

$C_{20}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 76.92, H 3.85, N 8.97.
Gef. » 76.71, » 3.98, » 8.87.

Der Körper zersetzt sich, ohne zu schmelzen, zwischen 170° und 175°. Die Tatsache, daß er weiß ist, hat ein ganz besonderes Interesse und beweist, daß im Terephthalal-di-cyanacetophenon der mittlere Benzolring bei der Farbgebung eine wichtige Rolle spielt. Die Bedeutung des mittleren Ringes zeigt sich übrigens schon beim Distyrylbenzol, das ja gelb ist, während das Diphenylbutadien, das diesen mittleren Ring nicht besitzt, noch rein weiß ist.

p-Dimethylamino-cyanstilben, $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH:C(CN).C_6H_5$.
(Gemeinsam mit Dr.-Ing. Emil Meyer.)

Diese wegen ihrer prächtigen Fluorescenz so interessante Verbindung ist leicht herzustellen und bildet sich in guter Ausbeute bei der Kondensation von Dimethylamino-benzaldehyd mit Benzylcyanid vermittels Kalis. Aus Alkohol umkristallisiert wird sie in Form von gelben Blättchen erhalten, die bei 136° schmelzen. Sie löst sich in Alkohol und Äther schwer, dagegen in Benzol, Aceton, Pyridin und namentlich Chloroform ziemlich leicht.

0.1996 g Sbst.: 0.6009 g CO_2 , 0.1142 g H_2O . — 0.1858 g Sbst: 18.4 ccm N (13°, 735 mm).

$C_{17}H_{16}N_2$. Ber. C 82.26, H 6.45, N 11.29.
Gef. » 82.20, » 6.41, » 11.32.

Die Substanz bietet ein dankbares Feld für physikalische Fluorescenzforschungen. Ihr Fluorescenzvermögen hängt von der Temperatur ab und ist bei 100° erheblich geringer als bei gewöhnlicher Temperatur.

80. Fritz Ephraim und Seb. Millmann: Über die Natur der Nebenvalenzen. XIV. Der Einfluß der Wertigkeit auf die Nebenvalenz-Energie.

(Eingegangen am 4. Dezember 1916.)

In Fortsetzung der systematischen Untersuchung über die Festigkeit der Nebenvalenz-Bindungen¹⁾ prüften wir nunmehr den Einfluß des Wertigkeitswechsels des Zentralatoms auf die Stabilität der Ammoniakate. Wir verglichen durch Messung des Ammoniakdruckes die Beständigkeit von Ferro- und Ferri-hexamminverbindungen, von Chromo- und Chromihexamminen, Thallo- und Thalli-, Plato- und Plati-

¹⁾ XIII. Mitteilung: B. 49, 2007 [1916].

verbindungen und betrachteten auch die Ammoniakate eines fast ausschließlich dreiwertigen Elementes, des Aluminiums.

Die Messungen bestätigten unsere Erwartung, daß sich die Haftfestigkeit des Ammoniaks mit wachsender Valenz des Zentralmetalls erhöht. Diese Regel wird von der Abegg-Bodländerschen Theorie verlangt¹⁾. Sie läßt sich in anderer Weise auch aus der Starkschen Auffassung von der Nebenvalenz-Bindung²⁾ voraussehen. Betrachtet man nämlich diese als hervorgerufen durch Übergreifen von Kraftlinien, die innerhalb eines Atoms oder Moleküls verliefen, auf ein anderes Atom oder Molekül, so wird dies Übergreifen um so besser stattfinden können, je mehr sich die Kraftfelder herauswölben. Die Auswölbung wird aber bei Anhäufung gleichnamiger Ladungen auf dem Atom an Intensität zunehmen, somit wird mit Zunahme der Hauptvalenzzahl auch eine Steigerung der Nebenvalenz-Betätigung erfolgen.

Die Verbindungen des Eisens gehorchen auffallenderweise dieser Regel nicht; hier sind die Ferro- den Ferri-amminen an Beständigkeit überlegen.

Erschwert wurden die Untersuchungen zum Teil aufs äußerste durch die schon früher beobachtete³⁾ und gerade bei dreiwertigen Elementen besonders auftretende Schwierigkeit, mit der sich die Gleichgewichte einstellen. Auf die mutmaßlichen Gründe hierfür, sowie überhaupt auf die theoretische Betrachtung der beobachteten Erscheinungen wird später eingegangen werden.

Versuche.

Eisenverbindungen⁴⁾.

Ferrisulfat mit 12 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Ferrisulfat absorbiert Ammoniakgas unter beträchtlichem Aufschwollen und färbt sich dabei ein wenig grau.

11.50 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ absorbierten 5.64 g NH_3 ; ber. für 12 Mol.: 5.86 g.

