

Zum Nachweis der Resorption wurden einem 1700 g schweren Kaninchen um 11.20 Uhr vormittags und 4.30 Uhr nachmittags je 0.25 g Diantipyrylharnstoff per os verabreicht. Am folgenden Tage um 9 Uhr früh wurde das Tier getötet. Der saure Mageninhalt wurde auf dem Wasserbade getrocknet, pulverisiert, mit Sodalösung durchfeuchtet, nochmals getrocknet und dann am Soxhlet mit Chloroform 5 Stunden extrahiert, der Rückstand nochmals mit frischem Chloroform 1½ Stunden ausgekocht. Die vereinigten Chloroformextrakte abdestilliert, der Rückstand mit warmer, verdünnter Salzsäure digeriert, filtriert, schwach mit Soda alkalisiert und zur Trockne verdampft.

Die zurückbleibende Salzmasse wurde dann wieder 1 Stunde lang mit Chloroform ausgekocht, filtriert und das Chloroform verdunstet.

Die gleiche Operation wurde mit dem gesamten Darminhalt vom Duodenum bis zum Dickdarm inklusive, und mit dem gesammelten Kot wiederholt.

Es wurden so

aus dem Darminhalt	0.03 g
aus dem Kot	0.02 •
zusammen	0.05 g

unveränderter Diantipyrylharnstoff isoliert, d. i. 10 % der verabreichten Dosis. Bei der leichten Isolierbarkeit des Diantipyrylharnstoffs ist nicht anzunehmen, daß nach obigem Verfahren wägbare Mengen dem Nachweis entgangen wären.

Die Tierversuche wurden im physiologischen Institut der Universität Zürich angestellt. Hrn. Prof. Dr. J. Gaule spreche ich auch an dieser Stelle für seine wertvolle Unterstützung mit Rat und Tat meinen ergebensten Dank aus.

Die Elementaranalysen wurden im chemischen Laboratorium von Dr. H. Weil, München, größtenteils nach der mikroanalytischen Methode von Pregl ausgeführt.

Winnenden (Württemberg), 14. August 1915.

215. Fritz Ephraim und Edouard Bolle: Über die Natur der Nebenvalenzen. XII.: Ammoniakate des Kupfers.

(Eingegangen am 27. September 1915.)

In Ergänzung unserer letzten Mitteilung¹⁾ machen wir im Folgenden noch einige Angaben über die Darstellung und Existenzfähigkeit von Cupri-Ammoniakaten.

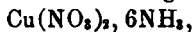
Keines der untersuchten Cuprisalze mit zweibasischen Säuren vermag bei der Temperatur einer Eis-Kochsalz-Kältemischung ein Hexammin zu geben, im Maximum wird die Pentamminstufe erreicht. Viele Salze einbasischer Säuren geben dagegen Hexamine.

¹⁾ B. 48, 638 [1915].

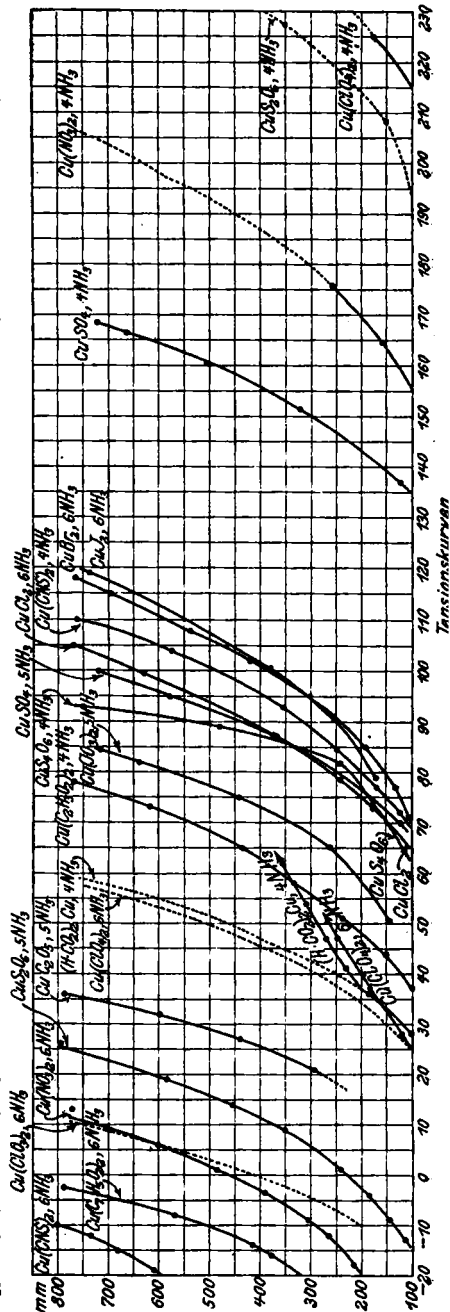
Es ist auffallend, daß in mehreren Fällen, wo das Hexammin nur bei besonders niedriger Temperatur beständig ist, das Tetrammin noch bei besonders hohen Temperaturen existiert. — Die Reihenfolge der Wirkung der Anionen auf die Haftfestigkeit des Ammoniaks ist eine durchaus andere als bei den Nickel-salzen¹⁾, sie ähnelt mehr derjenigen bei den Zinksalzen, ist aber auch von dieser verschieden. Eine theoretische Besprechung der Resultate schieben wir auch heute noch auf. Die beigegegebene Kurventafel veranschaulicht die Tensionen sämtlicher bisher gemessenen Cupri-Ammoniakverbindungen; die punktierten Kurvenzüge beziehen sich auf theoretisch ermittelte Werte, die Besprechung der Kurven erfolgt bei den einzelnen Verbindungen.

