

477. Fritz Ephraim und Richard Linn: Über die Natur der Nebenvalenzen. VI. Der Einfluß des Neutralteils auf die Beständigkeit von Komplexen.

(Eingegangen am 30. Oktober 1913.)

II

Eine Verbindung vom Typus $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ gibt beim Erhitzen Ammoniak ab; der hierbei entstehende Rückstand vermag sich beim Erkalten wieder mit Ammoniak zu vereinigen. Diese reversible Reaktion wurde in früheren Mitteilungen studiert, und es wurden folgende beiden Fragen zu beantworten gesucht:

1. Wie verschiebt sich die Dissoziations-Temperatur und somit die Affinität¹⁾ bei Variation des Zentral-Metallatoms²⁾.

2. Wie verschiebt sich die Affinität durch Ersatz des Chlors durch andre Säurereste³⁾.

Im Folgenden wird nun eine dritte Frage erörtert, nämlich:

3. Wie verschiebt sich die Affinität bei Ersatz des Ammoniaks durch andre Neutralteile?

Als unter einander vergleichbare Neutralteile wurden die aliphatischen Amine an Stelle des Ammoniaks in das Salzmolekül eingeführt. Die betreffenden Aminate waren sämtlich noch unbekannt und neu darzustellen, und es war vorher nicht zu übersehen, wie weit sich vergleichbares Material ergeben würde. War dies auch geringer als erwünscht, so konnte die Betrachtung immernhin auf 41 verschiedene Verbindungen ausgedehnt werden. Im Folgenden sei zuerst von deren Darstellung und von den Tensionsmessungen berichtet, die Diskussion der Messungsresultate wird am Schluß gegeben.

Das Versuchsmaterial.

Als Versuchsmaterial dienten Anlagerungsprodukte von Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Dimethyl- und Trimethylamin an Halogensalze von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Kupfer, Cadmium und Zink. Die Herstellung der Verbindungen geschah mit wenigen, unten zu besprechenden Ausnahmen durch Überleiten des gasförmigen Amins über das gut entwässerte Metallhalogenid. Das Amin wurde durch Erhitzen seines salzauren Salzes mit gelöschtem Kalk in einem schwer schmelzbaren Glasrohr dargestellt, dann durch ein sehr kleines Waschfläschchen geleitet, das als Blasenzähler diente, und schließlich nach Passieren einer Schicht von Ätzkali zu dem in

¹⁾ B. 45, 1322 [1912].

²⁾ Ph. Ch. 81, 513 [1913]; 83, 196 [1913].

³⁾ B. 46, 3103 [1913].

einem Kugelrohr befindlichen Salz geführt. Der nicht absorbierte Teil strich abermals über Ätzkalk in eine mit verdünnter Salzsäure beschickte Sicherheitswaschflasche, wurde dort absorbiert und konnte zurückgewonnen werden. Zwei Glashähne, die der Apparatur eingefügt waren, hatten den Zweck, bei Wechsel der Beschickungsgefäße Feuchtigkeit und vor allem Luft-Sauerstoff von dem Reaktionsprodukt fern zu halten.

Die Anlagerung der Amine vollzieht sich unter ganz den gleichen Erscheinungen, wie die des Ammoniaks, die früher beschrieben wurde¹⁾). Auch hier tritt deutliche Erwärmung und Volumenvermehrung ein, auch hier braucht es zuweilen Zeit, bis die Reaktion einsetzt, auch hier ist die Reaktion offenbar nur durch Gegenwart von etwas Feuchtigkeit ermöglicht und auch hier entziehen sich einzelne Partikeln hartnäckig der Einwirkung. Man kann das zuweilen sehr deutlich sehen, da die Additionsprodukte oft eine andre Farbe haben, als das Ausgangsprodukt.

Selbstverständlich könnte man durch längere Reaktionsdauer auch diese Partikeln umwandeln, es ist aber für die Tensionsversuche ganz gleichgültig, ob noch kleine Teile des Ausgangsmaterials unverändert zugegen sind oder nicht, daher wurde auf absolute Beendigung der Reaktionen kein Wert gelegt, sondern es wurde nur so lange das gasförmige Amin über die Substanz geleitet, bis im Laufe einer Stunde die Gewichtszunahme nur noch einige Zehntel Milligramme betrug. Es ist aber zum Teil diesem unvollkommenen Reaktionsverlauf zuzuschreiben, daß durchweg etwas weniger Amin angelagert wurde, als der runden Molekülzahl entsprach; ein anderer Grund für die Minderanlagerung besteht in der Anwesenheit der geringen Wassermenge, die dem Salz belassen werden muß; ein dritter Grund ist das Auftreten basischer Salze beim Entwässern. Die Formel der entstandenen Substanzen konnte dennoch fast überall mit ausreichender Sicherheit festgestellt werden. In zweifelhaften Fällen wurde die Addition mit neuer Substanz wiederholt, die Resultate waren stets sehr ähnlich, so daß wir uns darauf beschränken, nur immer ein Versuchsresultat wiederzugeben. Wo nichts besonderes angeführt ist, wurde die Verbindung nach der oben beschriebenen Methode dargestellt. Bei den Verbindungen werden die Resultate der Tensionsmessungen mit angeführt. p bedeutet den bei der (korrigierten) Temperatur t abgelesenen Druck.

a) *Methylamin-Verbindungen.*

$\text{NiJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Hellblau. — 2.2580 g NiJ_2 addierten 1.2589 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.64 Mol.

t	143.5	159	168	184.5	196	206	212
p	64	129	186	366	576	831	1008

¹⁾ z. B. Ph. Ch. 83, 201 [1913].

$\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Hellblau. — 2.8008 g NiBr_2 addierten 2.2780 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.74 Mol.

t	110.5	122	132.5	145.5	155	162.5	170	172.5	180.5
p	49	66	111	196	292	398	554	602	803

$\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Hellblau. — 1.8030 g NiCl_2 addierten 2.4535 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.7 Mol.

Die Farbe der entsprechenden Ammoniak-Verbindungen ist merklich anders, hellviolett, während die Farbe der höher substituierten Hexaalkylamin-Verbindungen gleichfalls hellblau ist.

t	83.5	93.5	103	115	125	134	144
p	42.5	80.5	139	261	431	611	866

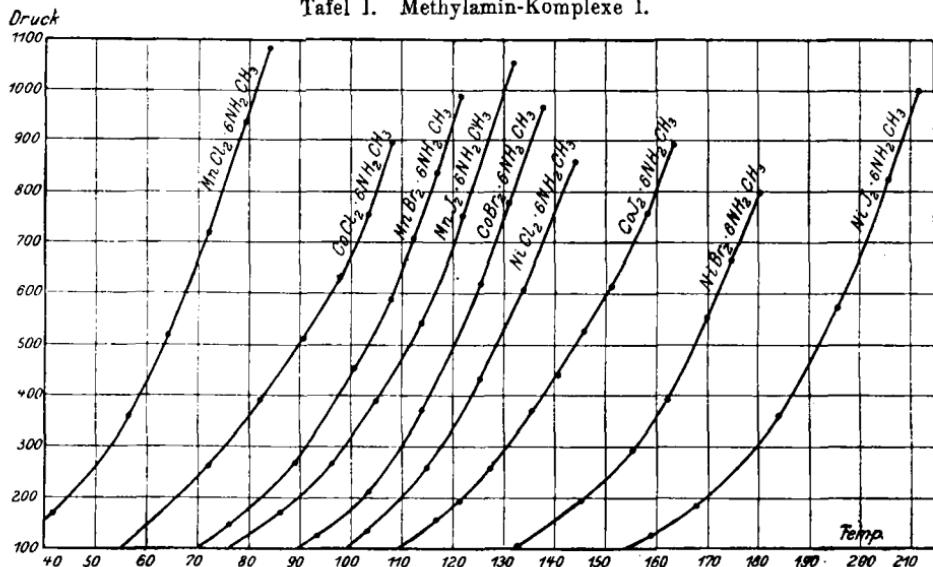
$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Blaßrosa. — 2.8426 g CoJ_2 addierten 1.6350 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.83 Mol.

t	95	104	116.5	121	126.5	135	140	145.5	150.5	158	163
p	71	97	157	195	251	365	434	522	605	755	893

Tension eines Abbauproduktes:

t	104	114.5	128.5	133.5	150.5	160
p	56	83	141	168	272	339

Tafel I. Methylamin-Komplexe I.