Die Verbindung besaß folgenden Ammoniakdruck:

| | | | | | | | |
|--------|---|-----|------|------|------|----|-----|
| Temp.: | 0 | 8.5 | 16.2 | 22.2 | 29.3 | 36 | 37° |
|--------|---|-----|------|------|------|----|-----|

| | | | | | | | |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|
| Druck: | 80 | 127 | 194 | 290 | 475 | 705 | 745 mm |
|--------|----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|

Die Dissoziationswärme, nach der Näherungsformel berechnet, beträgt 10.9 Kal. bei Atmosphärendruck.

¹⁾ Z. a. Ch. 20, 471 [1899].

²⁾ Prinzipien der Atomdynamik, III. Teil, 129.

³⁾ F. Ephraim, Ph. Ch. 83, 199 [1913]; B. 48, 1775 [1915]; W. Biltz, Z. a. Ch. 83, 177 [1915].

⁴⁾ Messungen an Ferroverbindungen vergl. Ephraim, Ph. Ch. 81, 520 [1913]; 83, 209 [1918].

Entfernt man durch Absaugen etwas Ammoniak, so liegen die zu gleichen Drucken gehörigen Temperaturen höher, und zwar um so mehr, je stärker der Ammoniak-Entzug ist. Dies Verhalten deutet auf Bildung fester Lösungen beim Abbau¹⁾.

Ferribromid mit 6 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Ferribromid wurde in bequemer Weise durch mehrmonatliches Stebenlassen von Eisenpulver über einer Schale mit getrocknetem Brom im Exsiccator gewonnen. Das Ferribromid schwollt beim Behandeln mit Ammoniak auf das Dreifache seines Volumens an. Dabei ballt es sich anfangs zusammen, indem es dunkelbraun wird, und zerfällt später wieder zu einem körnigen Pulver.

12.32 g FeBr_3 addierten 4.27 g NH_3 ; ber. für 6 Mol : 4.22 g.

Die Tensionsmessung ergab:

| | | | | | | |
|--------|----|-----|------|------|-----|--------|
| Temp.: | 0 | 16 | 30.5 | 40.2 | 49 | 53° |
| Druck: | 73 | 156 | 331 | 490 | 661 | 734 mm |

Diese Kurve liegt etwas schräg, die Tension wird beim Abpumpen geringer. Da demnach auch hier feste Lösungen beim Abbau auftreten, so liegt die Tensionskurve der reinen Verbindung etwas oberhalb der gemessenen, und Atmosphärendruck ist nahe bei 45° anzunehmen. Die Dissoziationswärme beträgt bei dieser Temperatur 11.2 Kal.

Ferrichlorid mit 6 Mol. Ammoniak.

Die Volumenvergrößerung bei der Ammoniak-Addition ist höchst beträchtlich, das äußerst feinpulvige Hexammin ist hell sandgelb. Zur Aufnahme der Tensionskurve wurde ziemlich viel Substanz benutzt, so daß eine Herabdrückung der Tension infolge von Ammoniakverlust möglichst ausgeschaltet wurde; dennoch zeigte die Kurve ziemlich schräge Lage; besondere Versuche zeigten auch hier das Auftreten fester Lösungen beim Abbau.

| | | | | | | |
|--------|------|------|-----|-----|-----|--------|
| Temp.: | 27.5 | 38.3 | 49 | 58 | 65 | 70.5° |
| Druck: | 112 | 200 | 324 | 468 | 586 | 714 mm |

Es würde hier der bisher einzige dastehende Fall vorliegen, daß das Hexamminchlorid einen geringeren Dampfdruck hätte als das Hexamminbromid. Diese Tatsache, im Verein mit der auffallenden Form der Kurve, machte es wünschenswert, die Substanz noch in anderer Weise zu bereiten und ihren Druck zu messen. Zu diesem Zweck wurde die wasserfreie Doppelverbindung K_2FeCl_5 mit Ammoniak

¹⁾ Ephraim, Ph. Ch. 83, 199 [1913].

behandelt. Auch sie nahm, allerdings sehr viel langsamer, 6 Mol. Ammoniak auf und gab folgende Kurve:

| | | | | | | |
|--------|-----|-----|------|------|-----|--------|
| Temp.: | 0 | 14 | 20.5 | 26.5 | 32 | 40.5° |
| Druck: | 130 | 275 | 365 | 450 | 560 | 720 mm |

Sollte es sich hier nicht um das Ammoniakat des Doppelsalzes handeln, sondern um das des Ferrichlorids, so hätte sich die Dissoziations temperatur bei dem oben zuerst angeführten Versuch um 30° zu niedrig ergeben. Ein so großer Versuchsfehler ist nicht wahrscheinlich. Theoretisch lässt sich auch die Existenz von Doppelsalz-Ammoniakaten ebenso denken wie diejenige von Doppelsalz-Hydraten.

Aber in praxi sind solche Doppelammoniakate nicht häufig dargestellt worden, und einige Versuche zeigten, daß wenigstens diejenigen zweiwertiger Zentralmetalle keine große Beständigkeit besitzen.