Cupri-nitrat mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

In der Literatur findet sich die Beschreibung von Ammoniakaten des Kupfernitrats mit 4, 5 und $\frac{23}{4}$ Molekülen Ammoniak. Die beiden letzten Produkte konnten wir nicht erhalten, dagegen entstand die Verbindung:



die bisher nicht beschrieben wurde; die Existenz des Te-



¹⁾ Ephraim, B. 46, 3113 [1913].

trammins konnten wir bestätigen, man erhält es am besten durch Einleiten von Ammoniakgas in eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Kupfernitrat. Die nach der Sättigung ausfallenden Krystalle sind jedoch nie wasserfrei, sondern enthalten meist $1-1\frac{1}{2}\%$ Wasser als Beimengung oder als Ersatz für einen Teil des Ammoniaks. Eine Probe enthielt z. B. nur 25.2 % Ammoniak anstatt 26.66 %. Dieses Wasser kann man vertreiben und durch Ammoniak ersetzen, wenn man die Verbindung im Ammoniakstrome auf über 100° erhitzt und dann in diesem Gase erkalten läßt. Dennoch scheinen die zurückbleibenden Wasserspuren die Aufnahme der Tensionskurve zu beeinflussen. Von mehreren Kurvenaufnahmen verdient die folgende am meisten Vertrauen:

Temp.:	143	153.5	154.5	175.5°
Druck:	65	85	157	255 mm.

Die Richtigkeit dieser Aufnahme vorausgesetzt, läßt sich Atmosphärendruck der Substanz zu etwa 206° berechnen.

Aus dieser Verbindung erhält man das Hexammin bereits bei Behandlung mit Ammoniakgas in einer Kältemischung.

3.05 g Sbst. addierten 0.42 g NH_3 ; ber. für 2 Mol.: 0.41 g.

Diese Substanz, welche die gewöhnliche Farbe der Cupri-Hexamminverbindungen zeigt, besaß folgende Tension:

Temp.:	—18	—12	—9	—3.5	1	6	13°
Druck:	213	264	303	390	485	600	771 mm.

Die Kurve ist ein wenig geneigter, als sie normalerweise sein sollte. Die Ursache solcher geneigten Kurvenformen ist in früheren Abhandlungen auf die Bildung fester Lösungen beim Abbau zurückgeführt worden.

Cupri-perchlorat mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Das Tetrammin wurde bereits von Salvadori¹⁾ beschrieben und seine Tension gemessen, wenigstens für Druckwerte bis zu 225 mm. Extrapoliert man die Tensionskurve bis zum Atmosphärendruck, so ergibt sich für diesen eine Temperatur von etwa 270° , das ist die höchste aller beobachteten Cupriammoniakate.

Eine nach Salvadoris Vorschrift dargestellte Substanz enthielt merklich zu wenig Ammoniak, dafür wieder etwas Wasser. Sie wurde zunächst in der beim Nitratschmelzen beschriebenen Weise möglichst vom Wasser befreit und dann bei Zimmertemperatur weiter mit Ammoniak behandelt, wobei sie zwei weitere Moleküle des Gases aufnahm.

5.45 g Sbst. addierten 0.59 g NH_3 ; ber. für 2 Mol.: 0.59 g.

Infolge des Ammoniakmangels der Ausgangssubstanz war dennoch die gesamte Ammoniakmenge etwas zu niedrig:

¹⁾ G. 42, I, 458 [1912].