$\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Blaßrosa. — 1.4996 g $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ addierten 1.2049 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.7 Mol.

t	74.5	82.5	93	103.5	114.5	125.5	131.5	137.5
p	64	83	126	212	373	624	786	964

$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Blaßrosa. — 1.0556 g CoCl_2 addierten 1.4281 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.7 Mol.

t	60	72.5	82.5	90	97.5	103	108
p	150	265	395	505	625	750	890

Die Verbindung unterscheidet sich insofern von den obigen, als sie beim Erhitzen das Methylamin nicht ohne anderweitige Veränderung abgibt. Sie sintert vielmehr etwa bei 50° zusammen und nimmt eine dunkelblaue Farbe an, die auch nach dem Abkühlen bestehen bleibt. Dieses Verhalten wurde an der gleichen, aber stets auf etwas andre Weise frisch dargestellten Substanz viermal festgestellt, es war also keine zufällige Erscheinung. Offenbar erleidet die Verbindung bei ca. 50° eine Umwandlung, etwa $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3 + 2 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Eine solche Umwandlung unter Schmelzung kommt bei den Ammoniakaten, wie früher hervorgehoben wurde¹⁾, höchst selten vor, da bei ihr eine flüssige Phase auftreten muß, was wegen des niedrigen Siedepunkts des Ammoniaks schwer erfolgt. Der Siedepunkt des Methylamins liegt höher, daher treffen wir hier die flüssige Phase (Lösung) schon zuweilen an; je höher das addierte Amin siedet, um so leichter wird ein solcher Umwandlungspunkt auftreten und die Gleichmäßigkeit der Betrachtung stören können. Die oben für $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ angegebene Tension ist also eigentlich die einer Lösung; dennoch macht die Form der Kurve es wahrscheinlich, daß der Fehler nicht groß ist, denn die Kurve verläuft so steil, daß die instabile Form $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ keinen wesentlich steileren Tensionsanstieg haben kann. Da nun bei 50° noch die Tensionen beider Systeme gleich waren, so mag man hier den kleinen Fehler noch in Kauf nehmen können. Daß aber ein solcher wirklich vorliegt, sieht man auch an der Inkonstanz des Quotienten nach Ramsay-Young²⁾.

Tension eines Abbauproduktes von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

t	104	114.5	128.5	133.5	150.5	160
p	56	83	141	168	272	339

$\text{MnJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. — Weiß; durch geringe Jodausscheidung oder Oxydation etwas bräunlich. — 1.6670 g MnJ_2 addierten 0.9814 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.87 Mol.

t	70	85	96	105	113.5	122	127	132
p	58	170	265	387	540	750	900	1050

Tension eines Abbauproduktes von $\text{MnJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

t	114.5	129.5	143	154.5	161
p	115	257	468	665	769

¹⁾ Ph. Ch. 81, 539 [1913]; 83, 257 [1913].

²⁾ Vergl. die Tensionstabelle in der Dissert. von R. Linn.

$\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. — Weiß; durch geringe Oxydation etwas bräunlich.

— 2.5426 g MnBr_2 addierten 2.1016 g $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ = 5.7 Mol.

t	67.5	76.5	89.5	101	108	112.5	117	122
p	95	150	274	460	595	711	845	995

Tension eines Abbauproduktes von $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$.

t	109	119.5	133.5	149	159	171	179.5
p	38	76	153	291	400	550	670

$\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. Wie das Bromid. — 1.5120 g MnCl_2 addierten 2.0604 g $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ = 5.6 Mol.

t	41.5	57	64.5	72.5	79.5	84.5
p	170	362	520	726	945	1093

Von diesen Verbindungen wurden in der in der vierten Mitteilung¹⁾ angegebenen Weise Abbauprodukte hergestellt, was bei den Methylamin-Verbindungen nur in wenigen Fällen möglich ist; die meisten sintern nämlich bei höherem Erhitzen zusammen. Die Tension dieser Abbauprodukte wurde gleichfalls gemessen.

Tension zweier Abbauprodukte von $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$.

t I.	96.5	106	115	122	129.5	136	II.	143.5	157.5	165	175	185
p I.	143	272	393	500	620	725	II.	65	110	150	200	250

$\text{CdJ}_2 \cdot 3\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. Weiß. — 2.5530 g CdJ_2 addierten 0.6034 g $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ = 2.79 Mol.

t	43.5	54.5	67	83.5	98.5	108.5
p	48	95	170	330	565	765

$\text{CdBr}_2 \cdot 3\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. Weiß. — 5.5395 g CdBr_2 addierten 1.6279 g $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ = 3.7 Mol.

t	43	55	69.5	77.5	83
p	136	268	565	815	975

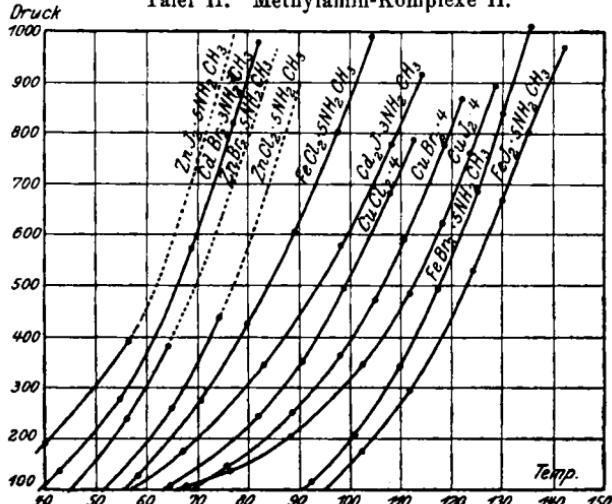
$\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$. — Cuprijodid lässt sich bekanntlich nicht darstellen. Das Additionsprodukt konnte jedoch erhalten werden, wenn man in eine möglichst konzentrierte, wässrige Lösung von Methylamin nach und nach bis zur Sättigung pulverisiertes Kupferacetat eintrug und darauf kleine Krystalle von Kaliumjodid zufügte, die leicht in Lösung gingen. Als bald schied sich die Doppelverbindung in dunkel-violetten Kräställchen aus, die von der Mutterlauge abfiltriert wurden. Sie waren aber noch mit einem weißen Körper, wahrscheinlich Kaliumacetat, verunreinigt. Behandelte man den abfiltrierten Krästallbrei abermals mit konzentrierter, kalter Methylamin-Lösung, so ging die Kupferverbindung in Lösung, während die weißen Krästalle zurückblieben und durch Filtration entfernt wurden. Endlich konnte die Kupferverbindung aus der Lösung durch erneuten Zusatz von Kalium-

¹⁾ Ph. Ch. 88, 201 [1913].

jodid in sehr reiner Form gewonnen werden. Sie bildete sehr feine, dunkelviolette, lange Krystallnadeln, die in einem sehr kleinen Gefäß auf Ton über Kalk getrocknet wurden, da sie in größeren Gefäßen oder an der Luft durch Abgabe von Methylamin Zersetzung erfuhrten, die sich auch an der Farbenänderung kundgab.

