g Sbst.: 0.1721 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{13}O_4NS$. Ber. S 10.58. Gef. S 10.40.

**408. Fritz Ephraïm: Über die Natur der Nebenvalenzen. V.¹⁾:
 Der Einfluß des Anions auf die Beständigkeit komplexer
 Kationen.**

(Eingegangen am 18. September 1913).

In den vorhergehenden Mitteilungen habe ich u. a. die Dissoziations-Temperaturen von Ammoniak-Verbindungen vom Typus des $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ bestimmt und aus der Höhe dieser Temperaturen auf die Haftfestigkeit des Ammoniaks geschlossen. Ich habe dabei systematisch das Zentral-Metallatom variiert und dessen Einfluß auf die Beständigkeit des Komplexes geprüft.

Im Folgenden ist eine ebensolche systematische Variation nunmehr für den Säurerest durchgeführt, um zu untersuchen, welche Bedeutung die Natur des Anions für die innere Festigkeit des kom-

¹⁾ Vierte Mitteilung: Ph. Ch. 83, 196 [1913].

plexen Kations besitzt. Obgleich man nämlich in einer Verbindung wie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ das Ammoniak, der Schreibweise nach, der Wirkungssphäre des Kations einzuverleiben gewohnt ist, darf doch nicht übersehen werden, daß auch das Anion einen sehr bedeutenden Einfluß auf die Bindungsfestigkeit ausübt, denn man kann das Anion Cl^- nicht durch jedes beliebige andre, z. B. nicht durch CO_3^{--} , ersetzen, ohne daß auch der Ammoniakgehalt der Verbindung geändert wird. Die Existenzfähigkeit des Kations $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$, oder wenigstens die Isolierbarkeit von Verbindungen, welche dieses Kation enthalten, ist sehr wesentlich auch von der Art des Anions abhängig, mit anderen Worten: die Wirkung des Anions erstreckt sich auch auf die innerhalb des Kations liegenden Valenzkräfte.

Um ein zahlenmäßiges Material für die Einwirkung des Anions auf die Haftfestigkeit von Ammoniakmolekülen im Kation, sowie auf das Existenzgebiet der Kationen überhaupt, zu erhalten, habe ich die Temperaturen bestimmt, bei denen Nickel-amminsalze verschiedener Säuren ihr Ammoniak verlieren. Nickel-Verbindungen wurden gewählt, weil die früheren Untersuchungen bei ihnen die günstigsten experimentellen Verhältnisse voraussehen ließen. Eine Zusammenstellung der Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Nickelamine findet sich am Schlusse der Arbeit.

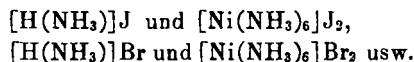
Als Resultat der Untersuchung ergab sich, daß im großen und ganzen die Nickelsalze starker Säuren das Ammoniak fester zu binden vermögen, als diejenigen schwacher Säuren. Ein annähernder Parallelismus zwischen der Säurestärke und der Avidität zu Ammoniak ist unverkennbar und ist in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Abegg und Bodländer über die Natur solcher komplexen Verbindungen. Aber vollständig ist dieser Parallelismus nicht. Immerhin ist es bemerkenswert, daß er überhaupt vorhanden ist, denn wie ich früher zeigte, ist die Haftfestigkeit des Ammoniaks im Kation von der Stellung des Zentralmetalls in der Spannungsreihe nicht in erkennbarer Weise abhängig, wenigstens bei den neun Metallen, die mir als Vergleichsmaterial dienten.