Es mögen hier diejenigen Versuche eingeschaltet werden, welche angestellt wurden, um zu untersuchen, ob wasserfreie Doppelsalze bei Behandlung mit gasförmigem Ammoniak ein Ammoniakat ergeben, ohne zu zerfallen, oder ob die entstehenden Ammoniakate diejenigen ihrer Komponenten sind.

Kalium-Kupferchlorid, KCuCl_3 . — Das schöne rote Salz addiert mit Leichtigkeit 6 Mol. Ammoniak. Die Tensionsaufnahme führt zu einer Kurve, die mit derjenigen des Kupfer-hexamminchlorids völlig identisch ist. Bei gänzlichem Entzug des Ammoniaks hinterbleibt nicht wieder die rote Verbindung, sondern ein schwarzbraunes Pulver von der Farbe des wasserfreien Kupferchlorids. Das komplexe Salz ist also bei der Ammoniak-Aufnahme völlig gespalten worden.

Alkali-Nickelchloride. — Solche sind bisher nicht beschrieben worden. Schmilzt man äquimolekulare Mengen von Nickelchlorid und Kaliumchlorid zusammen, so tritt bereits bei gelinder Wärme Sinterung ein, und die Masse färbt sich intensiv indigo blau; bei dunkler Rotglut entsteht eine dünnflüssige Schmelze, die beim Erstarren zunächst ihre sehr intensive Farbe beibehält, aus der wohl die Existenz einer Verbindung zu folgern ist. Bei weiterem Abkühlen aber verändert sich die Farbe völlig, wird rotbraun und um so heller, je kälter sie wird. Schließlich besitzt sie den Farnton der Bleiglätte. Hebt man während des Erstarrens eine Probe mit dem Platinspatel heraus, so findet man nadelförmige Krystalle. Verwendet man zur Schmelze die vierfache Menge Kaliumchlorid, so werden die äußeren Erscheinungen nicht geändert. Auch Natriumchlorid, das eine schwerer flüssige Schmelze liefert, gibt die gleichen Farberscheinungen; das Endprodukt besteht aus einem leicht zerbröckelnden Kuchen, der aus schönen, messinggelb glänzenden Krystallen besteht. — Alle diese

Schmelzen addieren im Ammoniakstrom 6 Mol. des Gases pro Nickelatom und liefern ein höchst voluminöses, weißlich-violettes Pulver. Die Tensionskurven aller Substanzen sind identisch, sie erreichen bei etwa 172° Atmosphärendruck, während reines Hexammin-Nickelchlorid bei 177° dissoziiert. Die Differenz ist zu gering, um mit Sicherheit die Existenz eines Alkali Nickelammoniakates daraus herzuleiten.

Kalium-Nickelsulfat. — Der Farbwechsel beim Erkalten der Alkali-Nickelchloride ließ es als möglich erscheinen, daß diese Doppelsalze zwar in der Hitze existieren, beim Abkühlen aber wieder zerfallen. Das Doppelsulfat $K_2SO_4 \cdot NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ist jedoch auch in der Kälte beständig und läßt sich scheinbar ohne Zersetzung entwässern. Das Anhydrid nahm in gleicher Weise Ammoniak auf wie die Doppelchloride, und seine Tension betrug z. B. 400 mm bei 130°, während die des Nickel-hexamminsulfats bei dieser Temperatur zu 440 mm beobachtet wurde. Unterschiede, die sehr wohl durch den Verteilungszustand und die Beimischungen bedingt sein können. — Man könnte nun annehmen, daß bei der Entwässerung des Salzes auch ein Zerfall eingetreten sei, und daß man es doch mit nichts anderem zu tun gehabt hätte, als mit einem durch Kaliumsulfat verunreinigten Nickelsulfat; aber das Beispiel des Kaliumkupfersulfats, das vor der Beladung mit Ammoniak sicher komplex und nachher sicher gespalten war, läßt einen Schluß auf paralleles Verhalten auch bei diesem Doppelsulfat zu.

Aluminiumverbindungen.

Aluminiumchlorid mit 6 Mol. Ammoniak.

Aluminiumchlorid vermag bei niederer Temperatur 9 Mol. Ammoniak aufzunehmen¹⁾, bei Zimmertemperatur absorbiert es deren sechs. Die Tensionsaufnahme zeigte, daß dennoch bei Zimmertemperatur etwas von einer höheren Verbindung im Hexammin erhalten bleibt, wohl in Form fester Lösung, denn die Druck-Temperatur-Kurve verläuft zunächst sehr flach, zeigt z. B. bei 49° schon 125 und bei 124.5° erst 728 mm. Entfernt man durch Absaugen etwas Ammoniak, so wird die Kurve steiler, und je mehr Ammoniak abgesaugt wird, um so mehr nähert sie sich normalem Verlauf, bis ein Punkt eintritt, bei dem weitere Entfernung von Ammoniak keine wesentliche Veränderung des Druckes mehr hervorruft. Diese Kurve kann dann als die normale des Hexammins betrachtet werden. Sie verläuft folgendermaßen:

| | | | | |
|-----------|------|------|-------|--------|
| Temp.: 47 | 69.5 | 97.5 | 123.3 | 128° |
| Druck: 19 | 39 | 140 | 518 | 390 mm |

¹⁾ Baud, A. ch. [8] 1, 14 [1904].