0.1629 g Sbst.: 14.8 ccm $\text{v}/_{10}$ - H_2SO_4 . — 0.1168 g Sbst.: 0.1244 g AgJ.
 $\text{CuJ}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{CH}_3$. Ber. NH_2CH_3 28.05, J 57.69.
 Gef. » 28.1, » 57.53.

Tafel II. Methylamin-Komplexe II.



Diese Verbindung schmolz während des Erhitzen zwecks Tensionsaufnahme zu einer blauen Schmelze, die beim Erkalten wieder erstarrte und sämtliches Methylamin wieder aufnahm. Es können hier ähnliche Bedenken für die Vergleichbarkeit der aufgenommenen Tensionskurve geäußert werden, wie oben beim Kobaltchlorid; ein sehr beträchtlicher Fehler ist hier ebensowenig zu befürchten, wie dort.

t	57	67.5	76.5	88.5	103	112.5	119	124.5	129.5
p	70	105	140	203	345	487	620	760	898

$\text{CuBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{CH}_3$. Dunkelviolett. — 2.6772 g CuBr_2 addierten 1.3890 g NH_2CH_3 = 3.74 Mol.

t	64.5	76.5	89.5	99	106	111.5	119.5	123
p	60	145	251	362	470	590	775	865

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2\text{CH}_3$. Dunkelviolett. — 0.9324 g CuCl_2 addierten 0.7207 g NH_2CH_3 = 3.37 Mol.

t	50.5	64.5	82.5	91	99	108.5	112.5
p	65	107	233	345	490	675	780

$\text{ZnJ}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Weiß. — 2.0333 g ZnJ_2 addierten 0.9362 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 4.73 Mol.

t	41	50	57
p	196	299	390

$\text{ZnBr}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Weiß. — 1.1917 g ZnBr_2 addierten 0.7696 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 4.68 Mol.

t	45	57	65
p	94	242	384

$\text{ZnCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Weiß. — 1.1841 g ZnCl_2 addierten 1.2445 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 4.61 Mol.

t	37.5	51.5	65.5	75.5
p	62	99	260	440

Diese drei Zinkverbindungen zeigten beim Erwärmen ein bemerkenswertes Verhalten. Bei der Chlorid-Verbindung gelang die Aufnahme der Tensionskurve bei den niederen Temperaturen sehr gut, der Druck stellte sich sehr rasch und sicher ein und blieb noch bei 75° vollkommen konstant. Bei weiterem Erhitzen begann dann die Substanz zu schmelzen, und nun ging, etwa bei 85° , das Manometer trotz der höheren Temperatur sehr schnell zurück, und fast alles vorher entwickelte Methylamin wurde bei dieser erhöhten Temperatur wieder absorbiert. Bei 85° z. B. sank der Druck wieder auf 30 mm. Ließ man dann wieder erkalten und erwärme allmählich von neuem, so wiederholte sich der ganze Prozeß, der Druck stieg, um dann plötzlich, immer bei etwa der gleichen Temperatur, wieder zu sinken. Mehrere Präparate des gleichen Körpers zeigten dasselbe Verhalten, ebenso auch die Bromid- und Jodid-Verbindung, deren Kurven sich bis 65.5° bzw. 49° sehr gut hatten aufnehmen lassen. Die auf den Kurventafeln für höhere Temperaturen verzeichneten Werte sind nach der Ramsay-Youngschen Regel theoretisch berechnet. Zur Erklärung dieser Erscheinung dürfte die Annahme genügen, daß die Schmelzmasse ein höheres Lösungsvermögen für Methylamingas besitzt, als der feste Körper. Sobald also flüssige Phase auftritt, sinkt der Druck. Wegen der bei fast gleicher Temperatur regelmäßig eintretenden sehr starken Druckerniedrigung scheint die Annahme einer Isomerie hier nicht angebracht, da die große Druckdifferenz auf eine sehr starke Überhitzung der in der Kälte stabilen Form hindeuten würde. Schließlich könnte man denken, daß in der Wärme ein Additionsprodukt mit größerem Methylamin-Gehalt, vielleicht mit 6 Molekülen, das beständiger wird, aber hiergegen würde dasselbe Bedenken der so starken Druckänderung vorliegen.

$\text{FeJ}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. — Weiß; durch geringe Jodausscheidung oder Oxydation etwas bräunlich gefärbt. — 1.1247 g FeJ_2 addierten 0.5635 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 5.0 Mol.

t	87.5	103	112.5	120.5	125	131	136	142
p	75	175	289	430	526	665	802	976

$\text{FeBr}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. — Weiß; durch geringe Oxydation etwas bräunlich. — 1.6691 g FeBr_2 addierten 1.1301 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 4.71 Mol.

t	85	92.5	101	110	117.5	125.5	130.5	136
p	76	110	199	330	478	670	826	998

$\text{FeCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. — Wie das Bromid. 0.6231 g FeCl_2 addierten 0.7137 Mol. $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ = 4.69 Mol.

t	59	71.5	80.5	90	98.5	105	
p	127	278	424	604	802	992	

b) *Äthylamin-Verbindungen.*

$\text{NiJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Blaß hellblau. 1.4191 g NiJ_2 addierten 1.1507 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 5.64 Mol.

t	57	72	84	90.5	95.5	100.5	107.5	
p	48	154	327	455	558	697	969	

Durch Abbau, wie früher bei den Sulfaten beschrieben, ging die Verbindung in einen hell meergrünen Körper über, der gleichfalls eine regelmäßig verlaufende Tensionskurve zeigte. Aus der Analogie der Farbe ist es nicht zweifelhaft, daß es sich hier um die Verbindung $\text{NiJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ handelte.

t	118.5	137.5	145	155.5	164	171	177.5	181.5
p	33	82	135	254	403	584	802	904

Tension des Abbauproduktes von $\text{NiJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

t	143	158	176	204
p	44	58	73	93

$\text{NiBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Blaß hellblau. 1.1247 g NiBr_2 addierten 1.3436 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 5.81 Mol.

t	20	37.5	42	53	62.5	72.5	79	84	90
p	34	81	108	200	322	517	690	843	1095

$\text{NiBr}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Wurde ebenfalls durch Abbau erhalten, gleich vollkommen dem folgenden Chlorid und bewies seine Einheitlichkeit durch den tadellosen Verlauf der Tensionskurve.