Eine andre, zwar nicht überraschende, aber doch erwähnenswerte Beobachtung besteht darin, daß die Reihenfolge der Zersetzbarkeit der Nickelhexamine annähernd parallel verläuft der Dissoziationsreihenfolge der Ammoniumsalze. Wenn z. B. Nickelhexabromid bei höherer Temperatur Ammoniak abspaltet als das Chlorid, so zerfällt auch Ammoniumbromid bei höherer Temperatur als Ammoniumchlorid. In der folgenden Tabelle ist ein Vergleich zwischen den Zerfallstemperaturen der Nickelamminsalze und der Ammoniumsalze gegeben:

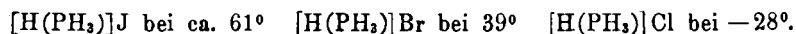
Nickelverbindung	Zerfallstemperatur bei 760 mm	Ammonium- verbindung	Zerfallstemperatur
NiJ ₂ , 6 NH ₃	235°	NH ₄ J	400° bei 760 mm
NiBr ₂ , 6 NH ₃	209°	NH ₄ Br	388° » 721 »
Ni(NO ₃) ₂ , 6 NH ₃	192.5°	NH ₄ NO ₃	210° » 11 » d.h. > 300° » 760 »
NiCl ₂ , 6 NH ₃	176.5°	NH ₄ Cl	332° » 721 »
NiSO ₄ , 6 NH ₃	143.5°	(NH ₄) ₂ SO ₄	ca. 300° » 760 »
Ni(H ₂ PO ₄) ₂ , 6 NH ₃	95°	(NH ₄) ₂ HPO ₄	240° » 760 »
Ni(CNS) ₂ , 6 NH ₃	34.5°	NH ₄ CNS	165° » 10 »
Sulfit, Carbonat, } Sulfid, Cyanid, Oxalat mit 5 od. 6 NH ₃	bei Zimmer- temperatur nicht mehr erhältlich	entspr. NH ₄ -Ver- bindungen	< 160° » 760 »

Diejenigen Salze, deren Ammoniumverbindungen sich anders als durch bloße Ammoniakabspaltung zersetzen, sind hier nicht aufgeführt. Der Parallelismus ist, wenn auch nicht ganz exakt, doch deutlicher, als daß es sich um einen Zufall handeln könnte. Übrigens sind die der Literatur entnommenen Werte für die Zersetzung der Ammoniumsalze z. T. mit Unsicherheit behaftet. — Es ist ferner vorausgesetzt worden, daß die Sublimationstemperaturen der Ammoniumsalze mit ihren Zerfallstemperaturen in Ammoniak und Säure nahezu identisch sind, was für einige Ammoniumsalze experimentell erwiesen ist (bekanntlich nur bei Gegenwart von Feuchtigkeit).

Aus dieser Beobachtungsreihe geht hervor, daß mau die Ammoniumsalze mit Recht den Ammoniakaten konstitutionell an die Seite stellen kann. Es ist einleuchtend, daß die Dissoziationsverhältnisse parallel gehen können bei Verbindungen wie



Auch bei andren vergleichbaren Verbindungsreihen haben wir die gleiche Reihenfolge der Beständigkeit, wie bei den Ammoniakaten und Ammoniumsalzen, z. B. bei den Phosphoniumverbindungen: sie zerfallen mit zunehmender Leichtigkeit vom Jodid zum Chlorid. Atmosphärendruck wird erreicht von



Überall macht sich die Erscheinung bemerkbar, daß die Differenz der Dissoziations Temperatur zwischen Jodid und Bromid geringer ist, als die zwischen Bromid und Jodid.

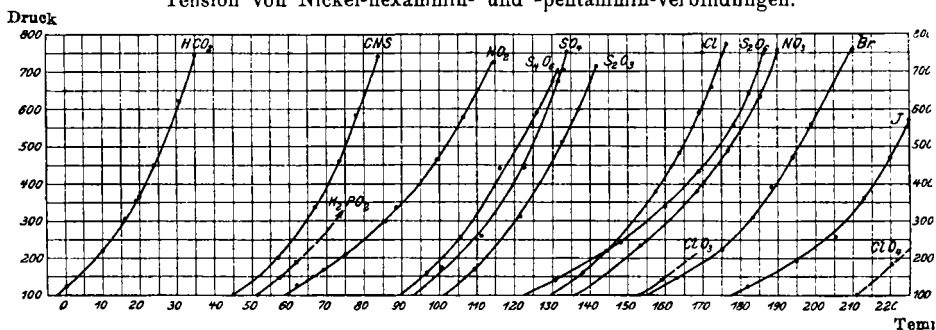
In vielen Fällen erweist sich dagegen die Dissoziationsreihenfolge gerade umgekehrt, wie bei den Ammoniumsalzen; dies tritt, wie ich vorgreifend mitteilen will, dann ein, wenn der Neutralteil mehr zum Anion als zum Kation gehört. Auf diese Tatsache, die zur Erkennung des inneren Baues des Moleküls von Bedeutung werden kann, werde ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen. Schließlich soll