Atmosphärendruck wird bei 129.5° erreicht. Die Angabe von Baud, daß die Ammoniak-Entwicklung bis 150° unbedeutend ist, ist also nicht richtig; aus seinen thermochemischen Daten würde sich übrigens die Dissoziationstemperatur des Hexammins schon zu 77° berechnen¹⁾. Bei 129.5° berechnet sich die Dissoziationswärme nach der Näherungsformel zu 14.5 Kal.

Aluminiumbromid mit 6 Mol. Ammoniak.

Die Absorption von Ammoniak an wasserfreies Aluminiumbromid verläuft unter intermediärer Verflüssigung des Reaktionsproduktes, ähnlich wie dies beim Chloridammoniak von Baud beschrieben wurde.

4.83 g AlBr_3 absorbierten 1.90 g NH_3 ; ber. für 6 Mol. 1.84 g.

Entsprechend dem Zuvielgehalt dieser Substanz an Ammoniak traten bei der Tensionsaufnahme genau die gleichen Erscheinungen auf, wie beim Chlorid beschrieben. Die Aufangskurve war sehr flach, sie zeigte bei 0° bereits 50 mm Druck und bei 180° noch nicht 600 mm. Nach Absaugen von Ammoniak wurde die Kurve steiler, und nach Entfernung von 2.5 % Ammoniak besaß sie normale Form. Nunmehr hatte weiterer Ammoniak-Entzug nur noch geringen Einfluß.

| | | | | | |
|--------|-----|-------|-------|-----|--------|
| Temp.: | 148 | 171.5 | 196.5 | 211 | 229° |
| Druck: | 86 | 118 | 244 | 440 | 788 mm |

Atmosphärendruck wird demnach etwa bei 228° erreicht. Die Dissoziationswärme beträgt hier 18.4 Kal.

Aluminiumjodid mit 6 und mehr Mol. Ammoniak.

Die Differenz zwischen den Dissoziationspunkten der Hexammine des Aluminiumchlorides und -bromides beträgt 98.5° . Sie ist wesentlich größer als bei jedem anderen der untersuchten Metalle. Es war daher vorauszusehen, daß auch bei den Ammoniakaten der anderen Aluminiumverbindungen ungewöhnliche Differenzen auftreten werden. Wirklich liegt der Dissoziationspunkt des Aluminiumsulfat-Ammoniakes so niedrig, daß eine solche Verbindung selbst in Kältemischung nicht erhalten werden konnte, weder aus wasserfreiem Aluminiumsulfat, noch aus Ammoniak. Andererseits liegt der Dissoziationspunkt des Hexamminjodides so hoch, daß er nicht erreicht werden konnte, ohne daß anderweitige Zersetzung eintrat.

Franklin²⁾ hat kürzlich festgestellt, daß bei Behandlung von Aluminiumjodid bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas nicht nur das Hexammin, sondern noch ein höheres Ammoniakat gebildet wird,

¹⁾ Biltz, Z. a. Ch. 89, 154 [1914]. ²⁾ Am. Soc. 37, 847 [1915].

in dem er 20 Ammoniak-Moleküle annimmt. Auch wir beobachteten eine für das Hexammin zu große Ammoniak-Aufnahme.

4.92 g AlJ₃ absorbierten 1.415 g Ammoniak, d. h. 22.33% statt 20.03%.

Auffällig bleibt, daß es nicht gelingt, das Hexammin ganz in diese bei Zimmertemperatur beständige Verbindung zu verwandeln. Es erinnert dies an das Verhalten der Purpureoverbindungen gegen Ammoniak.

Es gelang sogar, die Tensionskurve der Beimischung mit zu hohem Ammoniakgehalt aufzunehmen:

| | | | |
|--------|------|------|--------|
| Temp.: | 19.5 | 52.5 | 80.5° |
| Druck: | 30 | 161 | 801 mm |

Atmosphärendruck wird bei 79.5° erreicht. Dissoziationswärme 12.5 Kal. Die Kurve verläuft regulär, nach Absaugen von wenig Ammoniak wurde eine sehr ähnliche erhalten, entzog man dann aber etwas mehr Ammoniak, so gaben die Rückstände sehr flache Kurven. Oberhalb 200° wurde schließlich die anderweitige Zersetzung unter Jodausscheidung so beträchtlich, daß eine Verfolgung der Drucke unmöglich war.

Die Stabilitätsunterschiede zwischen den Ammoniakaten des Aluminiums sind somit besonders groß und übertreffen die bei allen anderen Metallen beobachteten um das Vielfache.