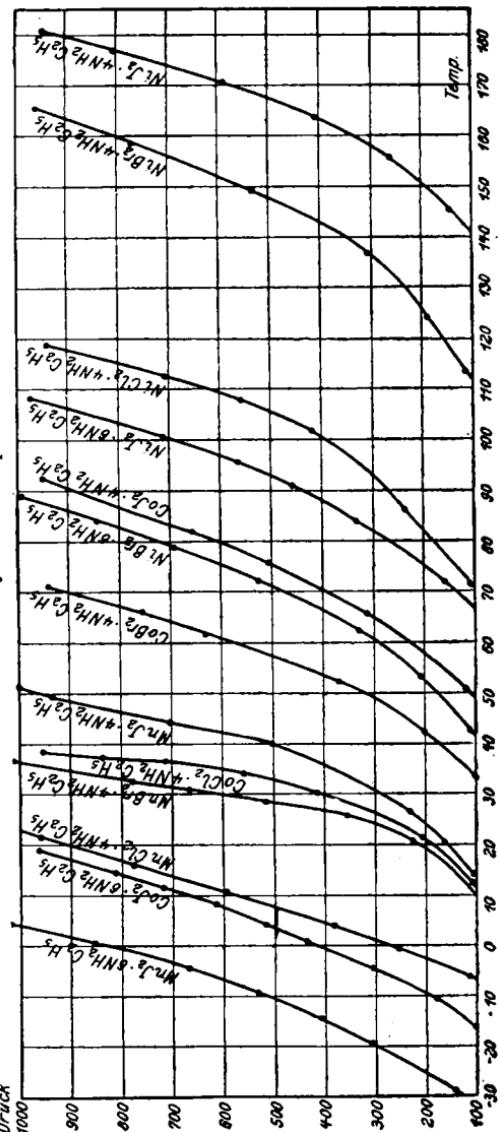
t	103.5	113.5	124.5	138.5	150	159.5	164
p	44	110	191	318	538	775	951

$\text{NiCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Hell meergrün. 0.6758 g NiCl_2 addierten 0.8439 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.6 Mol.

t	49	60.5	71	87.5	102	108	112.5	117.5
p	36	51	105	232	414	548	698	940

Dieser Körper lieferte als Abbauprodukt eine hell schwefelgelbe Verbindung, die, aus der Farbanalogie mit den Ammoniakaten zu schließen, $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ist. Dieses Abbauprodukt zeigte, im Gegensatz zu den obigen, eine Tensionskurve von sehr flachem Verlauf.

Tafel III. Äthylamin-Komplexe.



warmem Wasser, da bei Zimmertemperatur die Bildung des Hexammins hätte erfolgen können. Der Körper ist blaßrosa.

1.0464 g CoJ_2 addierten 0.5661 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.76 Mol.

t	40.5	51	58.5	65.5	76	82	87	91.5
p	52	120	202	304	510	656	803	949

$\text{CoJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

— Die Anlagerung wurde in einem Kühlbade vollzogen, da die Verbindung bei Zimmertemperatur bereits Atmosphärendruck besitzt. Vor Aufnahme der Tensionskurve wurde darauf geachtet, daß kein verflüssigtes Äthylamin der Substanz beigemengt war. Durch geeignetes Abpumpen kann dies beseitigt werden. Die Verbindung ist rotbraun.

2.1098 g CoJ_2 addierten 1.7271 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 5.7 Mol.

t	p
-17	100
-10	179
-5	292
0	420
+3.5	500
7.5	600
11	700
13.5	800
18.5	970

$\text{CoJ}_2 \cdot 4 \text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

— Zur Darstellung dieser Verbindung befand sich das Anlagerungskölbchen in einem Bade von lauwarmem Wasser, da bei Zimmertemperatur die Bildung des Hexammins hätte erfolgen können. Der Körper ist blaßrosa.

$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Blaßrosa. 1.0019 g CoBr_2 addierten bei Zimmertemperatur 0.8624 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 4 Mol.

t	30.5	42	52.5	57.5	62	65.5	70
p	93	194	371	506	631	752	927

Eine Verbindung mit 6 Mol. des Amins konnte auch in Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht erhalten werden: war das sich hierbei kondensierende Äthylamin verdunstet, so besaß der Rückstand wieder die Tension des Tetrammins. Auch ein Abbauprodukt von definierter Form ließ sich nicht erhalten; beim Erhitzen bildete sich eine braune, pulverige Substanz und später eine tief dunkelblaue Flüssigkeit, deren Tensionskurve flachen Verlauf zeigte.

$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Blaßrosa. 0.9210 g CoCl_2 addierten 1.1235 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.52 Mol.

t	12	21	30	34	36.5	38	39.5
p	110	205	408	550	700	825	950

$\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Bräunlich-weiß, wahrscheinlich durch geringe Jodausscheidung. Die Darstellung erfolgte wie diejenige der entsprechenden Kobaltverbindung, die Messung wurde zunächst unter Kühlung ausgeführt.

1.2454 g MnJ_2 addierten 1.0810 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 5.95 Mol.

t	-32	-20	-15.5	-10	-5	-4	0	+4
p	100	302	397	520	656	696	838	1003

$\text{MnJ}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Farbe wie bei der Hexamminverbindung. Die Darstellung geschah bei Zimmertemperatur. 0.5198 g MnJ_2 addierten 0.2883 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.81 Mol.

t	12.5	19.5	26	31	40	45	49.5	51
p	101	157	226	298	496	694	927	1006

$\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Farbe bräunlich-weiß, infolge geringer Oxydation. 0.7802 g MnBr_2 addierten 0.5939 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.63 Mol.

t	11.0	20.5	25.0	28.5	32.5	36.5
p	94	224	352	512	776	1005

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. — Farbe wie beim Bromid. 0.5405 g MnCl_2 addierten 0.7588 g $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ = 3.92 Mol.

t	-17	-10	-6	-0.5	+4	10.5	16	22
p	17	54	107	251	378	594	776	1026

c) Dimethylamin-Verbindungen.

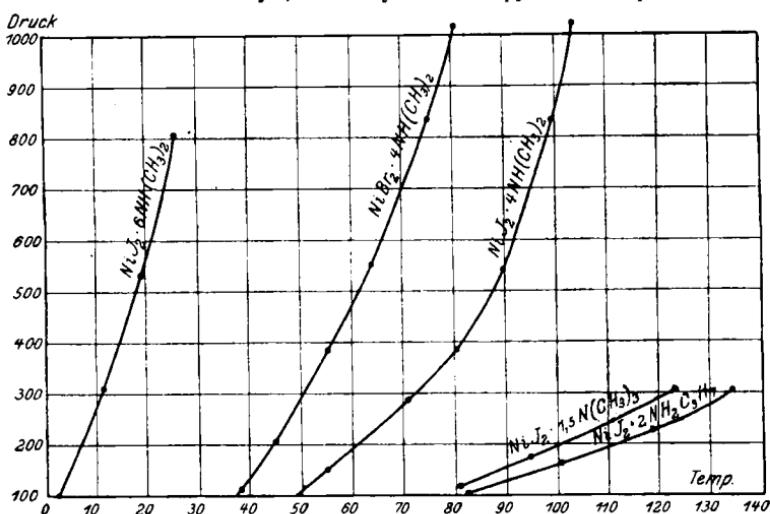
$\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. — Die Verbindung ist nur bei so niedriger Temperatur haltbar, daß eine Analyse durch Wägung nicht ausführbar war. Die Zusammensetzung erwies sich aber aus der Farbe mit genügender Sicherheit. Damit sich an die Darstellung sofort die Tensionsmessung anschließen konnte, befand sich die Substanz in einem gekühlten U-Rohr, das mit einer Seite bereits mit dem Manometer verbunden war, während von der andren Seite das Dimethylamin eingeleitet wurde. Wenn die entstehende, charakteristische, hellblaue

Farbe sich nicht mehr änderte, so wurde das U-Rohr an der Einleitungsstelle zugeschmolzen und, nach event. Entfernung des verflüssigten Dimethylamins, durch allmähliche Erwärmung des Kühlbades die Messung bewerkstelligt.

t	0.5	3	9.5	12	19.5	23.5	26
p	41	101	246	310	537	702	816

$\text{NiJ}_2 \cdot 4\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. — Diese Verbindung entsteht bei Zimmertemperatur aus Dimethylamin und Nickeljodid. Sie bildet ein gelbbraunes Pulver, in dem die letzten Partikeln der anfänglich entstehenden hellgrünen Verbindung $\text{NiJ}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ schwer zum Verschwinden zu bringen sind. Die Tensionskurve zeigt in ihrem unteren Teile einen etwas flachen Verlauf, später wird sie normal. Bei etwa 100° verflüssigt sich diese Substanz.