noch erwähnt werden, daß kürzlich Pfeiffer und v. Modelski¹⁾ auf ganz anderem Wege eine der obigen ziemlich ähnliche Reihenfolge der Anionenwirkung festgestellt haben.

Experimentelles.

Die Hexamine von Nickelchlorid, -bromid, -jodid und -sulfat habe ich bereits in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben. Ich beschränke mich daher darauf, in der beigefügten Kurvenzeichnung ihre Ammoniak-Tensionen des Vergleichs halber mit einzufügen. Das Gleiche gilt für das Hexamin-nickelperchlorat, das Salvadori²⁾ untersucht hat.

Tension von Nickel-hexammin- und -pentamin-verbindungen.



Nickel-hexamminnitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Die Existenz der von mehreren Autoren beschriebenen Verbindung $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, die durch Fällen einer ammoniakalischen Nickelnitrat-Lösung mit Alkohol entsteht, ließ vermuten, daß auch die Hexaminverbindung darstellbar wäre, wenn die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen wird. In der Tat erhält man diese Verbindung leicht durch Behandeln von entwässertem Nickelnitrat mit gasförmigem Ammoniak. Sie gleicht in jeder Beziehung den andren Nickelhexamin-Verbindungen und ist verhältnismäßig luftbeständig.

3.33 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ absorbierten 1.80 g NH_3 . Ber. für 6 Mol.: 1.86 g NH_3 .

In früher beschriebener Weise wurde von dieser und den folgenden Verbindungen die Druck-Temperatur-Kurve aufgenommen:

Temp. (korr.):	115	135.5	147.5	159.5	171.5	180°
Druck:	66	124	193	278	412	512 mm.

Zur Kontrolle wurde dann abgekühlt, ein geringer, unabsorbiert gebliebener Gasrest abgesaugt und die Messung nochmals ausgeführt. Die erhaltene Kurve war mit der ersten in bester Übereinstimmung:

¹⁾ H. 81, 329 [1912].

²⁾ G. 40, II, 9 [1910]; 42, I, 458 [1912].

Temp. (korr.):	122.5	140	153.5	168.5	177	185.5	191°
Druck:	90	165	234	379	492	633	757 mm.

In ähnlicher Weise wurden auch von den folgenden Ammoniakaten Kontrollmessungen vorgenommen. Wenn diese nicht zu besonderen Bemerkungen Anlaß geben, so werde ich sie hier nicht besonders anführen.

Nickel-hexamminchlorat, $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Die Verbindung fällt beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine sehr konzentrierte Lösung von Nickelchlorat in großen Mengen aus. Sie bildet schön blau gefärbte, ziemlich glänzende Kryställchen; aus der Mutterlauge sind durch Alkoholzusatz weitere Mengen des Salzes erhältlich.

