

Zahl von Tatsachen der organischen Chemie, für die man sonst jeweils passende Spezialtheorien heranzuziehen pflegt oder eine Erklärung überhaupt nicht hatte, auf eine einheitliche, leicht vorstellbare Ursache zurückzuführen.

Mainkur b. Frankfurt a. M., Februar 1919.

107. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebervalenzen. XXII.¹⁾ Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Kupfers ·

(Eingegangen am 10. März 1919.)

Die bisherigen Abhandlungen dieser Untersuchungsreihe gaben ein Bild der Beständigkeitsverhältnisse solcher Nebervalenz Verbindungen, die das Maximum von Neutralteilen enthielten. Es war geprüft worden, in welcher Weise die einzelnen Bausteine des Salzes auf die Haftfestigkeit der Neutralteile am Salz einwirken. Zur Fortsetzung dieser Untersuchungen war es unbedingt nötig, auch solche Nebervalenz-Verbindungen auf ihre Stabilität zu prüfen, in denen nicht die maximal mögliche Zahl von Neutralteilen vorhanden war²⁾. Die größten Gegensätze zu den früheren Resultaten, somit die weiteste Aufklärung, konnte man erwarten, wenn man die Beständigkeit von Nebervalenz-Verbindungen mit einem Minimum, also etwa einem oder zwei Neutralteilen untersuchte. Aber dies erwies sich leider bei den zuerst in Arbeit genommenen Kupfersalz-Ammoniakaten als unmöglich, wenigstens wenn man die frühere Untersuchungsmethode beibehielt, die darin bestand, den thermischen Zerfall, die Dissoziationstemperatur, als Maß für die Stabilität zu benutzen. Der Großteil der niedersten Ammoniakatstufen schmilzt nämlich, wenn man versucht, ihn thermisch zu zersetzen, und es ist nicht anzunehmen, daß das Ammoniakat in der Schmelze noch unverän-

¹⁾ XXI. Abhandlung B. 52, 241 [1919].

²⁾ Fortsetzung der Untersuchung von F. Ephraim und E. Bolle, B. 48, 1770 [1915].

³⁾ Als Nebenresultat der bisherigen Untersuchungen hatte sich bereits ergeben, daß bei Verbindungen mit gesättigter und mit ungesättigter Maximalvalenz die Wirkung der Salzbestandteile auf die Haftfestigkeit eine verschiedenartige, häufig geradezu entgegengesetzte ist. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, daß je nach der Vollkommenheit der Sättigung mit Neutralteilen der Zusammenhang des positiven mit dem negativen Molekülteil verschieden eng ist und daß bei engerem Anschluß des negativen Teils an den positiven seine Wirkung auf die nun mit ihm in gleicher Sphäre stehenden Neutralteile verstärkt wird.

dert vorliegt. Der Ammoniakdruck in der Schmelze wird wesentlich beeinflusst durch die Ionendissoziation des geschmolzenen Salzes, durch Löslichkeit der Zersetzungsprodukte in der Schmelze und durch verschiedene andere Faktoren.

Experimentell zugänglich erwiesen sich aber die Stufen mittlerer Ammoniak-Anlagerung, nur ist hier die Deutung der erhaltenen Resultate dadurch erschwert, daß ihre Konstitution noch in keiner Weise aufgeklärt ist. Ob eine Verbindung $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ als $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ oder als $\left[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_2 \\ (\text{NH}_3)_4 \end{smallmatrix}\right]$ oder in noch anderer Weise zu deuten ist, dafür gibt es vorläufig noch sehr wenig Anhaltspunkte. Auch rein präparativ sind solche Mittelstufen noch ganz ungenügend erforscht, so daß es erste Aufgabe sein mußte, festzustellen, welche mittelstufigen Ammoniakate überhaupt existieren. Von den Hydraten der Salze wissen wir, daß bei gleichbleibendem Metall, aber wechselndem Säurerest sehr verschiedenartige Sättigungsstufen auftreten; bei den Ammoniakaten wird dies nicht viel anders sein, wenn auch insofern größere Regelmäßigkeit zu erwarten ist, als Bindung des Ammoniaks an den Säurerest nur sehr selten vorkommt¹⁾.

Es ist daher notwendig, zur Behandlung dieser sehr wichtigen Frage einmal ein großes experimentelles Material über die Bildungsmöglichkeiten und die Existenzfähigkeit solcher Mittelstufen zu schaffen²⁾. Dazu wird eine ganze Reihe von Untersuchungen nötig sein, von denen die vorliegende den Anfang darstellt. Schlußfolgerungen über die Beständigkeit mit fortschreitendem Abbau sollen erst nach Durchforschung größeren Materials gezogen werden.

Die Beobachtungen beim Abbau der Kupfer-Ammoniakate sind dennoch interessant genug, um als Kapitel für sich behandelt zu werden. Wie vorausszusehen war, ergibt sich, daß der Abbau bei den Ammoniakaten verschiedener Kupfersalze zu durchaus verschiedenen Abbaustufen führt, so daß man z. B. den der Chlorid-Ammoniakate mit dem der Sulfat-Ammoniakate direkt gar nicht vergleichen kann. Aber auch innerhalb der Ammoniakate des gleichen Salzes ergeben sich beim Abbau der verschiedenen Stufen die größten Verschiedenheiten.

Der einfachste Fall ist der, daß ein Ammoniakat in einer Ammoniak-Atmosphäre (unter gleichbleibendem Druck) bis zu einer bestimmten Temperatur beständig ist und, bei Überschreitung dieser Temperatur um ein geringes Intervall, bis zur nächsten Abbaustufe

¹⁾ Vergl. B. 52, 241 [1919].

²⁾ Eine Übersicht über die wenigen vorliegenden Daten vergl. W. Biltz, Z. a. Ch 89, 141 [1914].

zerfällt. Dieser Fall liegt z. B. vor beim Kupfer-hexammin-nitrat, das bei 15° unter Atmosphärendruck scharf in das Tetrammin-nitrat übergeht.

Ein zweiter, gleichfalls häufiger Fall besteht darin, daß zwischen zwei stöchiometrisch definierten Sättigungsstufen eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen existiert, deren Zusammensetzung bei gleichbleibendem äußeren Ammoniakdruck mit der Temperatur schwankt. Das Kupfer-pentammin-chlorid, dessen Zerfallspunkt bei 105° liegt, nimmt z. B. unterhalb dieser Temperatur noch Ammoniak auf und zwar ganz regelmäßig in allmählich steigender Menge, bis bei etwa -15° die Zusammensetzung des Hexamins erreicht ist. Hier ist also die »Formel« des erhaltenen Ammoniakats ganz von der Arbeitstemperatur abhängig und entspricht nur durch Zufall stöchiometrisch ganzen Zahlen. Schon früher¹⁾ habe ich mitgeteilt, daß die durch Überleiten von Ammoniak über die entwässerten Salze erhaltenen Ammoniakate häufig »zu wenig« Ammoniak enthalten, doch war damals die Ursache dieser Erscheinung noch nicht klar.