Tafel IV. Dimethyl-, Trimethyl- und Propylamin-Komplexe.



1.5731 g NiJ_2 addierten 0.8274 g $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ = 3.65 Mol.

t	43	56	72.5	81	90.5	100	104.5
p	90	155	290	377	533	826	1014

$\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. — Hellegelb. Auch hier zeigte das angewandte Produkt noch eingesprengte grüne Partikeln der Bis-dimethylamin-Verbindung.

0.5438 g NiBr_2 addierten 0.4068 g $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ = 3.74 Mol.
t 22 36 39 45.5 56 64.5 76 81
p 19 81 116 201 383 550 835 1015

$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$. — Hellgrün. Die Verbindung mit 4 Molekülen der Base konnte hier nicht mehr erhalten werden. Der Körper besaß die Farbe, die sich beim Bromid und Jodid in den eingesprengten

Partikeln gezeigt hatte. Eine mit den übrigen vergleichbare Tensionskurve konnte bei dieser Verbindung nicht erhalten werden, die Kurve verlief vielmehr ganz flach, so wie die Kurven der Abbauprodukte der Sulfate mit 2 Mol. Ammoniak. Gerade die niedrigen Additionsformen scheinen für derartige kontinuierliche Übergänge am meisten befähigt zu sein, eine Tatsache, die vielleicht nicht ohne theoretische Bedeutung ist.

Eine definierte Verbindung zwischen Kobaltjodid und Dimethylamin konnte nicht mehr erhalten werden. Verflüssigte man das Gas auf Kobaltjodid, so entstand eine dunkelviolette, halbflüssige Masse, die auch, nachdem sie lufttrocken geworden war, zähe und schmierig blieb. Es hatten z. B. 1.1851 g CoCl_3 nur 0.2386 g hierbei an Gewicht zugenommen, wahrscheinlich infolge mechanischer Beimengung.

d) Diäthylamin, Propylamin, Trimethylamin.

Flüssiges Diäthylamin lagerte sich an verschiedene wasserfreie Salze von Nickel, Kobalt und Mangan nicht an. Beim Nickeljodid wurde zwar eine Gewichtszunahme beobachtet, die etwa 0.4 Mol. Diäthylamin entsprechen würde, es handelte sich aber auch hier wohl nur um mechanisch zurückgehaltene Base.

NiJ_2 , $2\text{NH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$. — Da der Siedepunkt des Propylamins wesentlich über Zimmertemperatur liegt, so konnte die Methode, die zur Darstellung der meisten obigen Verbindungen geführt hatte, hier nicht angewandt werden. Das wasserfreie Salz wurde vielmehr in einem kleinen Gefäß direkt neben flüssiges Propylamin gestellt und die Gewichtszunahme von Zeit zu Zeit ermittelt.

0.7502 g NiJ_2 addierten innerhalb von 3 Tagen 0.2277 g $\text{NH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ = 1.61 Mol., dann keine wesentlichen Mengen mehr. Die Tensionskurve zeigte wiederum den flachen Verlauf der Additionsprodukte mit 2 Mol. Base.

t	54.5	68.5	82.5	101	119	134.5	145.5	154.5
p	16	48	99	157	221	297	407	511

NiJ_2 , 1.5 oder $2\text{N}(\text{CH}_3)_3$. — Die Darstellung geschah wie diejenige der Propylamin-Verbindung. Das entstehende Produkt war dunkelgrau. 0.7739 g NiJ_2 addierten 0.2040 g $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ = 1.39 Mol. Es sei dahingestellt, ob es sich hier um eine Verbindung mit 1.5 oder mit 2 Mol. Base handelt. Die Tensionskurve hatte wieder den erwähnten flachen Verlauf und die Substanz schmolz während der Messung etwa bei 110° .

t	48	60	81	95	110	122.5
p	27	52	113	167	235	297

e) Pyridin, Chinolin, Anilin.

Verbindungen mit diesen drei Basen haben wir hergestellt, um zu untersuchen, ob die bei den aliphatischen Aminen gefundenen Regelmäßigkeiten nur innerhalb dieser Gruppe gelten oder ob sie von allgemeiner Bedeutung sind. Wegen des hohen Siedepunktes dieser

nicht-aliphatischen Basen konnte man zwar nicht hoffen, Tensionsmessungen nach der alten Methode ausführen zu können, aber die Zusammensetzung der bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Verbindungen mußte hier bereits einen wertvollen Anhaltspunkt bilden.

$\text{NiJ}_2 \cdot 3 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$. — Kocht man wasserfreies Nickeljodid einige Zeit mit überschüssigem Pyridin und läßt dann 24 Stunden in der Kälte stehen, damit event. eine weitere Anlagerung von Base eintreten kann, so erhält man kein einheitliches Produkt, sondern ein Gemisch von größeren, grünen, plattenförmigen Krystallen mit einem feinkristallinischen, gelben Pulver. Bessere Resultate erhält man, wenn man 2 g Nickeljodid mit 5 g absolutem Alkohol in der Wärme digeriert und dann tropfenweise Pyridin zugibt. Bei dauerndem Erwärmen scheidet sich ein gelbgrüner, krystallinischer Körper aus. War alles Nickeljodid verschwunden, so ließ man bei Überschuß von Pyridin 24 Stdn. in der Kälte stehen, um die Anlagerung vollständig zu machen. Hierbei erhielt man aber ein Produkt, das auch Krystallalkohol enthielt, so wie es Lippmann und Vortmann¹⁾ bei Nickelchlorid und seinen Verbindungen mit Anilin usw. beobachtet haben. Die Substanz verwandelte sich in eine schöne, blaue Verbindung, die aus großen, durchsichtigen, rechtwinklig viereckigen, an den Ecken abgerundeten Krystallen bestand, teils würfel-, teils plattenförmig von Aussehen. Diese Verbindung gab nun ihren Alkohol sehr leicht ab; ließ man sie auf Ton im Exsiccator 24 Stunden stehen, so hatte sie die gelbgrüne Farbe des zuerst in der Hitze entstandenen Produktes wieder angenommen. Auf Alkohol-Zusatz verwandelte sie sich wieder in das blaue Produkt zurück, in mehr Alkohol löste sie sich mit blauer Farbe und fiel beim Verdunsten wieder aus.

0.1636 g Sbst.: 0.1411 g AgJ. — 0.2253 g Sbst.: 0.0245 g Ni.

$\text{NiJ}_2 \cdot 3 \text{C}_5 \text{H}_5 \text{N}$. Ber. Ni 10.87, J 45.4.

Gef. » 10.72, » 46.2.

$\text{NiJ}_2 \cdot 2 \text{C}_9 \text{H}_7 \text{N}$. — 2 g feingepulvertes, wasserfreies Nickeljodid werden mit einem Überschuß von Chinolin 2 Stunden lang in der Wärme digeriert; das schwarze Nickeljodid hatte sich alsdann in einen gelblich-grünen Körper verwandelt, der nach 24-stündigem Stehen in der Reaktionsflüssigkeit aus einheitlichen, mikroskopischen, büschelförmig gruppierten, vierkantigen Krystallnadeln bestand. Nach dem Filtrieren wurde mit möglichst wenig Alkohol ausgewaschen und auf Ton über Kalk getrocknet. Die Verbindung läßt sich auch auf dem gleichen Wege, wie das Pyridin-Additionsprodukt gewinnen, aber in weniger reiner Form; das Auftreten einer blauen Alkoholat-Verbindung wurde hier nicht beobachtet. Da eine solche bei dem unten erwähnten Anilin-Additionsprodukt auftritt, in dem ebenfalls zwei Moleküle Base

¹⁾ B. 12, 81 [1879].

vorhanden sind, so ist zu schließen, daß in der Chinolinverbindung die Nebenvalenzen schwächer sind als in der Anilinverbindung.