Die Schwerlöslichkeit der Ammoniakate in Wasser geht in bemerkenswerter Weise mit ihrer Beständigkeit parallel. Je höher die Temperatur ist, bei der eine Nickel-hexammin-Verbindung sich zersetzt, um so größer ist ihre Schwerlöslichkeit. So fallen das Bromid und besonders das Jodid schon aus relativ verdünnten Lösungen aus, Chlorid, Chlorat, Nitrat, Thiosulfat und Dithionat lassen sich noch aus sehr konzentrierter Lösung fällen. Sulfat, Tetrathionat und Nitrit scheiden sich noch auf Zusatz von Alkohol zu der konzentrierten Lösung ab, die zersetzlicheren Verbindungen, wie Acetat und Rhodanid sind aber bei Gegenwart von Wasser überhaupt nicht mehr fällbar. Ein Vergleich mit der Kurventabelle zeigt, wie sehr hier Beständigkeit und Schwerlöslichkeit Hand in Hand gehen. Der Hauptgrund für diese Erscheinung ist wahrscheinlich, daß, wenn bei der Konkurrenz von Ammoniak und Wasser um das Salz das Ammoniak einen beträchtlichen Vorteil erlangt, die Solvatbildung erschwert wird.

Das Nickel-hexamminchlorat verhält sich ähnlich wie das Perchlorat beim Erhitzen: Bei langsamer Temperatursteigerung läßt sich die Tensionskurve eine Zeitlang verfolgen, bei etwa 170° aber tritt anderweitige Zersetzung ein. Während bei tieferen Temperaturen die Gleichgewichte sehr schnell erreicht werden und beim Abkühlen das Ammoniak restlos wieder aufgenommen wird, tritt bei höherer Temperatur kontinuierliche Druckvermehrung ein, die zu keinem Gleichgewicht mehr führt.

Hr. stud. Adolf Jahnsen, der die Verbindung auch dargestellt und die Analyse ausgeführt hat, wird später über ihr Verhalten bei rascher Zersetzung ausführlicher berichten. Aus dem realisierbaren Teil der Kurve läßt sich die Dissoziationstemperatur für Atmosphärendruck zu etwa 205° extrapolieren. Folgende Drucke wurden gemessen:

Temp. (korr.):	126	140.5	159°
Druck:	50	75	140 mm.

0.3103 g Sbst.: 0.0550 g Ni. — 0.1518 g Sbst.: 27.8 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

Ni(ClO₃)₂, 6NH₃. Ber. NH₃ 31.10, Ni 17.98.

Gef. » 30.50, » 17.73.

Nickel-hexammindithionat, NiS₂O₆, 6NH₃.

Die Verbindung wurde bereits von Rammelsberg¹⁾ beschrieben.
Die Tensionsmessung ergab:

Temp. (korr.):	116	130.5	148	160	169	178.5	182.5°,
Druck:	70	142	245	340	430	556	646 mm.

Nickel-pentamminthiosulfat, NiS₂O₃, 5NH₃.

Entgegen einer Angabe von Rammelsberg erhält man einen Niederschlag, wenn man die konzentrierte wäßrige Lösung von Nickelthiosulfat mit Ammoniak sättigt. Der entstehende Körper ist blau und besteht aus Blättchen, die beim Trocknen auf Ton starken Glanz annehmen und mehrere Stunden an der Zimmerluft unverändert bleiben. Er besitzt die Zusammensetzung NiS₂O₃, 5NH₃, H₂O.

0.1929 g Sbst.: 0.0419 g Ni. — 0.1550 g Sbst.: 28.6 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

Ni₂S₂O₃, 5NH₃, H₂O. Ber. NH₃ 31.02, Ni 21.53.

Gef. » 31.36, » 21.72.

Es gelingt, aus dieser Verbindung das Wasser zu entfernen, wenn man sie in einem Strome von trockenem Ammoniakgas erhitzt; das Wasser destilliert sichtbar ab und die anfangs blaue Verbindung nimmt die mehr rotviolette Farbe der Hexammin-nickelsalze an. Aber es ist hierbei nicht etwa ein Ersatz des Wassers durch Ammoniak eingetreten; selbst wenn man nach dem Abkühlen noch längere Zeit mit Ammoniak behandelt, wird ein sechstes Molekül nicht aufgenommen, sondern der Körper behält die Zusammensetzung NiS₂O₃, 5NH₃. Beim Erhitzen im Glühröhrchen wird die Verbindung nicht, wie die andren Nickelammoniakate, zuerst grün, sondern sie färbt sich infolge anderweitiger Zersetzung schwarz.