Chromverbindungen.

Chromochlorid mit 3 und 6 Mol. Ammoniak.

Das Hexammin wurde bereits von Peters¹⁾ erhalten. Nach seinen Untersuchungen geht es im Vakuum in das Triammin über. Die Farberscheinungen bei der Addition des Ammoniaks an das wasserfreie Salz waren nicht ganz mit den Beobachtungen von Peters übereinstimmend. Das weiße Chromochlorid ging vielmehr über dunkelgrau in violett über und besaß nunmehr wohl einheitliche Zusammensetzung. Dann wurde es grünlich und zuletzt wieder sehr hell aschgrau. Die addierte Ammoniakmenge entsprach nicht völlig sechs Molekülen, doch ist die von Peters festgestellte Formel zweifellos richtig. Die Tension der Verbindung war folgende:

| | | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|-----|------|--------|
| Temp.: | 0 | 13 | 16 | 27 | 33.5 | 43.5° |
| Druck: | 104 | 194 | 228 | 387 | 517 | 744 mm |

Die Dissoziationswärme beträgt bei Atmosphärendruck 11.1 Kal. Entzieht man der Verbindung Ammoniak, so geht sie wieder in das violette Zwischenprodukt über, wobei der Druck allmählich und nicht

¹⁾ B. 42, 4833 [1909].

sprunghaft sinkt. Daher ist auch Atmosphärendruck für das reine Hexammin bei etwas niedrigerer Temperatur anzunehmen, als obige Kurve ergibt. Seine wahre Dissoziationstemperatur dürfte etwa bei 40° liegen.

Das violette Zwischenprodukt, nach Peters das Triammin, besitzt folgende Tension:

| | | | | | | |
|--------|----|------|-----|-----|-----|--------|
| Temp.: | 44 | 59.5 | 72 | 86 | 92 | 95° |
| Druck: | 45 | 97 | 198 | 433 | 618 | 730 mm |

Bei häufigem Abpumpen von Ammoniak stellte sich der Druck immer wieder auf 685 mm bei 94.5° ein. Dissoziationswärme: 13.1 Kal.

Chromohexammin-bromid wurde nicht in völliger Reinheit erhalten und soll daher hier nicht beschrieben werden. Immerhin kann gesagt werden, daß seine Dissoziationstemperatur höher liegt als die des Chlorides.

Chromihexammin-Verbindungen.

Die Untersuchungen an den Verbindungen des dreiwertigen Chroms werden aufs äußerste erschwert durch die schon früher beobachtete Schwierigkeit, mit der sich die Gleichgewichte einstellen¹⁾. Diese Schwierigkeit scheint bei Gegenwart dreiwertiger Metalle besonders oft einzutreten.

Nitrat. Das Hexammin-nitrat verpufft bei raschem Erhitzen wie alle Nitrat-Ammoniakate²⁾. Bei langsamem Erhitzen spaltet es Ammoniak ab, doch zeigen die aufgenommenen Dissoziationskurven sehr flachen Verlauf und unregelmäßige Lage. Es kann gesagt werden, daß das Salz jedenfalls unterhalb 170° Atmosphärendruck erreichen würde, doch beginnt anderweitige Zersetzung schon unterhalb dieser Temperatur und läßt bei den Messungen keine Konstanz erreichen.

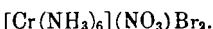
Nitrato-dibromid, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)Br_2$. Diese bisher nicht beschriebene Verbindung entsteht, wenn man 5 g des Nitrats bei 50° in soviel Wasser löst, daß es beim Erkalten nicht wieder auskristallisiert und die Lösung mit 10 ccm Bromwasserstoffsäure vom spezifischem Gewicht 1.38 versetzt. Stärkere Säure würde Tribromid fällen. Das Nitratobromid fällt sofort als gelber, aus langgestreckten, prismatischen Krästchen bestehender Niederschlag aus, der sich bei allmählicher Zugabe von Bromwasserstoffsäure zur Mutterlauge noch vermehrt. Er wird dekantiert, mit verdünnter Bromwasserstoffsäure nachgewaschen, abgesaugt, dann mit absolutem Alkohol gewaschen

¹⁾ Ephraim, Ph. Ch. 83 199 [1913]; B. 48, 1775; Biltz, Z. a. Ch. 83, 177 [1914].

²⁾ Ephraim und Jahnsen, B. 48, 41 [1915].

und bei 60° getrocknet. Die Verbindung gibt beim Erhitzen Ammoniak ab und wird rötlich.

0.2246 g Sbst.: 56.0 ccm H_2SO_4 . — 0.1482 g Sbst.: 23.5 ccm H_2SO_4 .
 — 0.4281 g Sbst.: 0.4295 g Ag Br. — 0.3574 g Sbst.: 0.3552 g Ag Br. —
 0.2371 g Sbst.: 0.2323 g Nitronnitrat. — 0.3821 g Sbst.: 0.3696 g Nitronnitrat



Ber. NH₃ 27.17. Br 42.57, NO₃ 16.51.