Ein dritter Fall ist der, daß ein Ammoniakat beim Abbau zunächst eine Reihe fester Lösungen liefert, daß diese aber dann abbricht und sprunghafter Abfall des Ammoniakgehalts bis zur nächsten Abbaustufe eintritt, oder aber, daß bei der Zerfallstemperatur einer Stufe zunächst reichliche Ammoniak-Entwicklung erfolgt, dann aber noch eine feste Lösung von Ammoniak (oder Ammoniakat) in der nächsten Abbaustufe zurückbleibt, die dann nur durch weitere Temperatursteigerung unter allmählicher Ammoniak-Abgabe abgebaut wird. Eine Vereinigung dieser beiden Erscheinungen haben wir beim Abbau des roten Kupfer-tetrammin-benzoats zum hellblauen Diammin-benzoat: Das Tetrammin, dessen Zerfall bei 77° beginnt, ist bei 82° bis zu einem Gehalt von 3.77 Mol. Ammoniak abgebaut; dann erfolgt mit steigender Temperatur große Ammoniak-entwicklung, innerhalb eines ganz kurzen Intervalls entweichen etwa 1.6 Mol. Ammoniak und bei 88° besitzt der Rückstand nur noch 2.31 Mol. Ammoniak. Weiteres Austreiben von 0.31 Mol. beansprucht dann eine Temperatursteigerung von fast 100° ²⁾.

Sind diese Verschiedenheiten in der chemischen Natur der Abbauprodukte begründet, so gibt es noch auffällige Erscheinungen beim Abbau, die mit der Zusammensetzung des schließlich hinterbleibenden Rückstandes nichts zu tun haben. Dazu gehört die bemerkens-

¹⁾ z. B. Ph. Ch. 83, 202 [1913].

²⁾ Über ähnliche Verhältnisse bei Hydraten vergl. Tammann, W. 63, 16 [1897].

werte Verschiedenheit in der Geschwindigkeit, mit der sich der Abbau vollzieht. Während in manchen Fällen der Abbau durchaus schnell und glatt verläuft (z. B. Kupfer-pentammin-sulfat zu -tetrammin-sulfat), beansprucht er in anderen Fällen bei gleicher Substanzmenge das Vielfache an Zeit (z. B. Kupfer-tetrammin- in -diammin-sulfat). Die Temperatur der Zersetzung bleibt aber auch hier völlig konstant. Man kann diese Erscheinung auf eine Art mechanischer Ursache, auf Reibungswiderstände beim Zerfall, auf die Formart des Körpers oder auf Übersättigungserscheinungen¹⁾ zurückführen, vielleicht aber handelt es sich auch um die Herausbildung eines Gleichgewichts zweier verschiedener Formen des Tetrammins, von denen nur die in geringerer Menge vorhandene den Zerfall vollzieht; die Gleichgewichtseinstellung zwischen den beiden Formen erfolgt langsam, die Ammoniak-Abspaltung dann schnell. Im Versuchsteil wird dies Verhalten genauer erörtert. Noch etwas anders liegen die Verhältnisse beim Abbau des Bromid-Ammoniakates $3\text{CuBr}_2, 10\text{NH}_3$ zum Diammin. Hier kann die Geschwindigkeit durch kurzes Überhitzen der Substanz auch bei nachherigem Abkühlen stark gesteigert werden. Man kann annehmen, daß hier das Überhitzen die Überführung in eine isomere, leichter zerfallende Form beschleunigt, wobei ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden isomeren Formen nicht vorliegen muß; doch sind hier auch andere Erklärungen möglich, besonders solche, die auf der Wirkung der körperlichen Struktur basieren. Mit dieser hängt es auch zweifellos zusammen, daß gleiche Präparate einer Verbindung je nach ihrem Alter oder ihrer Vorbehandlung (abwechselndes Erhitzen und Wiederabkühlen) Dissoziationsdifferenzen zeigen, die mehrere Grade betragen können.

Die Erscheinung, daß manche Verbindungen beim Erhitzen langsam, aber andauernd Gas entwickeln, auch wenn sie sich im abgeschlossenen Raume befinden, in dem sich eigentlich ein Gleichgewichtsdruck herausstellen sollte, kann auch durch eine nachherige Umwandlung der festen Zerfallsprodukte verursacht sein²⁾. Versuche über den thermischen Abbau von Schwermetall-carbonaten, -sulfiten und ähnlichen Körpern, über die später berichtet werden soll, zeigten mir, daß bei der Abspaltung des CO_2 bzw. SO_2 Gleichgewichtszustände überhaupt nicht erreicht werden. Die Entwicklung geht häufig, wenn auch noch so langsam, kontinuierlich weiter. Bekanntlich vermögen fertig gebildete Schwermetall-oxyde

¹⁾ Vergl. z. B. den Zerfall des Kupfer-pentammin-oxalats, B. 48, 1775 [1915].

²⁾ Diese Umwandlung kann sowohl die Oberfläche der Partikeln, wie auch den Bau der Moleküle betreffen.

CO₂ oder SO₂ nicht, oder nicht wesentlich, aufzunehmen. Bilden sich diese Oxyde bei der Zersetzung, so werden sie, wenigstens zum Teil, zur Resorption der Gase nur in beschränktem Maße befähigt sein. Daher muß ihre Weiterbildung fortschreiten, unabhängig vom Druck des schon vorhandenen Gases, denn einige Moleküle des Carbonats werden immer eine weit über der mittleren liegende Temperatur besitzen, sie werden Gas abspalten und infolge der Veränderung des gebildeten Oxyds dies nicht wieder resorbieren können. Ein Stillstand der Gasabspaltung wird daher überhaupt nicht zu bemerken sein. Solche Carbonate müßten demnach schon bei Temperaturen kontinuierlich Gas entwickeln, bei denen ihr Gleichgewichtsdruck von Atmosphärendruck noch sehr weit entfernt ist und sie sollten eigentlich auch bei beliebig niedriger Temperatur zerfallen, denn immer werden sie eine, wenn auch noch so kleine Menge Kohlendioxyd abdissoziieren und der Rückstand wird zur Wiederaufnahme desselben nicht mehr befähigt sein. Daß sie dennoch eine gewisse Stabilität besitzen, rührt davon her, daß ein bestimmter Schwellenwert des Druckes überschritten sein muß, um die »Übersättigung« auszulösen¹⁾. Solche Veränderungen des Rückstandes können sicher auch bei den Ammoniakaten eine wichtige Rolle spielen. Über die Einzelheiten der Erscheinungen vergl. den Versuchsteil.