Die gleiche Verbindung ergibt sich übrigens, wenn man die Mutterlauge des Salzes NiS₂O₃, 5NH₃, H₂O mit Alkohol fällt, das ausfallende blaue Produkt im Ammoniakstrom entwässert und dann 12 Stdn. mit kaltem Ammoniak behandelt.

0.1872 g Sbst.: 37.2 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.1912 g Sbst.: 37.6 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.
— 0.1241 g Sbst. (mit Alkohol gefällt): 23.8 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.4028 g Sbst.: 1.1049 g Ni.

NiS₂O₃, 5NH₃. Ber. NH₃ 33.20, Ni 23.05.

Gef. » 33.75, 33.63, 32.64, » 23.81.

¹⁾ Pogg. Ann. 58, 295 [1843].

Tensionsbestimmung:

Temp. (korr.):	91.5	109.5	121.5	132.5	137	142°
Druck:	80	168	312	510	600	715 mm.

Die Kurve ist mit der des Hexaminsulfats nahezu identisch.

Man kann im Zweifel sein, ob es zulässig ist, diese und die unten noch zu beschreibenden Pentamin-Verbindungen direkt mit den Hexaminen zu vergleichen. Nach den kürzlich¹⁾ mitgeteilten Erfahrungen scheint ein solcher Vergleich ausführbar, denn es hatte sich gezeigt, daß die Pentamine den gleichen Dissoziationsregeln gehorchen, wie die Hexamine, wenn solche nicht erhältlich sind. Es ist aber fraglich, wie weit man diese Erfahrungen verallgemeinern darf.

Nickel-hexamintetrathionat, $\text{NiS}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{NH}_3$.

Eine konzentrierte Lösung von Nickeltetrathionat gibt mit konzentriertem Ammoniak keine Fällung mehr. Auf Zusatz von Alkohol entsteht sofort eine weißliche ölige Trübung, die sich sehr bald in weißlich-violette Nadelchen verwandelt. Die Substanz zersetzt sich, wenn man sie in feuchtem Zustande an der Luft beläßt, wird sehr schnell blau und zerfließt. Saugt man sie aber ab und trocknet sie im Exsiccator, so wird sie recht haltbar. Oberhalb 130° spaltet sie nicht nur Ammoniak ab, sondern zersetzt sich auch anderweitig und wird unter Sulfidbildung schwarz.

0.1270 g Sbst.: 19.6 ccm $\frac{7}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3942 g Sbst.: 0.0604 g Ni.

$\text{NiS}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{NH}_3$. Ber. NH_3 26.49, Ni 15.32.

Gef. » 26.24, » 15.32.

Tensionsbestimmung.

Temp. (korr.):	76	96.5	105.5	116.5	126	130	131.5°
Druck:	60	158	253	440	590	675	699 mm

Diese Werte liegen der Kurve der Sulfat- sowie der Thiosulfat-Verbindung ziemlich nahe. Man könnte annehmen, daß die Druckwerte durch bei der Hitze erfolgte Bildung von Sulfat oder Thiosulfat bedingt seien.

Eine zweite Substanzprobe, bei deren Herstellung peinlich auf Sulfat- und Thiosulfat-Freiheit geachtet wurde, gab Werte, die sich denen des Sulfates noch mehr näherten, z. B. 150 mm bei 99.5°, 189 mm bei 111.5° und 327 mm bei 125.5°. Diese Tatsache ist jedenfalls auffällig. Bei höheren Temperaturen, bei denen also schon teilweise Zersetzung eingetreten war, wurden die Druckwerte ganz unregelmäßig, z. B. nach dem Abpumpen des Ammoniaks aus der letzten Substanz: 140 mm bei 135.5°, 517 mm bei 160° und 570 mm bei 168°.

¹⁾ Ph. Ch. 83, 197 [1913].

Nickel-pentamminnitrit, $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2, 5\text{NH}_3$.