Gef. » 27.24, 26.65, » 42.70, 42.57, » 16.19, 15.99.

Diese Verbindung erlitt beim Erhitzen zur Tensionsmessung keine andere Zersetzung, als Abspaltung von Ammoniak. Demgemäß wurde ihr Rückstand nach Entfernung der ersten Ammoniakmenge rot (Purpureoverbindung), während der des Trinitrats grün war. Die Tension stellte sich mit ziemlicher Genauigkeit ein.

| | | | | |
|--------|-------|-----|-----|------|
| Temp.: | 138.7 | 161 | 176 | 186° |
|--------|-------|-----|-----|------|

| | | | | |
|--------|----|-----|-----|--------|
| Druck: | 77 | 218 | 458 | 743 mm |
|--------|----|-----|-----|--------|

Nach Absaugen von etwas Ammoniak sank die Tension nur wenig. Die Dissoziationswärme berechnet sich bei Atmosphärendruck (186.5°) zu 16.7 Kal.

Bromid. Eine Tensionsmessung ergab zunächst folgende Drucke:

| | | | |
|--------|------|-----|------|
| Temp.: | 72.5 | 110 | 142° |
|--------|------|-----|------|

| | | | |
|--------|----|----|--------|
| Druck: | 20 | 84 | 411 mm |
|--------|----|----|--------|

Diese Werte entsprechen nur annähernd dem Ammoniakdruck der Verbindung, die beim Erhitzen, ähnlich wie das Nitrat, auch anderweitige Zersetzung erleidet, beträchtlich allerdings erst bei höherer Temperatur. Als Resultat einer größeren Reihe von Versuchen kann mit Sicherheit nur gesagt werden, daß die Verbindung keinesfalls unterhalb 160° Atmosphärendruck erreicht.

Jodid. Die Verbindung besaß bei 166° einen Druck von etwa 68 mm, bei 177° einen solchen von etwa 124 mm. Bei 200° stieg der Druck, der sich vorher sehr langsam eingestellt hatte, schnell auf über eine Atmosphäre, offenbar infolge anderweitiger Zersetzung; der Rückstand besaß eine ockerbraune Farbe und roch nach Jod. Jedenfalls ist festzustellen, daß der Druck des Jodids beträchtlich kleiner ist, als der des Bromids.

Chlorid. Sichere Druckwerte ließen sich bier überhaupt nicht gewinnen, die Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung ist beträchtlich. Das Gleiche ist der Fall bei der Doppelverbindung mit Mercurichlorid. Ein anderes Gas als Ammoniak entsteht hier beim Erhitzen nicht.

Es scheint noch ein höheres Ammoniakat des Chromichlorids, als das Hexammin zu existieren. Trägt man nämlich wasserfreies

Chromichlorid in flüssiges Ammoniak ein, so entsteht zuerst eine rot-violette Masse von der Farbe der Purpureosalze. Läßt man aus ihr das Ammoniak verdunsten, so behält sie zunächst ihre Farbe bei, auch wenn sie schon völlig trocken geworden ist. Erst später geht sie in gelbes Luteosalz über, soweit nicht Purpureosalz entstanden ist. Das violette, trockne Pulver riecht, auf einem Uhrglas an der Luft liegend, noch stundenlang nach Ammoniak und verliert dies Gas unter Abkühlung. Die schließlich gelbliche Farbe bleibt erst konstant, wenn der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Hieraus darf auf die Existenz eines höheren violetten Ammoniakates geschlossen werden.

Phosphat. — Das Phosphat zerfällt beim Erhitzen nicht unter Bildung von Purpureosalz, sondern unter Hinterlassung eines grünen Rückstandes. Die Tension war erheblich größer, als bei den vorigen Verbindungen, sie überschritt schon unterhalb 100° Atmosphärendruck, von der Angabe bestimmter Werte muß aber wegen der Unübersichtlichkeit der Erscheinungen Abstand genommen werden.

Sulfat. — Die Überschreitungerscheinungen bei der Ammoniak-Abspaltung wurden hier besonders deutlich beobachtet. Bei einem ersten Versuch hatte das Salz bei 150° noch keinen wesentlichen Druck, bei 155° aber stieg der Druck plötzlich auf über 700 mm. Als nun in der Wärme etwas Ammoniak abgesaugt worden war, ergab eine erneute Tensionsaufnahme mit dem Substanzrückstand bei 102° schon 156 mm Druck, nach nochmaligem Absaugen aber folgende Kurve:

| | | | | | |
|--------|----|-----|-----|-----|--------|
| Temp.: | 70 | 110 | 144 | 158 | 171.5° |
| Druck: | 60 | 115 | 283 | 493 | 758 mm |

Nach jedesmaligem weiteren Entfernen von etwas Ammoniak sank der Druck etwas, die Überschreitungerscheinung trat aber nicht wieder auf, wenn die Substanz einmal begonnen hatte, Ammoniak abzugeben. — Die reine Verbindung besitzt bei ungefähr 150° Atmosphärendruck und bei dieser Temperatur eine Dissoziationswärme von 15.3 Kal.