0.2018 g Sbst.: 0.1655 g AgJ. — 0.1842 g Sbst.: 0.0194 g Ni.

NiJ₂, 2 C₆H₅.NH₂. Ber. Ni 10.53, J 44.30.

Gef. > 10.35, > 44.50.

NiJ₂, 2 C₆H₅.NH₂. — Aus einer heiß gesättigten, wäßrigen Anilinlösung läßt sich durch Zusatz von Nickeljodid kein Niederschlag erhalten. Nach der für Chinolin angegebenen Methode erhielt man dagegen große, olivgrüne, rhomboedrische Krystalle, die aber nicht ganz einheitlich aussahen. Verfährt man dagegen, wie oben zur Darstellung des Pyridin-Additionsproduktes beschrieben, so erhält man beim Zutropfen des Anilins zu der heißen, alkoholischen Suspension des Nickeljodids alsbald einen olivgrünen Niederschlag, der sich beim Kochen völlig löst und beim Erkalten wieder ausfällt. Auch dieser gelbe Körper verwandelte sich bei eintägigem Stehen in der Reaktionsmasse in ein hellblaues Alkoholat, das ebenfalls im Exsiccator den Alkohol abgab und dann wieder ganz dem nur aus Anilin und dem Jodid erhaltenen Körper glich, aber keine Beimengungen mehr zeigte.

0.1532 g Sbst.: 0.1428 g AgJ. — 0.1609 g Sbst.: 0.0200 g Ni.

NiJ₂, 2 C₆H₅.NH₂. Ber. Ni 11.82, J 50.60.

Gef. > 12.43, > 50.32.

Die Dissoziations-Wärmen.

Die Dissoziationswärmen bilden einen wenigstens relativen Maßstab für die Größe der Affinität des Neutralteils zum Salzmolekül.

Die folgende Tabelle enthält daher eine Übersicht über die nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten Dissoziations-Wärmen (Q) bei den Temperaturen (T), bei denen der Dissoziations-Druck eine Atmosphäre beträgt.

Methylamin-Verbindungen.

Verbindung	T	Q	Verbindung	T	Q
NiJ ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	476°	17.37 Kal.	FeJ ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	407°	14.63 Kal.
NiBr ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	451°	16.38 »	FeBr ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	401°	14.40 »
NiCl ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	413°	14.87 »	FeCl ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	370°	13.18 »
CoJ ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	431°	15.58 »	MnJ ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	395°	14.16 »
CoBr ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	403°	14.47 »	MnBr ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	387°	13.85 »
CoCl ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	376°	13.42 »	MnCl ₂ , 6 NH ₂ .CH ₃	346°	12.25 »
CuJ ₂ , 4 NH ₂ .CH ₃	397°	14.24 »	ZnJ ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	344°	12.17 »
CuBr ₂ , 4 NH ₂ .CH ₃	391°	14.00 •	ZnBr ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	352°	12.48 »
CuCl ₂ , 4 NH ₂ .CH ₃	385°	13.77 »	ZnCl ₂ , 5 NH ₂ .CH ₃	360°	12.79 »
CdJ ₂ , 3 NH ₂ .CH ₃	381°	13.61 »			
CdBr ₂ , 3 NH ₂ .CH ₃	349°	12.36 »			

Äthylamin-Verbindungen.

Verbindung	T	Q	Verbindung	T	Q
NiJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅	375°	13.57 Kal.	CoJ ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	359°	12.75 Kal.
NiBr ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅	354°	12.56 »	CoBr ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	340°	12.21 »
CoJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅	264°	10.93 »	CoCl ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	310°	10.85 »
MnJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅	247°	9.36 »			
NiJ ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	449°	16.29 »	MnJ ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	320°	11.23 »
NiBr ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	441°	15.97 »	MnBr ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	305°	10.66 »
NiCl ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	387°	13.85 »	MnCl ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅	289°	10.05 »

Dimethylamin-Verbindungen.

Verbindung	T	Q
NiJ ₂ , 6NH(CH ₃) ₂	298°	10.39 Kal.
NiJ ₂ , 4NiI(CH ₃) ₂	371°	13.22 »
NiBr ₂ , 4NH(CH ₃) ₂	346°	12.24 »

Von der Berechnung der Dissoziations-Wärme derjenigen Verbindungen, die anomal verlaufende Isochoren zeigten, wurde Abstand genommen.

Die zahlenmässigen Beziehungen.

Trotz des großen Beobachtungsmaterials ist die Aufstellung zahlenmässiger Beziehungen hier schwieriger als bei den Ammoniakaten, weil die direkt unter einander vergleichbaren Verbindungen von gleichem Typus geringer an Zahl sind. Beim Methylamin sind es nur drei Metalle, Kobalt, Nickel und Mangan, deren Salze sechs Moleküle der Base anzulagern vermögen, bei den höher substituierten Aminen wird diese Zahl noch geringer. Dazu kommt, daß wenigstens bei den höheren Aminen die erhaltenen Tensionswerte nicht ganz so große Genauigkeit beanspruchen, wie die der leichtflüchtigen Amine, deren Verbindungen auch nicht durch Schmelzerscheinungen Komplikationen geben. Dennoch ist das sich ergebende Vergleichsmaterial groß genug, nicht nur um frühere Schlüsse zu bestätigen, sondern auch um einige neue Beobachtungen zu machen. So bestätigte sich u. a. die Beobachtung, daß die Dissoziations-Verhältnisse derjenigen Abbauprodukte mit fünf Molekülen Basis, die (unter den gegebenen Verhältnissen) kein sechstes Molekül aufzunehmen vermögen, so ähnlich denjenigen der Hexammine sind, daß beide Verbindungsklassen zusammen betrachtet werden können. Dies ist in der folgenden Besprechung der Versuchsergebnisse geschehen.

a) Die Abhängigkeit der Affinität vom Zentral-Metall.

Die folgenden Tabellen zeigen, daß auch hier wieder, wenigstens bei den Verbindungen von Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan, bei

gleichem Anion das Produkt aus der dritten Wurzel des Atomvolumens des Metalls (v) und der dritten Wurzel aus der absoluten Dissoziations-temperatur (T) nahezu konstant ist:

Verbindungen mit 5 und 6 Molekülen Methylamin¹⁾.

Metall	v	TJodid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Jodid	TBromid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Bromid	TChlorid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Chlorid
Ni	6.59	465°	14.52	440°	14.26	401	13.82
Co	6.77	417°	14.13	394°	13.87	363	13.50
Fe	7.12	397°	14.14	391°	14.07	358	13.66
Mn	7.43	384°	14.18	376°	14.08	337	13.58
		Mittel:	14.25		14.07		13.64

Man bemerkt hier zwar noch eine ausgezeichnete Konstanz, aber es tritt doch deutlich hervor, daß der Wert für die Kobaltverbindung stets der kleinste ist, während der für die Nickelverbindung stets merklich höher ist als der Wert für Kobalt, Eisen und Mangan. Ganz die gleiche Erscheinung wurde auch früher bei den Halogenid-Ammoniaken konstatiert. Daß es sich dabei um keinen Zufall handelt, sieht man nun aus den entsprechenden Werten bei den Äthylamin-Verbindungen. Hier ist die Differenz des Nickelwertes gegen den Kobalt- und Manganwert noch ausgesprochener, während Kobalt und Mangan unter einander wieder die trefflichste Übereinstimmung zeigen, immer aber so, daß der Kobaltwert der kleinste bleibt:

Verbindungen mit 4 Molekülen Äthylamin.