0.1964 g Sbst.: 30.81 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Cu(ClO₄)₂, 6NH₃. Ber. NH₃ 28.89. Gef. NH₃ 26.70.

Die Tensionskurve ergab folgende Werte:

Temp.:	20	28	37	47	52	60.5	70	75	83°
Druck:	74	119	182	247	312	409	543	617	744 mm.

Diese Kurve zeigt wieder die typische Schräglage der Kurven von Substanzen, die bei ihrem Abbau feste Lösungen ergeben. Damit steht auch in Übereinstimmung, daß nach mäßigem Auslassen von Ammoniakgas der Druck bei 83° nur noch auf 625 mm stieg. Man darf daher nur die untersten Kurvenwerte als der reinen Hexamminverbindung zukommend ansehen und muß aus ihnen den Wert für Atmosphärendruck extrapolieren. Er kommt der Temperatur 57° nahe.

Cupri-thiosulfat mit 4 Mol. Ammoniak.

Die Verbindung wurde schon von Pudschies¹⁾ auf nassem Wege dargestellt. Sie enthält so nach unserer Erfahrung aber stets Wasser, demnach zu wenig Ammoniak. In einem Falle ergab die Analyse nur 25.76 statt 27.98% Ammoniak. Auch hier kann man das Wasser durch Ammoniak ersetzen, wenn man die Substanz längere Zeit bei 80° im Ammoniakstrome digeriert.

0.2816 g Sbst.: 46.81 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

CuS₂O₃, 4NH₃. Ber. NH₃ 27.98. Gef. NH₃ 28.29.

Die Verbindung besaß bei 66° eine Tension von 103, bei 77° eine solche von 118 mm. Oberhalb 80° begann sie sich unter Entwicklung eines nicht wieder resorbierbaren Gases zu zersetzen. Bei 85° erfolgt die Zersetzung noch sehr langsam. Eine Extrapolation der Tensionskurve auf Atmosphärendruck wäre nach den erhaltenen Daten mit großer Unsicherheit behaftet. Sicher ist nur, daß dieser Druck nicht unter 110° erreicht wird.

Das Tetrammin nimmt auch in Eis keine größeren Ammoniakmengen auf.

Cupri-dithionat mit 4 und 5 Mol. Ammoniak.

Außer der längst bekannten Tetramminverbindung hat Horn²⁾ eine solche mit neun Mol. Ammoniak beschrieben, die ohne Zwischenstufe bei Zimmertemperatur in das Tetrammin übergehen soll. Dies ist nicht richtig, vielmehr läßt sich leicht auch ein Pentammin darstellen, wenn man das, wie früher beschrieben, von den letzten Wasser-

¹⁾ Dissert. Straßburg, 53.

²⁾ Am. 39, 212 [1908].

spuren befreite Tetrammin in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit gasförmigem Ammoniak behandelt.

3.774 g Sbst. addierten 0.216 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. NH_3 : 0.217 g.

Die Tensionskurve dieses Pentammins verläuft durchaus regelmäßig:

Temp.:	—20	—13	—9	—4	1	9	14	19	26°
Druck:	60	113	143	183	237	351	455	585	794 mm.

Das nach völligem Absaugen des fünften Ammoniakmoleküls zurückbleibende Tetrammin zeigte folgende Drucke:

Temp.:	112	149	171	184°
Druck:	24	34	41	77 mm.

Bei Temperaturen über 200° stieg der Druck rasch und dauernd und es bildete sich an den Rohrwandungen ein gelbbraunes, schwefelhaltiges Sublimat. Aus dem letzten mit Sicherheit aufgenommenen Kurvenpunkt läßt sich die Temperatur bei Atmosphärendruck des Ammoniaks auf angenähert 250° berechnen.

Cupri-tetrathionat mit 4 Mol. Ammoniak.

Man erhält die Verbindung durch Sättigen der konzentrierten Lösung des Kupfertetrathionats mit Ammoniakgas, wobei Erwärmung vermieden werden muß. Sie bildet schöne, hellblaue Krystalle, die auch in einer Kältemischung kein Ammoniak mehr aufnehmen.

0.2200 g Sbst.: 30.64 ccm $\frac{1}{10}$ - H_2SO_4 . — 0.3716 g Sbst.: 0.0892 g Cu_2S .

$\text{Cu}_2\text{S}_4\text{O}_6, 4\text{NH}_3$. Ber. NH_3 19.15, Cu 17.74.

Gef. „ 18.33, „ 19.13.