Thalliumverbindungen.

Thalliumsulfat mit Ammoniak.

Thallosulfat gibt mit Ammoniak bei 0° keine Verbindung.

Thallisulfat absorbiert das Gas lebhaft unter Erwärmung und bedeutendem Aufschwellen. Die Farbe wird dabei ein wenig gelblich.

7.20 g $Tl_2(SO_4)_3$ addierten 1.860 g NH_3 . Ber. für 10 Mol. 1.77 g.

Die Verbindung lieferte zuerst eine schrägliegende Tensionskurve, die bei 17° einen Druck von 67 mm und bei 68° einen solchen von

569 mm zeigte. Nach Abpumpen von etwa 0.08 g Ammoniak, also ungefähr dem Überschuß über die Zusammensetzung $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 10 NH_3$, ergab die Messung eine wesentlich normalere Kurve, welche darauf schließen läßt, daß die Dissoziation des Deka-ammoniakates nicht weit von 100° stattfindet. Die Messung ergab:

| | | | |
|--------|-----|-----|--------|
| Temp.: | 60 | 75 | 100° |
| Druck: | 173 | 310 | 770 mm |

Dissoziationswärme bei Atmosphärendruck: 13.3 Kal.

Thalliumchlorid mit Ammoniak.

Thallochlorid gibt keine Verbindung mit Ammoniak.

Thallochlorid liefert die Verbindung $TlCl_3 \cdot 3 NH_3^1)$. Sie ist wohl dimolekular, der Formel $[Tl(NH_3)_6] TlCl_6$ entsprechend. Dennoch ist das Thallochlorid für die vorliegenden Zwecke dem Thallochlorid vergleichbar, denn auch dies ist sicher polymer.

Die Verbindung zeigte folgende Tension:

| | | | | | |
|--------|------|----|-----|------|--------|
| Temp.: | 21.5 | 34 | 53 | 77.5 | 101° |
| Druck: | 24 | 53 | 108 | 240 | 688 mm |

Die Kurve verläuft in ihrem untersten Teil etwas zu flach, im oberen regelmäßig. Mit Entfernung von Ammoniak sinkt die Tension. Extrapolation führt zur Temperatur 103° für Atmosphärendruck. Die Dissoziationswärme beträgt 13.4 Kal.

Platinverbindungen.

Platochlorid mit 5 Mol. Ammoniak.

Die Verbindung wurde von Ley und Wiegner²⁾, sowie von Peters³⁾ durch Addition von Ammoniak an wasserfreies Platochlorid erhalten. Zu der gleichen Verbindung führt auch die Behandlung des Tetrammins mit Ammoniak; die Tensionen der auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen wurden als gleich befunden.

5.024 g $PtCl_2 \cdot 4 NH_3$ addierten 0.269 g NH_2 . Ber. für 1 Mol. NH_3 : 0.29 g.

Die Substanz zeigte folgende Tension:

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|--------|
| Temp.: | -14 | 0 | 8.5 | 14.8 | 20 | 24.3 | 31 | 37.5 | 41.5° |
| Druck: | 100 | 198 | 284 | 360 | 433 | 485 | 577 | 675 | 732 mm |

Die Schräglage dieser Kurve, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei Entfernung geringer Mengen von Ammoniak die Tension des Rückstandes allmählich und nicht sprungweise sinkt, beweist das,

¹⁾ Willm, A. ch. [4] 5, 5 [1865].

²⁾ Z. El. Ch. 7, 590 [1905].

³⁾ B. 41, 2183 [1908]; Z. a. Ch. 77, 167 [1912].

Auftreten fester Lösungen beim Abbau, macht daher eine Extrapolation der Kurve von ihren niederen Werten her notwendig. Unter der Voraussetzung, daß der bei -14° beobachtete Punkt der reinsten Substanz entspricht, ergeben sich folgende Werte:

| | | | | |
|--------|-------|-----|------|--------------|
| Temp.: | -14 | 4 | 13 | 22° |
| Druck: | 100 | 300 | 500 | 760 mm |

Bei 22° beträgt die Dissoziationswärme 10.3 Kal.