Während die andren Tetrammin-nickel-Verbindungen hellblau gefärbt sind, ist das Tetrammin-nickel-nitrit¹⁾ kirschrot; es zeichnet sich auch dadurch aus, daß seine Bildung aus wäßrigem Nickelnitrit und Ammoniak beträchtliche Zeit erfordert. Man muß daher vermuten, daß ihm eine andre Konstitution zukommt, als den andren Tetrammin-nickel-Verbindungen, vielleicht in der Weise, daß die Nitritogruppen in direkter Bindung mit dem Nickelatom stehen (I), während z. B. im Tetrammin-nickel-sulfat der Sulfatorest das Anion bildet (II). Be-



wiesen ist diese Vermutung vorläufig nicht, daß aber eine Umwandlung aus einer anders gefärbten Verbindung vorliegt, sieht man daraus, daß die Lösung vor Beginn des Auskrystallisierens ihre Farbe wechselt.

Behandelt man die Verbindung mit trockenem Ammoniakgas, so nimmt sie nur ein Molekül Ammoniak auf, geht also in ein Pentammin über:

2.248 g $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2, 4\text{NH}_3$ addierten 0.160 g NH_3 ; ber. für 1 Mol.: 0.175 g NH_3 .

Dieses Pentammin hat, wie auch das des Thiosulfats, eine Farbe, die derjenigen der Hexamine sehr ähnlich ist, vielleicht ist es etwas rötlicher. Es gibt an der Luft äußerst schnell wieder das rote Tetrammin. Bei der Aufnahme der Tensionskurve fiel die relative Langsamkeit der Druckeinstellung auf: während diese sonst in einer Viertelstunde erfolgte, war hier die sechsfache Zeit notwendig. Die Werte zeigen aber gute Konstanz. Als Beispiel seien die von zwei Substanzen verschiedener Herstellung erhaltenen Daten angeführt, die vollkommen auf die gleiche Kurve fallen. Die mit einem * versehenen Zahlen gehören zu der gleichen Substanz:

Temp. korr.:	47.5*	62	69*	75	85.5*	88.5	99.5	106.5*	115°
Druck:	60	125	165	208	295	333	464	575	724 mm

Nickel-hexamminrhodanid, $\text{Ni}(\text{CNS})_2, 6\text{NH}_3$.

Aus wäßriger Lösung erhält man das Rhodanid höchstens mit 4 Mol. Ammoniak; daß aber dies Tetrammin in einer Atmosphäre von gasförmigem Ammoniak noch zwei weitere Moleküle aufzunehmen vermag, ist bereits gezeigt worden²⁾. Man hat hier ein Beispiel für den kürzlich³⁾ von mir erörterten Fall, daß eine Verbindung sich leicht völlig unserer Kenntnis entziehen und ihre Nichtexistenz vortäuschen kann, wenn ihre Löslichkeitsverhältnisse ungünstig liegen. In konzentriert ammoniakalischen Lösungen des Rhodanids,

¹⁾ Vergl. z. B. Soret und Robineau, Bl. [3] 2, 138 [1889].

²⁾ Peters, B. 41, 3178 [1908].

³⁾ Ph. Ch. 81, 540 [1913].

in denen jedenfalls dessen Hexammin vorliegt, läßt sich keine Auskrystallisation erzielen; erst wenn die Lösung durch Stehen an der Luft einen Teil des Ammoniaks abgegeben hat, erfolgt Krystallisation, weil sich nun das schwerer lösliche Tetrammin gebildet hat. Wir würden von der Existenz des Hexamins nichts wissen, wenn wir es nicht auf trockenem Wege darstellen könnten.

Tensionsbestimmung:

Temp.:	45	57	67	73.5	78	84°
Druck:	100	200	335	460	578	740 mm

Nickel-hexamminhypophosphit, $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2, 6\text{NH}_3$.