Die Verbindung besitzt folgende Drucke:

Temp.:	20.5	50	65	82	89	93°
Druck:	5	87	116	240	480	753 mm.

Die Tensionen stellen sich hier besonders langsam ein.

Cupri-rhodanid mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Außer den bereits länger bekannten Ammoniakaten mit 2 und 4 Molekülen Ammoniak will Horn ein solches mit fünf Molekülen erhalten haben, das bei 10° Atmosphärendruck besitzt. Statt dieses Körpers gewannen wir ein Hexammin, als wir das Tetrammin in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit Ammoniakgas behandelten.

2.25 g Tetrammin addierten in der Kältemischung 0.31 g NH_3 ; ber. für 2 Mol. NH_3 0.31 g.

Die Darstellung der Substanz wurde direkt am Manometer vorgenommen. Die folgenden Tensionwerte wurden ermittelt.

Temp.:	—19	—15	—12°
Druck:	609	680	733 mm.

Die Kurve zeigt einen etwas schrägen Verlauf, das reine Hexamin dürfte bei etwa -15° Atmosphärendruck besitzen. Die sich aus der Schräglage der Kurve ergebende Bildung fester Lösungen beim Abbau wurde dadurch noch wahrscheinlicher gemacht, daß nach kurzem Absaugen von Ammoniak der Druck bei -10° nur noch auf 425 mm stieg.

Nunmehr wurde bei gewöhnlicher Temperatur so lange Ammoniak abgesaugt, bis der Druck sehr bedeutend gesunken war. Der Rückstand bestand aus dem Tetrammin. Er zeigte folgende Drucke:

Temp.:	17.5	40.5	55.5	66.5	72	77	84.5	93	104	110°
Druck:	3	14	39	83	123	169	249	354	574	765 mm.

Ein direkt aus wäßriger Lösung hergestelltes Tetrammin zeigte eine hiermit fast identische Druckkurve.

Cupri-formiat mit 4 Mol. Ammoniak.

Im Trockenschrank bei 130° erhitztes Cupriformiat erwies sich als völlig wasserfrei.

6.79 g Sbst. addierten 2.98 g NH_3 ; ber. für 4 Mol.: 3.02 g.

In einer Kältemischung wurde kein Ammoniak mehr aufgenommen. — Die Tension der Verbindung war die folgende:

Temp.:	-13	-5	-2	11	20	28	36	41	47	54	62°
Druck:	9	15	19	41	66	98	184	230	269	312	367 mm.

Nach dem Erkalten, wobei alles Ammoniak resorbiert wurde, ergab sich bei nochmaliger Aufnahme die gleiche Kurve. Diese Kurven zeigen einen Knickpunkt bei etwa 37° , die Substanzen sind bei höherer Temperatur zusammengebacken, erleiden also offenbar oberhalb 37° eine Veränderung. Berechnet man den hypothetischen Kurvenverlauf über diesen Umwandlungspunkt hinaus, so erhält man Atmosphärendruck bei etwa 59° .

Cupri-oxalat mit 5 Mol. Ammoniak.

Die Angaben über diese Verbindung¹⁾ seien durch folgende Druck-Temperaturaufnahme ergänzt:

Temp.:	-19	-2	6	16	21	27	32	38°
Druck:	5	15	26	48	294	438	597	788 mm.

Diese Kurve steigt bis 16° nur ganz unbedeutend; dann plötzlich rapide, schließlich nimmt sie einen normalen Verlauf. Man muß annehmen, daß die Substanz stark zur Übersättigung neigt, die oberhalb 16° relativ rasch aufgehoben wird. Auch bei den höheren Temperaturen erfolgt die Einstellung nur langsam.

¹⁾ B. 48, 648 [1915].

Cupri-benzoat mit 3, 4 und 5 Mol. Ammoniak.

Die eigenartigen Farbenercheinungen, die bei der Behandlung von Cupribenzoat mit Ammoniakgas auftreten, beweisen, daß es sich bei diesem Ammin um einen anderen Verbindungstypus handelt, als bei den früher besprochenen Ammoniakaten. Besonders ist ein rotes Triammin auffallend.