Metall	v	TJodid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Jodid	TBromid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Bromid	TChlorid	$\sqrt[3]{v} \cdot \sqrt[3]{T}$ Chlorid
Ni	6.59	441	14.14	421	14.05	379	13.57
Co	6.77	349	13.22	331	12.99	306	12.65
Mn	7.12	314	13.26	301°	13.08	281	12.78

Verbindungen mit 6 Molekülen Äthylamin.

Metall	v	TJodid	$\sqrt[3]{T} \cdot \sqrt[3]{v}$ Jodid
Ni	6.59	366	13.41
Co	6.77	276.5	12.32
Mn	7.12	260	12.45

¹⁾ Die Zinkverbindungen weisen, wie im Folgenden erörtert werden wird, andre Verhältnisse auf.

Neutralteil	Zahl der angelagerten Mol.	Dissoziations-Temperatur	Mol.-Volumen	Siedepunkt	Konstante der elektrolytischen Dissoziation	Krit. Druck (P) Temp. (T)	$\frac{273 + T}{P}$	Dielektrizitäts-Konstante
NH ₃	6	236°	28.47	-35.5°	1.87×10^{-5}	115	130	3.6
NH ₂ .CH ₃	6	203.5°	44.34	-6.0°	5.0×10^{-4}	72	155	<10.5
NH ₂ .C ₂ H ₅	6	102.5°	63.73	18.7°	5.6×10^{-4}	66	177	6.17
NH ₂ .C ₃ H ₇	6	25°	65.59	8.0°	7.4×10^{-4}	56	163	(4.2) ²⁾
NH.(CH ₃) ₂	6	> N(CH ₃) ₃	82.17	49.0°	4.7×10^{-4}	50	218	(5.7) ²⁾
NH ₂ .C ₃ H ₇	2	< NH ₂ .C ₃ H ₇	87.66	3.5°	7.4×10^{-5}	41	160.5	2.95
N(CH ₃) ₂	2		102.67	55.5°	1.26×10^{-4}	38.7	220	3.58
NH(C ₂ H ₅) ₂	0							
Pyridin	3 + Alkohol	—	80.22	116.7°	2.3×10^{-9}	—	344.2	7.32
Auulin	2 + Alkohol	—	91.09	182°	4.6×10^{-9}	32.35	425.6	12.4
Chinolin	2	—	117.93	240°	1.0×10^{-9}	—	<520.0	8.8

¹⁾ Vincent und Chappuis, C. r. 103, 379 [1886].

²⁾ Der eingeklammerte Wert ist nicht experimentell ermittelt, läßt sich aber mit ziemlicher Sicherheit aus andren Werten interpolieren.

b) Die Abhängigkeit der Affinität vom Neutralteil.

Das größte Additionsvermögen aller untersuchten Salze zeigte das Nickeljodid, daher ist bei seiner Verbindungen das Vergleichsmaterial am größten. Da sonst aber ein recht weitgehender Parallelismus zwischen dem Additionsvermögen des Nickeljodids und dem anderer Salze herrscht, so ist es gestattet, die Nickeljodid-Verbindungen als Paradigma zu nehmen. In der nebenstehenden Tabelle sind in der ersten Spalte die angelagerten aliphatischen Basen nach der Reihenfolge ihrer Affinität zum Nickeljodid angeordnet. In der zweiten Spalte ist angegeben, wieviel Moleküle des Neutralteils sich maximal bei Zimmertemperatur mit Nickeljodid vereinigen. Die dritte Spalte gibt die Temperaturen an, bei denen die betreffenden Nickeljodid-Verbindungen Atmosphärendruck besitzen. Aus der wesentlichen Verschiedenheit der Dissoziationstemperaturen der Äthylamin- und der Dimethylamin-Verbin-

dung ergibt sich der wichtige Einfluß der Konstitution, im Gegensatz zur Molekulargröße, auf die Affinität. — In der nächsten Spalte finden sich die Molekular-Volumina der Basen in flüssigem Zustande. Ihre Größe nimmt mit fallender Affinität deutlich zu, dennoch sieht man, daß das Molekularvolumen des Neutralteils nicht etwa der einzige maßgebende Faktor ist, denn dasjenige des Dimethylamins ist nicht dem Tensionsanstieg entsprechend geringer als das des Äthylamins. — Ohne wesentliche Beziehung zur Nebenvalenz-Energie erweisen sich die Siedepunkte der Basen und ihre elektrolytischen Dissoziations-Konstanten, denn die Werte in der fünften und sechsten Spalte der Tabelle zeigen einen ganz unregelmäßigen Verlauf. Auch die Dielektrizitäts-Konstanten verlaufen der Dissoziationsstemperatur nicht parallel. — Der kritische Druck (P) (der flüssigen Base) fällt dagegen durchgehends mit fallender Affinität, und während in der Reihe der kritischen Temperaturen (T) der Wert für Trimethylamin ganz aus der Ordnung herausfällt, verschwindet dieser Fehler wieder bei dem aus kritischer Temperatur und kritischem Druck gebildeten Quotienten $\frac{T+273}{P}$.

Es ergibt sich also, daß der kritische Druck bzw. der Wert $\frac{T+273}{P}$ den besten Parallelismus mit der Affinität aufweist, und daß ein gewisser Parallelismus auch beim Molekular-Volumen unverkennbar ist.

Wie weit sich die nicht aliphatischen Basen in diese Reihenfolge einordnen, läßt das bisher gesichtete Material leider noch nicht erkennen.

Will man nun die beim Nickeljodid gewonnenen Erfahrungen verallgemeinern, so muß zunächst die Frage aufgeworfen werden, ob der Ersatz des Ammoniaks durch substituierte Amine bei verschiedenen Metallsalz-Ammoniakaten die gleiche Wirkung hervorbringt. Zur Beantwortung dieser Frage sind im Folgenden die Quotienten aus den absoluten Temperaturen zusammengestellt, bei denen die verschiedenen Verbindungen einen Druck von 700 mm besitzen.

Aus dem obersten Teil dieser Übersicht, die sich noch vergrößern ließe¹⁾), geht hervor, daß die Substitution des Ammoniakwasserstoffs durch Alkyl nicht bei allen Metallen den gleichen Effekt macht. Die Tension der Kobaltverbindungen wird z. B. relativ viel stärker herabgesetzt, als die der Nickelverbindungen. Bleibt aber das Zentralmetall unverändert, während das Anion variiert wird, so bringt auch eine gleiche Substitution des Ammoniaks eine relativ gleiche Tensionsveränderung hervor. Dies ergibt sich besonders aus dem mittleren

¹⁾ Weitere Zahlen in der Dissertation von R. Linn.

Teil der Tabelle, in dem die verschiedenen Additionsprodukte des Nickelbromids und -jodids mit einander verglichen werden. Im nächsten Abschnitt wird noch weiter von dieser Tabelle die Rede sein.