Aus wäßriger Lösung läßt sich die Verbindung nicht erhalten. Wasserfreies Nickelhypophosphit, dargestellt durch Erhitzen des Hexahydrates bei 100°, ist gelb. Es addiert Ammoniakgas sehr energisch und erhitzt sich dabei bei genügendem Zutritt von Ammoniak so stark, daß anderweitige Zersetzung eintritt und die Masse schwarz wird. Leitet man das Ammoniakgas langsam hinzu, so kann diese Zersetzung vermieden werden, doch entziehen sich dann, entsprechend früheren Beobachtungen¹⁾, kleine Partikeln der Addition und man sieht in dem rötlichvioletten Reaktionsprodukt grüne Teilchen. Daher kommt es, daß z. B. 1.96 g $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ nur 0.88 g anstatt 1.06 g Ammoniak addierten. Es ist aber zweifellos, daß in dem Endprodukt Hexammin vorliegt. Gegen Hitze ist dieser Körper sehr empfindlich, er zersetzt sich schon wenig oberhalb 60° unter Gasentwicklung, Aufschwellen und Schwärzung. Die bei niedriger Temperatur aufgenommenen Tensionswerte genügen aber zur Festlegung der Kurve:

Temp.:	40	51	57.5	62	ca. 95°
Druck:	40	95	146	185	(760 extrapol.)

Nickel-hexamminformiat, $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2, 6\text{NH}_3$.

Nickelformiat liefert bei 115° ein gelbgrünes Krystallpulver, das noch nicht wasserfrei ist. Eine so getrocknete Substanz enthielt 36.60% Nickel, während wasserfreies Formiat 39.48%, solches mit 1 Mol. Wasser aber 35.21% Nickel enthalten sollte. Erhöht man die Temperatur auf 140°, so ist das äußerlich unveränderte Salz fast wasserfrei.

0.3939 g Sbst.: 0.1529 g Ni.

$\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$. Ber. Ni 38.48. Gef. Ni 38.92.

Diese Substanz absorbiert Ammoniakgas und färbt sich dabei zunächst unter Aufnahme von 4 Molekülen rein hellblau. Die weitere

¹⁾ Ph. Ch. 83, 202 [1913].

Addition von 2 Mol. geschieht bei Zimmertemperatur nur langsam, da die Tension des violetten Hexammins bereits eine hohe ist.

Tensionsmessung:

Temp.:	0	10	16	19	20	24	31	35°
Druck:	125	218	306	355	364	450	620	745 mm

Eine bedeutend höhere Tension hat das blaue Tetrammin, das bei einigem Stehen des Hexammins an der Luft entsteht. Von den ermittelten, nicht ganz regelmäßigen Werten gebe ich die folgenden:

Temp.:	60	102.5	118.5	131.5	140°
Druck:	9	60	146	375	775 mm

Nickelacetat mit Ammoniak.

Nickelacetat läßt sich nicht völlig unzersetzt entwässern. So enthielt ein bei 140° getrocknetes Salz, das ein gelbgrünes, staubendes Pulver bildete, 35.82 statt 33.07% Ni.

0.3600 g Sbst.: 0.1292 g Ni.

Bei einem zweiten Versuch verloren 3.0623 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bei 115° 1.0352 g H_2O anstatt 0.8862. Solche Substanz riecht beim Erhitzen etwas nach Essigsäure und ist auch nicht mehr klar in Wasser löslich. Da aber die Zersetzung in mäßigen Grenzen geblieben war, so wurden einige orientierende Versuche über die Ammoniak-Anlagerung gemacht. In einem Falle wurden gerade 5 Mol. Ammoniak addiert:

1.336 g Sbst. addierten 0.632 g NH_3 , ber. für 5 NH_3 : 0.632 g.

In einem andren Falle blieb die addierte Menge etwas unter dem für 5 Mol. berechneten Wert:

1.891 g Sbst. addierten 0.850 g, ber. für 5 Mol. 0.908 g.