Cupribenzoat enthält, durch Vermischen konzentrierter Lösungen von Cuprisulfat und Natriumbenzoat gefällt, nach dem Trocknen an der Luft 2 Moleküle Wasser. Durch Erwärmen im Trockenschrank auf 125° lassen sich diese austreiben, wobei wasserfreies Salz von hellblauer Farbe hinterbleibt. Behandelt man dies bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Ammoniak, so färbt es sich zuerst violett, dann prächtig kupferrot und enthält nun drei Moleküle des Gases. Mehr Ammoniak wird in einer Kältemischung absorbiert. Hier tritt bei einem Gehalt von vier Ammoniakmolekülen die gewöhnliche dunkelblaue Farbe der Kupfertetrammine auf, die aber bei längerem Digerieren bei gleicher Temperatur weitere Veränderung erleidet: sie wird bei viereinhalb Molekülen graublau, bei fünf Molekülen grün. Die graublaue Farbe ist jedenfalls eine Mischfarbe. Bringt man die Substanz wieder auf Zimmertemperatur, so wird die Farbenskala in umgekehrter Reihenfolge wieder durchlaufen, beständig ist hier das rote Triammin.

3.29 g Sbst. addierten bei Zimmertemp. 0.72 g NH_3 ; ber. für 3 Mol. 0.82 g. — In der Kältemischung war die blaue Farbe am reinsten bei einem Ammoniakgehalt von 1.05 g; ber. für 4 Mol. 1.09 g. — Im Maximum wurden addiert: 1.37 g; ber. für 5 Mol. 1.36 g NH_3 .

Es wurde nur die Tension des Pentammins gemessen, dessen Kurve normal ist:

Temp.:	—16	—14	—8	—2.5°
Druck:	378	414	569	790 mm.

Die Dissoziationswärmen.

Die folgende Tabelle enthält die absoluten Dissoziations-temperaturen aller bisher untersuchten Cupriammoniake, sowie die nach der Nernstschen Formel berechneten Bildungswärmen. Hieraus ergibt sich eine Übersicht über die Haftintensität der Ammoniakmoleküle an den verschiedenen Cuprisalzen. Wo, wie aus dem Text ersichtlich, die Dissoziationstemperatur nur durch Extrapolation ermittelt werden konnte, sind natürlich kleine Ungenauigkeiten möglich.

Verbindung	Absolute Temp. der Dissoziation	Bildungswärme
$\text{Cu}(\text{CNS})_2, 6\text{NH}_3$	258 ⁰	8.9 Cal.
$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, 5\text{NH}_3$	270	9.3 »
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3^{1)}$	284	9.8 »
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	284	9.8 »
$\text{CuS}_2\text{O}_6, 5\text{NH}_3$	298	10.4 »
$\text{CuC}_2\text{O}_4, 5\text{NH}_3^{2)}$	308.5	10.8 »
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{NH}_3$	330	11.6 »
$\text{Cu}(\text{CO}_2\text{H})_2, 4\text{NH}_3$	332	11.7 »
$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2, 4\text{NH}_3^{3)}$	346	12.2 »
$\text{Cu}(\text{J O}_2)_2, 5\text{NH}_3^{1)}$	358	12.7 »
$\text{CuS}_4\text{O}_6, 4\text{NH}_3$	366	13.0 »
$\text{CuSO}_4, 5\text{NH}_3^{3)}$	374	13.3 »
$\text{CuCl}_2, 6\text{NH}_3^{4)}$	377.5	13.5 »
$\text{Cu}(\text{CNS})_2, 4\text{NH}_3$	>383	>13.7 »
$\text{CuBr}_2, 6\text{NH}_3^{4)}$	391	14.0 »
$\text{CuJ}_2, 6\text{NH}_3^{3)}$	393	14.1 »
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3^{1)}$	431	15.6 »
$\text{CuSO}_4, 4\text{NH}_3^{3)}$	442.5	16.0 »
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	479	17.4 »
$\text{CuS}_2\text{O}_6, 4\text{NH}_3$	523.5	19.3 »
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, 4\text{NH}_3^{5)}$	541	20.0 »

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

216. Paul Pfeiffer: Farbendimorphismus bei Stilben-Derivaten.

[Unter experimenteller Mitarbeit von S. Braude, J. Kléber,
G. Marcon und P. Wittkop.]

(Eingegangen am 30. September 1915.)

1. Die verschiedenfarbigen Formen⁶⁾.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung der Nitro-methoxy-stilbene wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß viele dieser Verbindungen in zwei verschiedenfarbigen Formen auftreten. einer gelben und einer orangen.

¹⁾ Ephraim und Jahnsen, B. 48, 46 [1915].

²⁾ Ephraim und Bolle, B. 48, 648 [1915].

³⁾ Ephraim, Ph. Ch. 83, 210 [1913].

⁴⁾ Ephraim, Ph. Ch. 81, 513 [1913].

⁵⁾ Salvadori, G. 42, I, 458 [1912].

⁶⁾ Einzelheiten über die Darstellung der Stilbene siehe im experimentellen Teil.