T ₇₀₀ mm	NiCl ₂ , 6NH ₃ :	T ₇₀₀ mm	NiCl ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.089
»	NiBr ₂ , 6NH ₃ :	»	NiBr ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.063
»	NiJ ₂ , 6NH ₃ :	»	NiJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.061
»	CoCl ₂ , 6NH ₃ :	»	CoCl ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.119
»	CoBr ₂ , 6NH ₃ :	»	CoBr ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.113
»	CoJ ₂ , 6NH ₃ :	»	CoJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.102
»	MnCl ₂ , 6NH ₃ :	»	MnCl ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.049
»	MnBr ₂ , 6NH ₃ :	»	MnBr ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.042
»	MnJ ₂ , 6NH ₃ :	»	MnJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ = 1.134
»	FeCl ₂ , 6NH ₃ :	»	FeCl ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 1.054
»	FeBr ₂ , 6NH ₃ :	»	FeBr ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 1.050
»	FeJ ₂ , 6NH ₃ :	»	FeJ ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 1.128
»	ZnCl ₂ , 6NH ₃ :	»	ZnCl ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 0.925
»	ZnBr ₂ , 6NH ₃ :	»	ZnBr ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 0.975
»	ZnJ ₂ , 6NH ₃ :	»	ZnJ ₂ , 5NH ₂ .CH ₃ = 0.979

T ₇₀₀ mm	NiBr ₂ , 6NH ₃ :	T ₇₀₀ mm	NiBr ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.360
»	NiJ ₂ , 6NH ₃ :	»	NiJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.350
»	NiBr ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ :	»	NiBr ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.175
»	NiJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ :	»	NiJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.170
»	NiBr ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅ :	»	NiBr ₂ , 4NH(CH ₃) ₂ = 1.250
»	NiJ ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅ :	»	NiJ ₂ , 4NH(CH ₃) ₂ = 1.210
»	NiBr ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ :	»	NiBr ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.200
»	NiJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ :	»	NiJ ₂ , 4NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.215

T ₇₀₀ mm	CoJ ₂ , 6NH ₃ :	T ₇₀₀ mm	CoJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.654
»	MnJ ₂ , 6NH ₃ :	»	MnJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.657
»	CoJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ :	»	CoJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.510
»	MnJ ₂ , 6NH ₂ .CH ₃ :	»	MnJ ₂ , 6NH ₂ .C ₂ H ₅ = 1.460

c) Die Affinität der Affinität vom Anion.

Daß die Affinität des Neutralteils vom Anion nicht minder stark beeinflußt wird wie vom Kation, ist bereits früher¹⁾ konstatiert worden. Wichtig ist nun die Frage, ob die Art der Beeinflussung von der Natur des Neutralteils abhängig ist oder nicht, beziehungsweise, wie sie sich damit ändert. Ein zahlenmäßiger Vergleich läßt sich

¹⁾ B. 46, 3103 [1913].

anstellen, wenn man ermittelt, um wie viel z. B. die absolute Dissoziationstemperatur eines Jodides größer ist als die eines Bromides, und indem man dann die erhaltenen Werte für die verschiedenen Verbindungsgruppen, wie Ammoniakate, Methylamin-Verbindungen usw. vergleicht. Die Berechnung der Quotienten $\frac{T_J}{T_{Br}}$, $\frac{T_{Br}}{T_{Cl}}$ und $\frac{T_J}{T_{Cl}}$ ist wie in den früheren Abhandlungen aus den Isochoren vorgenommen. Sie sind im Folgenden zusammengestellt. Ausführlichere Zahlenangaben werden in der später erscheinenden Dissertation von R. Linn gegeben.

Methylamin-Verbindungen.

	Quotient der Dissoziationstemperaturen		J:Cl	Zahl der umgelagerten Moleküle
	J:Br	Br:Cl		
Ni	1.055	1.096	1.154	6
Co	1.059	1.085	1.150	6
Mn	1.020	1.117	1.141	6
Fe	1.016	1.092	1.106	5
Cu	1.015	1.020	1.030	4
Zn	0.970	0.979	0.950	5
Cd	1.085	—	—	3

Aethylamin-Verbindungen.

Ni	1.062	—	—	6
Ni	1.045	1.115	1.167	4
Co	1.056	1.091	1.147	4
Mn	1.042	1.073	1.103	4

Dimethylamin-Verbindung.

Ni	1.073	—	—	4
----	-------	---	---	---

Leider ist die Zahl der angelagerten Neutralteile recht verschieden, was Vergleiche erschwert. Betrachten wir zunächst die Moduln der Methylamin-Verbindungen, so liegen hier die Verhältnisse ähnlich, wie dies früher¹⁾ für die Ammoniakverbindungen gefunden wurde. Die Kupfer- und Zinkverbindungen verhalten sich nämlich anders als die übrigen. Bei ihnen sind die Moduln nahezu gleich 1, beim Zink sogar, wie bereits bei den Ammoniakaten, kleiner als 1, d. h. hier hat das Chlorid die höchste Dissoziationstemperatur. Beim Kupfer und Zink ist es also von geringer Bedeutung für die Tension, ob eines der Halogene gegen das andre ausgetauscht wird, die Tension wird beim Zink, wie aus der Tabelle im vorigen Abschnitt hervorgeht, auch durch Methylierung des Ammoniaks nicht wesentlich beeinflußt, noch dazu in umgekehrtem Sinne wie bei den andren Metallen.

¹⁾ Ph. Ch. 81, 526 [1913].

Bei den Ammoniakaten des Mangans und teilweise auch des Eisens hatten sich die Moduln als besonders groß gezeigt; diese Erscheinung tritt bei den Methylamin-Verbindungen zurück, das Verhältnis $J : Cl$ hat sich auf das normale Maß, teilweise sogar noch mehr, verkleinert. Dafür zeigt sich aber bei diesen beiden Metallen eine besondere Abnahme des Moduls $J : Br$.

Ganz durchgängig ist der Modul $J : Br$ kleiner als der Modul $Br : Cl$; dies wurde auch schon bei den Ammoniakaten festgestellt und es zeigt sich auch bei den Äthylamin-Verbindungen. Es ist also als sicher zu betrachten, daß in diesen Verbindungsreihen die Nebenvalenz-Energie vom Jodid zum Bromid weniger abnimmt als vom Bromid zum Chlorid. Dies zeigt sich auch in sehr lehrreicher Weise aus der auf S. 3760 wiedergegebenen Tabelle, in der die verschiedenen Additionsprodukte gleicher Salze einander gegenübergestellt sind. Mit Ausnahme von Eisen und Mangan ist die Abnahme der Nebenvalenz-Energie durch Methylierung am stärksten beim Chlorid, schwächer beim Bromid, am geringsten beim Jodid. Es ist so, als würde ein in Bezug auf seine Nebenvalenzen schon geschwächtes Molekül durch gleiche Veränderung stärker geschwächt als ein solches mit stärkeren Nebenvalenzen. Unter den gleichen Gesichtspunkt fällt das Verhalten der Zinksalze: Im Gegensatz zu allen andren steigt hier die Affinität nicht nur vom Jodid zum Bromid, sondern sie steigt auch bei der Methylierung des Ammoniaks. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß beim Zinkhalogenid der Neutralteil stärker unter dem Einfluß des Anions steht, als bei den andren Salzen. Man kann nämlich zeigen, daß die bei den bisher besprochenen Verbindungen gefundenen Verhältnisse sich ins gerade Gegenteil verkehren, wenn es sich um komplexe Anionen anstatt um komplexe Kationen handelt. Die Frage nach der Beständigkeit der Nebenvalenz-Verbindungen steht in engem Zusammenhange mit der Frage nach dem Einfluß des positiven und des negativen Molekülteils auf den Neutralteil. Diesem Gegenstand wird eine der nächsten Abhandlungen gewidmet sein.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.