Die nebenstehende Übersicht gibt ein Bild der bei den Kupfersalz-ammoniakaten festgestellten Abbaustufen, ihrer Farben und Dissoziationstemperaturen.

Es wurden also aufgefunden²⁾:

Diammine bei allen darauf untersuchten Verbindungen.

Triammine nirgends.

Tetrammine bei allen Verbindungen, außer beim Oxalat und den Halogeniden, bei denen statt dieser die sonst nicht beobachtete Klasse der 3.33-Ammine auftritt.

Pentammine sind zahlreich. Sie fehlen beim Acetat und Formiat, sowie vor allem beim Nitrat.

Hexammine wurden nur bei den Salzen einbasischer Säuren beobachtet. Alle mit Ausnahme des Nitrats sind durch eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen mit der nächst niedrigen Abbaustufe verbunden.

¹⁾ Vergl. hierzu auch B. 50, 1091 [1917].

²⁾ Vergl. auch die Kupfersalz-Ammoniakate, über die in früheren Mitteilungen berichtet wurde.

| Mol. NH ₃ | Jodid | Bromid | Chlorid | Sulfat | Nitrat | Acetat | Oxalat | Benzoat | Rhodanid |
|-------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|---------------------|---------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 8 | — | — | — | — | — | — | — | — ²⁰ | — |
| 6 | ca. 30° dunkelblau | ca. 0° dunkelblau | ca. — 15° dunkelblau | — | • 15° dunkelblau | — | — | hellblau 15° dunkelblau | dunkelblau |
| 5 | 119.5° dunkelblau | 116° dunkelblau | 105° dunkelblau | 101° purpurblau | — | — | 37° purpurblau | — | ³⁰ dunkelblau |
| 4 | — | — | — | 141.5° purpurblau | 205° dunkelblau | 70.5° blau | — | 81.5° rot | ^{101°} dunkelblau |
| 3.33 | 147° schwarz | 156° graphitähn. | 124° tiefdunkelblau | — | — | — | — | — | — |
| 3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2 | grünlich- grau | olivgrün | hellblau | hellgrün | — | grauviolett | himmelblau | 181° hellblau | ca. 127° mittelblau |

Octammine finden sich bei Kupfersalzen höchst voluminöser Säuren, wie dem Benzoat, dessen Derivaten, aber auch bei Kupfersalzen höchst voluminöser anorganischer Komplexe.

Die Farbe der Komplexe ist bei Sättigung mit Ammoniak dunkelblau, wenn die Hexamminstufe erreicht

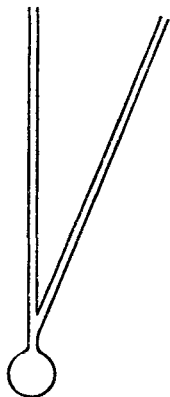
wird, purpurviolett, wenn, wie beim Oxalat und Sulfat, die maximale Sättigung bei der Pentamminstufe eintritt. Der Abbau zur Pentamin- bzw. Tetramminstufe bewirkt nur eine geringe Farbänderung, die dunkelblauen Salze bleiben dunkelblau, die purpurvioletten bleiben purpurn. Beim Chlorid bewirkt sogar der Abbau zur 3.33-Stufe nur wenig Farbänderung, allerdings eine kleine Vertiefung. Dagegen ist die Farbe der 3.33-Bromverbindung und der entsprechenden Jodverbindung schwarz geworden. Die Farben der Diamminverbindungen sind alle verschieden. Es sind wahrscheinlich Mischfarben, die eine blaue Komponente enthalten. Vermutlich ist der Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_x]$ blau,

und zwar um so tiefer, je mehr Ammoniakmoleküle sich in ihm befinden; die Abweichungen von der blauen Farbe entstehen dadurch, daß auch der Säurerest ganz oder teilweise in den Komplex eintritt¹⁾.

Weitere theoretische Schlußfolgerungen seien bis zum Vorliegen eines größeren Untersuchungsmaterials zurückgestellt.

Versuche.

Da die abzubauenen Ammoniakate oft so hohe Dissoziationsspannungen zeigen, daß ihr Umfüllen an der Luft ohne Ammoniakverlust nicht vollzogen werden kann, so wurden sie in den gleichen Gefäßen dargestellt, in denen sie nachher auf ihre Zersetzlichkeit geprüft werden konnten. Hierzu dienten dieselben Kölbchen, die sich bei früheren Untersuchungen für die Tensionsbestimmungen sehr gut bewährt hatten und deren Form aus der beifolgenden Figur besser ersichtlich ist als aus einer Beschreibung. Der



Kugelinhalt betrug 10–20 ccm, die Länge der Röhren etwa 20 cm. Diese Form hat den Vorzug leichter Eintauchbarkeit in Heiz- und Kältebäder, z. B. Dewar-Gefäße. Ferner macht die Enge der Röhren die Wägungsdifferenzen klein, die durch Füllung der Gefäße mit Luft und Ammoniak bzw. mit einem Gemisch beider Gase auftreten und die etwa 0.02–0.03 g erreichen können²⁾. Schließlich erleichtert die Tiefe des Ansatzes das Austreiben der Luft aus dem Kölbchen und erlaubt eine gewisse Zirkulation des Ammoniakgases darin, die sich für die Anlagerung als sehr günstig erwiesen hatte, insofern die Reaktion im strömenden Gase sehr viel schneller verläuft, als im ruhenden. Zur Ausführung der

Wägungen werden die Röhrrchen mit Gummikappen oder Korken verschlossen und mit Hilfe eines Drahtakens an die Wage gehängt.

In diesen Röhrrchen wurde das wasserfreie Salz bis zur Gewichtskonstanz mit Ammoniakgas behandelt. Darauf wurde der eine Schenkel mit Gummikappe verschlossen, der andere mit einem gebogenen, unter Quecksilber führenden Glasrohr versehen. Das Queck-

¹⁾ Besonders eigenartig liegen die Farbverhältnisse bei den Ammoniakaten der Kupfersalze aromatischer Säuren; vergl. B. 51, 644 [1918].

²⁾ Diese Wägefehler bleiben bei den folgenden Gewichtsangaben unberücksichtigt, da ihre genaue Ermittlung schwierig ist. Bei den Substanzen mit hohem Ammoniakdruck waren die Gefäße überwiegend mit Ammoniak gefüllt, bei denen niederen Druckes mit Luft. Die Gewichte der ersteren sind daher relativ zu niedrig.

silber befand sich in einem Reagensglase und seine Menge betrug etwa 1 cm. Zum Abbau wurde dann das Röhrchen in ein geeignetes Heizbad gebracht. Es erfolgt beim Erwärmen zunächst eine geringe Gasentwicklung durch die Ausdehnung der Luft im Kölbchen, die sich durch das Aufsteigen einiger Blasen im Quecksilber kenntlich macht. In dem Maße, als sich Ammoniak aus der Substanz entwickelt, verdrängt dies auch die Luft im Kölbchen. Kontinuierliche Blasenentwicklung findet aber erst dann statt, wenn der Ammoniakdruck der Substanz den äußeren Atmosphärendruck¹⁾ überwindet. Der Beginn der kontinuierlichen Gasentwicklung zeigt also an, daß der Ammoniakdruck der Substanz bei dieser Temperatur Atmosphärendruck überschritten hat.