Platojodid mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Peters erhielt das Hexammin aus wasserfreiem Salz und Ammoniak und beschreibt es als orangefarbene Substanz, die bei Zimmertemperatur beständig ist und beim Erhitzen unter Verlust zweier Ammoniakmoleküle dunkelbraun wird. Völlig reines Hexammin ist jedoch weiß, mit nur geringem Stich in Gelbliche, das Tetrammin ist gleichfalls nicht dunkelgefärbt. Ferner ist das Hexammin bei Zimmertemperatur nicht beständig, sondern zerfällt bereits. Diese weiße Form erhält man allerdings nicht nach der Petersschen Methode, denn das wasserfreie Platojodid, sein Ausgangsmaterial, enthält leicht geringe Spuren einer stark färbenden Beimischung, die wahrscheinlich aus kolloidalem Platin besteht und bei der Darstellung des Jodides entstanden ist. Diese färbt dann auch das Ammoniakat mehr oder weniger an. Geht man aber vom Diammin-platojodid aus, so erhält man bei der weiteren Behandlung mit Ammoniak ein fast ungefärbtes Produkt, das sich auch bei der Abspaltung zweier Ammoniakmoleküle nicht wesentlich stärker färbt. Bei der Tensionsmessung verhielten sich die Produkte beider Darstellungsarten völlig identisch, so daß eine Isomerie, die ja hier theoretisch möglich wäre, nicht vorzuliegen scheint.

Zur Darstellung des Diammin-platojodides kocht man das Tetramminjodid mit Wasser und überschüssigem Kaliumjodid und behandelt es später mit Wasserdampf, solange noch Ammoniak ausgetrieben wird; das so dargestellte Salz ist ockerbraun.

6.90 g $\text{PtJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ addierten bei Zimmertemperatur 0.48 g NH_3 . Ber. für 2 Mol.: 0.48 g. In einer Kältemischung addierten sie im ganzen 0.93 g NH_3 . Ber. für 4 Mol. 0.97 g.

Das Tetrammin bildet sich langsam, ohne starke Volumenvermehrung, das Hexammin rasch, unter bedeutendem Aufschwellen.

5.17 g PtJ_2 absorbierten bei Zimmertemperatur 0.71 g NH_3 , in der Kältemischung im ganzen 1.16 g NH_3 . Ber. für 4 bzw. 6 Mol. NH_3 : 0.74 bzw. 1.17 g.

Das Hexammin zeigte folgende Tensionskurve:

| | | | |
|--------|------|------|----------------|
| Temp.: | -8 | -7 | -5.5° |
| Druck: | 565 | 585 | 668 mm |

Das Tetrammin zeigte bei 126° einen Druck von 130 mm, bei 163° einen solchen von 588 mm; nach Entfernung von etwas Ammoniak besaß es bei 145.5° bzw. 156° die Drucke 282 und 425 mm, die nur wenig unterhalb der aus den beiden ersten zu konstruierenden Kurve liegen.

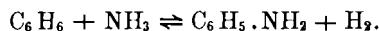
Atmosphärendruck berechnet sich demnach für das Hexammin zu -4° , für das Tetrammin zu 170.5° , die Dissoziationswärmen betragen bei diesen Temperaturen 9.3 bzw. 16.1 Kalorien.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

81. J. P. Wibaut: Zur Bildung von Anilin aus Ammoniak und Benzol bei hohen Temperaturen und bei Anwesenheit von Kontaktsubstanzen.

(Eingegangen am 5. Februar 1917.)

Gelegentlich ihrer schönen Untersuchungen über pyogene Acetylen-Kondensationen machten R. Meyer und A. Tanzen¹⁾ die interessante Beobachtung, daß sich Anilin in geringer Menge bildet, wenn man ein Gemisch von Ammoniakgas und Benzoldampf durch ein auf 550° erhitztes Rohr schickt, nach der Gleichung:



Die Einhaltung der Temperatur von 550° ist wesentlich für die Anilinbildung, denn die genannten Forscher beobachteten, daß die Reaktion bei 600° schon in umgekehrter Richtung stattfindet. Die Ausbeute an Anilin war bei 550° sehr gering²⁾. Schon früher hatten Sabatier³⁾ und Senderens beobachtet, daß Anilindampf, im Gemisch mit Wasserstoff bei 250° über reduziertes Nickel geleitet, in Benzol und Ammoniak zerlegt wird. Die Spaltung von Anilin findet also bei Anwesenheit eines kräftigen Katalysators schon bei erheblich tieferer Temperatur statt. Es schien daher prinzipiell nicht aussichtslos, zu versuchen, die Anilinbildung mittels Katalysatoren nach tieferen Temperaturen zu verschieben; vielleicht ließe sich die Ausbeute an Anilin dann vergrößern, was von praktischem Interesse sein könnte. Wiewohl dieses Ziel nicht erreicht ist, übergebe ich meine Versuche der Öffent-

¹⁾ B. 46, 3183 [1913].

²⁾ In der zitierten Abhandlung befinden sich darüber keine näheren Angaben; nach freundlicher Privatmitteilung von Hrn. Prof. R. Meyer wurde bei seinen Versuchen etwa 1 l Benzol in 8—9 Stunden verarbeitet, wobei auf 1000 Teile Benzol etwa 4—5 Teile Anilin erhalten wurden.

³⁾ A. ch. [8] 4, 319.