Ich glaube aber nicht, daß hier wirklich ein Pentammin entstanden ist, sondern man hat es hier wohl mit einem Tetrammin zu tun, das mechanisch größere Ammoniakmengen aufgenommen hat. Denn die äußeren Erscheinungen der Addition waren andre als bei den früher besprochenen Substanzen. Bei der Ammoniakaufnahme und der dabei erfolgenden starken Erwärmung backte das Salz sehr stark zusammen und lieferte ein Produkt, das viel stärker blau gefärbt war als die oben beschriebenen Salze. Es ist auch sehr hygroskopisch, was bei den andren Verbindungen nie beobachtet wurde und was wohl auf seinen Gehalt an freiem Ammoniak zurückzuführen ist. Beim Erhitzen sintert das Salz, löst sich also wohl teilweise im Ammoniak (vergl. meine später folgende Mitteilung) oder in den geringen anwesenden Wassermengen. Das entwichene Ammoniakgas wird dann nur sehr schwer wieder aufgenommen. Der Ammoniakdruck ist auch erheblich niedriger als bei der Verbindung $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Die Tensionsbestimmungen lieferten aber recht konstante Werte, die sich bei teilweisem Absaugen des Ammoniaks sukzessive erniedrigten.

Temp.:	20	31	43	53.5	63	66.5	73.5	77	79.5	80	84°
Druck:	20	60	125	186	265	325	440	522	610	637	780 mm

Die Dissoziationswärmen.

Die folgende Tabelle läßt die Reihenfolge ersehen, in der die Säurereste die Haftfestigkeit des Ammoniaks am Kation begünstigen. Das Acetat, das nur ein Tetrammin bildet, müßte bei einer Anordnung nach der Affinitätsgröße natürlich am Schluß der Tabelle stehen.

Aus der Nernstschen Näherungsformel ergeben sich die folgenden Dissoziationswärmen (Q) für die beschriebenen Verbindungen beim Ammoniakdruck von einer Atmosphäre. Die Werte für Perchlorat, Chlorat und Hypophosphit sind extrapoliert, da sich die Kurven nicht bis Atmosphärendruck verfolgen lassen.

Verbindung	Absol. Temp. der Dissoziation	Bildungs- wärme Q
Ni(ClO ₄) ₂ , 6NH ₃ . . .	518°	19.1 Kal.
NiJ ₂ , 6NH ₃	508.5°	18.9 »
NiBr ₂ , 6NH ₃	482°	17.7 »
Ni(ClO ₃) ₂ , 6NH ₃ . . .	478°	17.5 »
Ni(NO ₃) ₂ , 6NH ₃	465.5°	17.0 »
Ni(S ₂ O ₆) ₂ , 6NH ₃ . . .	459.5°	16.8 »
NiCl ₂ , 6NH ₃	449.5°	16.3 »
Ni(HCO ₃) ₂ , 4NH ₃ . . .	418°	15.1 »
NiSO ₄ , 6NH ₃	416.5°	15.1 »
NiS ₂ O ₃ , 5NH ₃	415.5°	15.0 »
NiS ₄ O ₆ , 6NH ₃	406.5°	14.7 »
Ni(NO ₂) ₂ , 5NH ₃	389.5°	13.8 »
Ni(H ₂ PO ₃) ₂ , 6NH ₃ . . .	368°	13.3 »
Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ , 4(?)NH ₃	356.5°	12.7 »
Ni(HCO ₂) ₂ , 6NH ₃ . . .	308.5°	10.8 »
Ni(CNS) ₂ , 6NH ₃	307.5°	10.8 »

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

409. Kurt Heß: Zur Synthese des Hygrins. I.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. September 1913.)

Obgleich die Cocaine, Hauptalkaloide der Tropinreihe verschiedener Copapflanzen und gewisser Solanaceen, durch Analyse und Synthese eine wohldefinierte Körperklasse geworden sind, erfreuten sich bisher die Hygrine, Schwester-Alkaloide der erstgenannten Gruppe, noch nicht der gleichen erfolgreichen Arbeit, die restlos die Frage nach ihrer Konstitution beantworten konnte. Von diesen Nebenalkaloiden des Cocains der Cusco- und Truxilloblätter ist das bis-