Kupferchlorid mit Ammoniak.

7.69 g CuCl_2 addierten bei Zimmertemperatur 5.58 g NH_3 = 5.75 Mol. — 4.22 g CuCl_2 addierten 3.07 g NH_3 = 5.76 Mol.

Die letztere Substanz wurde auf höhere Temperatur gebracht und so lange bei konstanter Temperatur belassen, als noch Gasentwicklung stattfand. War diese beendet, so wurde das Kölbchen abgenommen und gewogen. Die Substanz enthielt bei:

| | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temp.: | 15 | 50 | 70 | 80 | 90 | 103 | 107 | 119° |
| Gramm NH_3 : | 3.071 | 2.930 | 2.788 | 2.758 | 2.735 | 2.706 | 1.793 | 1.793 |
| Mol. NH_3 : | 5.76 | 5.49 | 5.23 | 5.17 | 5.13 | 5.08 | 3.36 | 3.36 |

Man sieht also, daß die Verbindung mit 5 Mol. Ammoniak scharf bei etwa 105° zerfällt. Dagegen vermag diese Verbindung noch mehr Ammoniak aufzunehmen, indem sich bei niederen Temperaturen eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen bildet derart, daß bis Zimmertemperatur etwa $\frac{3}{4}$ Mol. Ammoniak aufgenommen sind und daß die Zusammensetzung eines Hexammins bei etwa -15° erreicht werden würde. Mit Steigerung der Temperatur siedet aus diesen festen Lösungen Ammoniak ab, so daß zwar zu jeder Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung gehört, diese aber nicht einem definierten Körper entspricht, der dem Gesetze der multiplen Proportionen folgt. Ist durch diesen Abbau die Pentamminstufe erreicht, so bewirkt eine weitere Temperaturerhöhung einen sprunghaften Ammoniakverlust zu einem niederen Ammoniakat, und zwar nicht etwa zum Tetrammin, sondern zu der Verbindung $3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$, die bisher

¹⁾ In Bern im Mittel 713 mm; dazu etwa 10 mm Quecksilberdruck im Vorlagegläschen. Auf diesen Druck beziehen sich alle Angaben. Von Umrechnung auf 760 mm wurde Abstand genommen, da die Versuchsfehler im allgemeinen größer sind als die durch Benutzung des zu niedrigen Druckes hervorgerufenen.

noch nicht bekannt war, deren Analoga aber bei Bromid und Jodid schon festgestellt sind, wo sie durch ihre auffallende schwarze Farbe besonderes Interesse erregen.

Ein Erhitzen über die Bildungstemperatur der Verbindung $3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$ verändert diese zunächst nicht, wie aus den letzten beiden Zahlen obiger Reihe ersichtlich ist. Sie zerfällt also nicht unter Bildung fester Lösungen. Dagegen beginnt deutliche Gasentwicklung wieder bei 124° , diesmal verbunden mit sichtbarem Farbumschlag.

Der bei 127° gehaltene Rückstand enthielt schließlich noch 1.113 g NH_3 , entsprechend 2.09 Mol . Er ist noch bei hoher Temperatur konstant, bei 260° noch so gut wie unverändert. Bei 270° zeigte er langsame Gasentwicklung, war aber hier schon geschmolzen und erstarrte beim Erkalten zu einem harten Kuchen.

Definiert sind also folgende Verbindungen: $\text{CuCl}_2, 2\text{NH}_3$ zersetzt sich unterhalb 270° ; $3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$ bildet sich bei 105° und ist beständig bis 124° , wo es in das Diammin übergeht; $\text{CuCl}_2, 5\text{NH}_3$ geht bei 105° in $3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$ über, unterhalb dieser Temperatur bildet es im Gleichgewicht mit überschüssigem Ammoniak feste Lösungen, die etwa bei -15° die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2, 6\text{NH}_3$ erreichen.

$3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$ ist von tief ultramarinblauer Farbe. Die Körper mit höherem Ammoniakgehalt sind von gleicher Farbe, jedoch etwas lichter. Die Aufhellung mit steigendem Ammoniakgehalt ist ähnlich der Aufhellung durch Verdünnung oder Auflockerung. Eine ganz abweichende Farbe besitzt dagegen das Diammin: es ist in der Hitze rein grün, in der Kälte hellblau, etwas grünlich. Seine Bildung aus $3\text{CuCl}_2, 10\text{NH}_3$ läßt sich durch den Farbumschlag scharf erkennen.

Die früher ermittelten Dissoziationstemperaturen für das Hexammin sind nach Obigem zu korrigieren. Erst die Aufdeckung des Vorliegens kontinuierlicher Mischungsreihen durch Abbau konnte zur Festlegung der wahren Zersetzungspunkte führen¹⁾.

Kupferbromid mit Ammoniak.

4.51 g CuBr_2 addierten bei Zimmertemperatur 2.01 g NH_3 — 5.86 Mol . — 8.15 g CuBr_2 addierten 3.62 g NH_3 = 5.68 Mol . 6.21 g CuBr_2 addierten bei Zimmertemperatur 2.77 g NH_3 = 5.89 Mol . Letztere Substanz addierte dann bei 0° noch 0.07 g NH_3 , hatte hier also

¹⁾ Im allgemeinen wurden die von Ephraim und Bolle aufgefundenen Zersetzungspunkte der Ammoniakate auch bei dem hier eingeschlagenen Verfahren bestätigt. Differenzen um wenige Grade rühren von der Verschiedenheit der Methode und der damit zusammenhängenden Verschiedenheit der Struktur der Pulver her. Wo sich größere Abweichungen bemerkbar machen, sind diese durch das Auftreten fester Lösungen begründet.

im ganzen 6.04 Mol. NH_3 aufgenommen, bei -10° war keine höhere Ammoniakaufnahme bemerklich.

Es wird unten gezeigt, daß auch hier zwischen Pentammin und Hexammin feste Lösungen bestehen; fraglich war zunächst, ob die Reihe dieser festen Lösungen mit dem Hexammin abgeschlossen ist oder ob noch mehr Ammoniak aufgenommen werden kann. Nach dem letzten Versuch scheint dies nicht der Fall zu sein. Es muß jedoch bemerkt werden, daß beim analogen Jodid bei sehr tiefen Temperaturen ein wenig mehr als 6 Mol. absorbiert werden. Leider liegen die Beständigkeitsgebiete solcher festen Lösungen, die merklich mehr als 6 Ammoniakmoleküle enthalten, schon recht nahe am Verflüssigungspunkt des Ammoniaks, wo die sehr voluminösen Ammoniakate gewiß schon eine nicht zu vernachlässigende Adsorptionsfähigkeit für das Ammoniakgas zeigen. Daher genügen die bisherigen Versuche noch nicht zur Lösung der Frage, ob die Hexammine hier den Grenztypus darstellen.

Das letzte der obigen Ammoniakate zeigte beim Abbau folgenden Ammoniakgehalt:

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temp.: | -10 | 0 | 15 | 32 | 51 | 65 | 81 | 92 | 103 | 115* |
| Gramm NH_3 : | 2.84 | 2.84 | 2.772 | 2.747 | 2.670 | 2.588 | 2.490 | 2.450 | 2.430 | 2.402 |
| Mol. NH_3 : | 6.04 | 6.04 | 5.89 | 5.82 | 5.65 | 5.48 | 5.28 | 5.19 | 5.15 | 5.08 |

Der Ammoniakgehalt nimmt also mit steigender Temperatur wieder ganz regelmäßig ab, derart, daß bei etwa 117° die Zusammensetzung des Pentamins erreicht ist. Überschreitet man diese Temperatur, so erfolgt in kleinem Intervall massenhafte Ammoniakabgabe und kommt erst zum Abschluß, wenn annähernd die Zusammensetzung $3\text{CuBr}_2, 10\text{NH}_3$ erreicht ist. Bei 124° , wo die Ammoniakabgabe in wenigen Stunden beendet ist, enthielt der Rückstand noch 1.566 g $\text{NH}_3 = 3.32$ Mol.

Diese Verbindung ist nun wieder über ein größeres Temperaturintervall völlig beständig. Dauernde Gasentwicklung tritt erst wieder ein, wenn auf 166° erwärmt wird; sie setzt sich aber dann noch fort, wenn die Temperatur wieder auf 160° ermäßigt wird. Als der Versuch am nächsten Tage fortgesetzt wurde, begann die Gasentwicklung schon bei 158° , ja bei mehrtägigem Inganghalten trat schon bei 155° Zersetzung ein. Die Zersetzung war mit Farbwechsel verbunden, in der blauen Verbindung traten mehr und mehr einzelnliegende grüne Körner auf. Die Zersetzung ergriff durchaus nicht die ganze Masse gleichzeitig, sondern, ähnlich wie man dies bei der Verwitterung von Hydraten bemerkt, einzelne Körner nach einander, an denen sie dann zu Ende verlief, während andere, auch bei vorgeschrit-

tenem Abbau, noch ganz unverändert waren. Die Abbaukeime wirken, wohl infolge der Oberflächenaufräuhung, katalytisch innerhalb der Körner, in denen sie liegen. Hierdurch erklärt sich aber noch nicht die allmähliche Herabsetzung der Abbautemperatur, für die die gewissermaßen lokalisiert bleibende Zersetzung nicht verantwortlich gemacht werden kann.

Dagegen wird hier und anderwärts vielfach der Eindruck hervorgerufen, als ob die Unsicherheit der Zersetzungstemperatur daher kommt, daß der Zersetzung eine Umwandlung vorausgeht, die, wie die meisten Umwandlungen, Verzögerung erleiden kann. Überhitzt man nämlich die Verbindung erst kurze Zeit und kühlt dann ab, so vollzieht sich schnelle Gasentwicklung auch bei relativ niederen Temperaturen längere Zeit, jedoch nie unter 155° . Unterläßt man das Überhitzen, so dauert die Zersetzung der Substanz ganz auffallend lange, mehr Tage, wie sonst für ähnliche Abbauten Stunden notwendig sind. Weder beim entsprechenden Chlorid- noch beim Jodid-Ammoniakat wurde diese seltsame Verzögerung beobachtet; vielleicht hängt es hiermit zusammen, daß der Zersetzungspunkt dieses Bromid-ammoniakates nicht zwischen dem des entsprechenden Chlorid- und Jodidammoniakats liegt, sondern höher als beide.

Um die Zersetzung in nützlicher Frist zu Ende zu führen, wurde sie schließlich bei 170° vorgenommen, immer aber wurde zuweilen auf 156° abgekühlt, um festzustellen, ob sie auch bei dieser Temperatur noch weiter verläuft, was bis zum Schlusse konstatiert werden konnte.

Der Zersetzungsrücksand bei 170° enthielt schließlich noch $0.950\text{ g NH}_3 = 2.01\text{ Mol.}$ Er nahm auch nach dem Erhitzen auf 235° nicht an Gewicht ab. Bei annähernd 260° begann erneute Gasentwicklung, die Substanz schmolz.

Die Farbe des Pentammins und seiner festen Lösungen mit mehr Ammoniak ist blau, analog den entsprechenden Chlorverbindungen. Die Farbe des Körpers $3\text{CuBr}_2, 10\text{NH}_3$ ist jedoch nicht blau wie das Chlorid, sondern schwarzgrau, graphitähnlich. Das Diammin ist bei 200° fast schwarz, bei Zimmertemperatur olivgrün, also gleichfalls anders gefärbt als das des Chlorids. Definiert ist hier wieder das Diammin mit seinem Zersetzungspunkt von annähernd 260° , die Verbindung $3\text{CuBr}_2, 10\text{NH}_3$ mit einem solchen von 155° , das Pentammin mit dem Zerfallspunkt 116° und ammoniakreichere feste Lösungen des Pentammins, die bei etwa 0° die Zusammensetzung des Hexammins erreichen.

Kupferjodid mit Ammoniak.

$6.622\text{ g } 3\text{CuJ}_2, 10\text{NH}_3$ addierten bei Zimmertemperatur $0.797\text{ g NH}_3 = 2.65\text{ Mol.}$, enthielten jetzt also im ganzen 5.98 Mol. NH_3 .

Beim Abkühlen auf -18° wurden noch 0.09 g Ammoniak, $\frac{1}{2}$ Mol. entsprechend, aufgenommen und bei Zimmertemperatur wieder abgegeben. Aus den beim Bromid angegebenen Gründen ist es zweifelhaft, ob es sich hier um eine Fortsetzung der Reihe fester Lösungen über das Hexammin hinaus handelt.

Feste Lösungen zwischen Hexammin und Pentammin existieren auch hier wieder wie beim Bromid und Chlorid. Da die Verhältnisse ganz analog liegen, so kann auf die Anführung des Zahlenmaterials verzichtet werden. Bei 30° ist die Zusammensetzung noch fast unverändert, bei höherer Temperatur entweicht Ammoniak; bei 119.5° hat das Ammoniakat die Zusammensetzung $\text{CuJ}_2, 5\text{NH}_3$ erreicht. Hier beginnt bei weiterem Erhitzen eine kontinuierliche Gasentwicklung, die direkt zu dem bekannten schwarzen Körper $3\text{CuJ}_2, 10\text{NH}_3$ führt. Tetrammin als Zwischenstufe wird auch hier nicht beobachtet. $3\text{CuJ}_2, 10\text{NH}_3$ ist bei weiterem Erwärmen beständig und zerfällt erst wieder, wenn die Temperatur auf 147° steigt; Verzögerungserscheinungen wie beim Bromid machen sich hier nicht geltend; ohne daß Triammin gebildet wird, fällt der Ammoniakgehalt bei 147° auf die Diamminstufe, die bei 152° in wenigen Stunden erreicht ist. Das Diammin ist grau, etwas grünlich, in der Farbe von dem des Chlorids und Bromids deutlich unterschieden. —

Die drei Halogenide des Kupfers zeigen also Ammoniakate und Abbauerscheinungen von ganz dem gleichen Typus: Diammine von hohem Zersetzungspunkt und untereinander verschiedener Farbe geben durch Ammoniakalanlagerung Körper von der Formel $3\text{CuHal}_2, 10\text{NH}_3$, deren Farbe sich vom Chlorid zum Jodid vertieft. Tetrammine und Triammine wurden nicht aufgefunden, dagegen Pentammine von bei allen drei Verbindungen gleichmäßig blauer Farbe. Alle drei Pentammine geben schließlich gleichgefärbte blaue, ammoniakreichere, feste Lösungen, deren maximaler Ammoniakgehalt der Formel $\text{CuHal}_2, 6\text{NH}_3$ sehr nahe kommt.

Kupfersulfat mit Ammoniak.

Existenzbedingungen und Abbauerscheinungen sind bei den Ammoniakaten des Kupfersulfats wesentlich andere als bei denen der Kupferhalogenide. Beobachtet wurden das Pentammin, das Tetrammin und das Diammin, aber keine festen Lösungen.

4.02 g CuSO_4 addierten bei Zimmertemperatur 2.09 g $\text{NH}_3 = 4.86$ Mol. — 5.53 g Substanz addierten 2.96 g $\text{NH}_3 = 5.02$ Mol. Letztere Substanz nahm in einer Kältemischung bei -18° nur um 0.06 g

an Gewicht zu und verlor dies wieder bei Zimmertemperatur. Bildung fester Lösungen findet also hier, wenn überhaupt, nur in ganz geringem Maße statt.

Erwärmt man die Substanz auf 99° , so verliert sie noch kein Ammoniak. Dagegen findet bei ganz wenig höherer Temperatur rapide Gasentwicklung statt, die glatt zum Tetrammin führt:

Die erste der obigen Substanzen enthielt bei 104° noch 1.722 g $\text{NH}_3 = 4.02$ Mol.

Das Tetrammin scheint bis etwa 141.5° beständig zu sein. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt es sich, jedoch mit ganz auffallend langsamer Geschwindigkeit, zu Diammin.

Nach zehnstündigem Erhitzen auf 150° war die Zersetzung erst etwa zur Hälfte vollzogen, beim Abkühlen auf 142° ging sie aber immer noch weiter, die Zersetzungstemperatur war also nicht gestiegen; selbst als um 30° überhitzt wurde, vollzog sich der Zerfall nur ganz langsam. Entgegen den beim Abbau des Bromids beschriebenen Erscheinungen zersetzte sich der Körper nicht in einzelnen Partien, sondern durch die ganze Masse hindurch, alle Körner hatten die gleiche Farbe, die von blau über graublau, grau, grau-grün, schließlich in hellgrün überging. Nach langer Zeit war die Zersetzung abgeschlossen, als die Substanz noch 0.856 g — 2.00 Mol. Ammoniak enthielt.

Da die Zersetzungstemperatur nicht verändert wird, nur die Geschwindigkeit der Zersetzung ungewöhnlich klein ist, so können diese Erscheinungen nicht auf die Bildung fester Lösungen beim Abbau zurückgeführt werden. Möglich wäre auch hier die Erklärung, daß das Tetrammin zuerst eine Umlagerung erfahren müßte, um nachher Abspaltung zu erleiden; die Abspaltung geht schnell, die Umlagerung langsam. Das homogene Aussehen der Substanz läßt aber nicht die Annahme zu, daß die Umlagerung, wie beim Bromid beschrieben, infolge Verzögerung verlangsamt ist, da die Aufhebung von Verzögerungen nicht durch die ganze Masse hindurch gleichartig erfolgt. Man könnte hier vielmehr an eine Gleichgewichtserscheinung zwischen zwei Tetramminformen denken, deren leichter zersetzliche sich bei höherer Temperatur auch leichter bildet. Damit steht im Einklang, daß zeitweilige Überhitzung nach nachheriger Abkühlung keine Wirkung mehr betätigt: die Umwandlung ist wieder zurückgegangen. Um Widersprüche gegen die Phasenregel zu vermeiden, müßte man allerdings die Existenz fester Lösungen der beiden Umwandlungsformen in einander annehmen.

Nicht völlig ausgeschlossen ist, daß die Langsamkeit der Zersetzung mit der Form des Körpers zusammenhängt. Denn die Amminulfate entstehen

meist als feinste, staubende Pulver, die Halogenidverbindungen dagegen als voluminöse, an Korkkörner erinnernde Massen. Damit mag auch zusammenhängen, daß die Farbe des Pentammin-sulfates wesentlich anders, mehr violett, ist als die der ultramarinblauen Halogenid-ammoniakate. Das Tetrammin-sulfat war in der Farbe von der Pentamminverbindung nicht bedeutend unterschieden. Schließlich darf nicht unerwähnt bleiben, daß öfters auch eine Sulfat-ammoniakat-Form erhalten wurde, die äußerlich der Halogenid-ammoniakat-Form ganz entsprach.

Kupfernitrat mit Ammoniak.

Als Ausgangsmaterial diente hier ein Tetrammin, das durch Fällen aus wäßriger Lösung und nachherige Digestion im Ammoniakstrom bei 90° zwecks Vertreibung noch vorhandenen Wassers erhalten worden war.

7.82 g dieses Tetrammins addierten bei 0° noch 1.07 g NH_3 , ber. für 2 Mol. 1.05 g, entsprachen also hier einem Hexammin. Beim Erwärmen auf 14° verloren sie nicht wesentlich an Gewicht, bei 15° aber trat rapide Gasentwicklung ein, und der Körper wog nach Beendigung dieser schnellen Entwicklung bei 16° wieder 7.86 g, war also ohne Zwischenstufe in Tetrammin übergegangen.

Der Existenzbereich dieses Tetrammins ist sehr groß, noch bei 200° ist die Verbindung völlig unverändert. Oberhalb 205° trat dann weitere Gasentwicklung ein, die aber sehr langsam erfolgte, bei 225° schneller verlief und wohl zu völliger Zersetzung führte, da die Substanz schmolz. Bildung von grünem Diammin wurde nicht beobachtet, die Zersetzung zeigte bei der Formel des Diammins noch kein Ende, die Schmelze mit etwas weniger als 2 Mol. Ammoniak erstarrte zu einem schwarzen Kuchen.

Das Nitrat bildet also ein tiefblaues Tetrammin, das unter 15° in ein gleichgefärbtes Hexammin übergeht, oberhalb 205° aber weitgehenden Abbau unter Bildung nicht scharf definierter Produkte erleidet.

Kupferrhodanid mit Ammoniak.

Das bei Zimmertemperatur beständige Tetrammin wurde in entsprechender Weise gewonnen wie das des Nitrats. 10.19 g desselben addierten bei -18° noch 1.07 g - 1.50 Mol. NH_3 , verloren dann beim Erwärmen soviel, daß der Gesamtgehalt an Ammoniak noch betrug:

| | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| bei Temp.: | -18 | -13 | -7 | 1 | 5 | 16 | 70 | 98° |
| Gramm NH_3 : | 3.96 | 3.73 | 3.64 | 3.60 | 2.93 | 2.91 | 2.89 | 2.89 |
| Mol. NH_3 : | 5.50 | 5.16 | 5.05 | 4.97 | 4.05 | 4.03 | 4.00 | 4.00 |

Dauernde Gasentwicklung fand bei 3° statt. Bei dieser Temperatur vollzieht sich der Abbau des Pentammins zum Tetrammin. Das

Pentammin nimmt in Form fester Lösungen mit fallender Temperatur immer mehr Ammoniak auf, ähnlich wie dies bei den Halogenverbindungen der Fall ist. Das Tetrammin hält beim Abbau höchstens ganz geringe Ammoniakmengen in fester Lösung zurück.

Bei 101° setzt wieder Gasentwicklung ein, die sich nach ihrer Beendigung weiter fortsetzt, wenn man die Temperatur etwas erhöht. Bei 108° war die Entwicklung praktisch beendet, als der Ammoniakgehalt der Substanz noch 1.84 g = 2.55 Mol. betrug; bei 115° war der Gehalt auf 1.28 g = 2.23 Mol. gesunken. Es findet somit ein regelmäßiger Abbau über feste Lösungen aller Zusammensetzungen statt. Dieser Abbau macht mit Erreichung der Zusammensetzung eines Diammins einer völligen Zersetzung Platz: bei etwa 127° wurde die bis dahin noch dunkelblaue Substanz schwarz und schmolz unter Gasentwicklung. Einmal geschmolzen, setzte sich diese Gasentwicklung auch bei tieferer Temperatur fort, wobei der Erstarrungspunkt sank und Cuprosalz gebildet wurde.

Die Ammoniakate des Cuprirhodanids mit 4 und mehr Mol. Ammoniak haben die gleiche tief ultramarinblaue Farbe. Das Diammin besitzt ein helleres Blau, das jedoch wesentlich tiefer ist als das Himmelblau, das bei verschiedenen Abbauprodukten anderer Kupfersalz-Ammoniakate auftritt.

Kupferacetat mit Ammoniak.

Die Angaben der Literatur, daß Kupferacetat nicht mehr als 4 Mol. Ammoniak aufnimmt, sind richtig. Die Gasaufnahme vollzog sich sehr langsam und war erst nach 2 Tagen völlig beendet. Man muß die Masse dabei durch wiederholtes Schütteln pulverig erhalten, da sie sonst zu einem Kuchen zusammensintert, der noch viel langsamer absorbiert.

Das Tetrammin besitzt ein Blau von mittlerer Tiefe, etwas schieferfarben. Es bleibt völlig unverändert bis 70°, hier beginnt Gasentwicklung, deren untere Grenze sich bald auf die Minimaltemperatur von 75° verschiebt und hier ganz konstant bleibt, bis 2 Mol. Ammoniak verschwunden sind. Die Zersetzung erfolgt ziemlich langsam, bei 80° jedoch mit befriedigender Schnelligkeit.

9.51 g Kupferacetat addierten bei Zimmertemperatur 3.55 g NH_3 — 4.0 Mol. Sie verloren bei 80° 1.78 g NH_3 = 2.0 Mol.

Das Diammin ist von grauvioletter Farbe, ähnlich den Hexamminnickelsalzen. Es ist beständig bis etwa 175°, wo erneute Gasentwicklung beginnt, verbunden mit durchgreifender Zersetzung unter Bildung eines weißen Sublimats. Der Rückstand schmilzt, entwickelt dann auch bei viel tieferer Temperatur Ammoniak und erstarrt auch

infolge der Beimengung der Zersetzungsprodukte erst wieder bei viel tieferer Temperatur.

Kupferoxalat mit Ammoniak.

Aus wäßriger Lösung mit Ammoniak gefälltes Kupferoxalat-ammoniak wurde im Ammoniakstrom bei 120° erhitzt und schließlich bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigt. Das so erhaltene himmelblaue Produkt ist das Diammin. Es ist bemerkenswert, daß dies auch bei tagelangem Digerieren mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur in kein höheres Ammoniakat übergeht, obwohl das Pentammin, einmal dargestellt, erst bei 37° zerfällt.

Auf das verschiedenartige Verhalten der Oxalat-diammine haben schon Horn und Graham¹⁾ hingewiesen. Entgegen ihrer Beobachtung nahm aber das Diammin schon in einer Kältemischung mehr Ammoniak auf, und es ist fraglich, ob es sich bei diesen Ammoniakaten um zwei chemisch verschiedene Formen handelt, oder um eine Form, deren Verhalten durch ihren äußeren Habitus modifiziert ist.

8.58 g Diammin addierten bei -18° 2.32 g Ammoniak. Ber. für 3 Mol., also Pentammin: 2.85 g.

Erwärmt man, so findet bis 37° nur eine ganz unwesentliche Ammoniakentwicklung statt. Dauernde Entwicklung vollzieht sich kurz über dieser Temperatur, aber selbst bei 46° mit solcher Langsamkeit, daß die Zersetzung mehrere Tage dauert, ohne ganz zu Ende zu kommen. Die leuchtend violette Farbe des Pentamins geht dabei allmählich und in allen Teilen gleichmäßig, also nicht an gewissen Entwicklungskernen bevorzugt, in die himmelblaue des Diammins über. Bei 46° blieb die Entwicklung bei der Zusammensetzung Cu_2O_4 , 2.3NH_3 fast stehen, doch ist es außer Frage, daß sie bei größerem Zeitaufwand noch hätte weiter geführt werden können.

Die Erklärung dieser Zersetzungserscheinung, die bei höherer Temperatur zum Diammin führt, ist vielleicht die beim Kupfersulfat-tetrammin gegebene, zumal die beiden Körper auch die violettblaue Farbe gemeinsam haben, die von der ultramarinblauen vieler anderen Kupfersalz-Ammoniakate erheblich abweicht. — Auf Übersättigungserscheinungen bei der Zersetzung des Pentamins haben übrigens bereits Ephraim und Bolle²⁾ aufmerksam gemacht.

Bei 170° ist das Diammin noch völlig unverändert; bei höherer Temperatur findet durchgreifende Zersetzung statt, die um so schneller verläuft, je höher die Temperatur ist und sich bei 190° mit erheblicher Geschwindigkeit vollzieht.

Kupferbenzoat mit Ammoniak.

Der Abbau dieser Verbindung ist schon ziemlich genau untersucht worden.³⁾ Eine Ergänzung der früheren Tensionsbestimmungen

¹⁾ Am. 39, 508 [1908]. ²⁾ B. 48, 1775 [1915].

³⁾ Ephraim, B. 51, 653 [1918].

durch Wägungen zeigte, daß das hellblaue Octammin unterhalb -3° beständig ist und bei tieferer Temperatur noch, wie auch die Tensionsbestimmungen vermuten ließen, kleine Mengen Ammoniak in Form fester Lösung aufnimmt. Oberhalb -3° zersetzt es sich unter Bildung des viel tiefer blauen Hexammins, das dann mit steigender Temperatur unter Bildung fester Lösungen abgebaut wird. Haben diese aber, was bei 15° der Fall ist, einen Gehalt von 5.74 Mol. Ammoniak erreicht, so tritt bei weiterer Erwärmung ein sprunghafter Abbau ein, der bei 20° zu einem Ammoniakat mit 4.12 Mol. Ammoniak führt. Dies verliert bei weiterer Temperatursteigerung allmählich mehr Ammoniak, bis es bei 78° genau dem Tetrammin entspricht. Wir haben hier also zwischen Hexammin und Tetrammin keine kontinuierliche Mischungsreihe, sondern eine solche, die von einer Mischungslücke unterbrochen ist, die einen Raum von 1.6 Mol. umfaßt. Die Mischkrystalle, die dem Hexammin näher stehen, besitzen dessen tief dunkelblaue Farbe, nach Überschreitung der Mischungslücke tritt sofort die kupferrote Farbe des Tetrammins auf. Mit dem Moment der Überschreitung der Zusammensetzung des Tetrammins durch weiteren Abbau tritt dann eine neue Reihe von Mischkrystallen auf, die zum Diammin führt. Auch diese zeigt eine Mischungslücke. Die Zersetzung des roten Tetrammins beginnt bei 77° , bei 81° ist bereits die Zusammensetzung 3.77 Mol. NH_3 erreicht, das Produkt ist noch rosa. Wenige Grade darüber, bei 88° , ist die Zusammensetzung bis auf 2.31 Mol. gesunken; zwischen diesen beiden Temperaturen liegt ein sprunghafter Abfall des Ammoniakgehalts. Erhitzt man noch höher, so nimmt der Ammoniakgehalt regelmäßig ab, bis bei etwa 180° die Zusammensetzung des Diammins erreicht ist.

Das Temperaturgebiet der Mischkrystalle zwischen 4 und 3.7 Mol. ist also nur klein, die Kurve des Ammoniakgehaltes fällt steil ab. Das Gebiet der Mischkrystalle von 2.3 bis 2.0 Mol. Ammoniak ist ausgedehnt, die Kurve des Ammoniakgehaltes fällt sehr flach ab. Die Farbe der letzten Art der Mischkrystalle ist violett, übergehend in die hellblaue des Diammins.

Sobald bei etwa 180° die Zusammensetzung des Diammins erreicht ist, tritt Schmelzung und lebhafte Ammoniakentwicklung ein. Es sublimieren weiße Nadeln, und wenn man die Temperatur auf 210° steigert, so siedet eine farblose Flüssigkeit aus dem Rückstand ab.

Als Belegmaterial dienen folgende Zahlen: 4.064 g Benzoat addierten bei Zimmertemperatur 0.895 g $\text{NH}_3 = 3.96$ Mol., bei -19° im ganzen 1.907 g = 8.41 Mol. Der Ammoniakgehalt betrug dann bei:

| | | | | | | | | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temp.: | —13 | —5 | 0 | 9 | 16 | 20 | 32 | 50° |
| Gramm: | 1.883 | 1.870 | 1.360 | 1.330 | 1.305 | 0.932 | 0.927 | 0.916 |
| Mol.: | 8.32 | 8.27 | 5.99 | 5.85 | 5.74 | 4.12 | 4.10 | 4.08 |
| Temp.: | 70 | 82 | 89 | 98 | 127 | 170° | | |
| Gramm: | 0.916 | 0.852 | 0.522 | 0.486 | 0.475 | 0.464 | | |
| Mol.: | 4.05 | 3.77 | 2.31 | 2.15 | 2.10 | 2.08 | | |

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

108. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.

XXIII. Thermischer Abbau von Ammoniakaten des Zinks.

(Eingegangen am 10. März 1919.)

Verschiedene Anzeichen sprachen dafür, daß den Ammoniakaten der Kupfersalze diejenigen der Zinksalze am ähnlichsten seien. Deshalb wurden im Anschluß an die vorhergehende Untersuchung zunächst die Zinkverbindungen in Arbeit genommen. Genauerer Studium zeigte aber nur einen sehr geringen Parallelismus zwischen den Kupfer- und den Zink-amminen.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der aufgefundenen Zinksalz-Ammoniakate und ihrer Zersetzungstemperaturen, soweit diese ermittelt wurden:

| Mol. NH_3 | Jodid | Bromid | Chlorid | Sulfat | Nitrat | Formiat | Oxalat | Rhodanid | Benzoat |
|--------------------|-------|--------|---------|--------|--------|---------|--------|----------|---------|
| 8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — 3° |
| 6 | 65° | 62° | 57.5° | + | 31.5° | — 4° | + | 0° | — |
| 5 | — | — | — | 19° | — | — | 18° | — | 21° |
| 4 | 199° | 143° | 92° | 98.5° | 206° | 51.5° | — | 86° | — |
| 3 | — | — | — | 185° | + | — | — | ? | 56° |
| 2.5 | — | — | — | — | — | 63° | — | — | — |
| 2 | + | + | + | + | ? | + | + | ? | + |

Es existieren also:

Octammine nur beim Benzoat. Hier kein Hexammin.

Hexammine außer beim Benzoat bei allen Verbindungen. Bei denen mit zweibasischen Säuren ist die Hexamminstufe mit der Pentamminstufe durch eine fortlaufende Reihe fester Lösungen verbunden, die sich wegen der Näherung an den Verflüssigungspunkt des Ammoniaks nicht bis zur völligen Erreichung der Hexammin-Zusammensetzung verfolgen läßt.

Pentammine beim Benzoat und bei den Salzen zweibasischer Säuren.