

|        |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 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. Genaueres 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. $\text{NH}_3$ | 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.

Tetrammine überall, außer beim Benzoat und Oxalat.

Triammine nur beim Sulfat, Nitrat und Benzoat; vielleicht beim Rhodanid, bei diesem mit dem Tetrammin durch feste Lösungen verbunden.

2<sup>1</sup>,<sub>2</sub>-Ammine nur beim Formiat.

Diammine bei allen Verbindungen. Beim Nitrat und Rhodanid wegen vorherigen Schmelzens nicht sicher feststellbar.

Ein Vergleich der Zink- mit den Kupfer-Ammoniakaten ergibt Folgendes:

Die Stufe der 3.33-Ammoniakate, die bei den Kupfersalzen beobachtet worden war, fehlt bei den Zinksalzen ganz. Dagegen tritt hier ein 2.5-Ammoniakat auf, das bei den Kupferverbindungen kein Analogon hat. Man kann also wohl für manche Kupfersalz-ammine einen trimolekularen Kern, für manche Zink-ammine einen dimolekularen annehmen.

Während die Halogenide des Kupfers Pentammine bilden, die durch eine Reihe fester Lösungen mit dem Hexammin verbunden sind, treten bei den Zinkhalogeniden Pentammine überhaupt nicht auf. Umgekehrt bilden die Pentammine des Zink-sulfats und -oxalats feste Lösungen mit mehr Ammoniak, die bei den Kupfersalzen fehlen. Weiterhin treten Triammine wiederholt bei den Zinksalzen auf, während sie bei den Kupfersalzen nicht beobachtet wurden. Sie sind wohl durch die auch aus anderem ersichtliche dimolekulare Form der Zinksalze bedingt und eigentlich als Hexammine, z. B.  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{ZnX}_4$  oder  $\text{X}_2[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]\text{ZnX}_2$  aufzufassen.

Die Lage der Dissoziationstemperaturen der einzelnen Verbindungen und die sich daraus ergebenden Folgerungen sollen erst nach Vorliegen weiteren Untersuchungsmaterials diskutiert werden.

### Versuche.

#### Zinkchlorid mit Ammoniak.

3.34 g  $\text{ZnCl}_2$  addierten bei Zimmertemperatur 2.48 g  $\text{NH}_3$ , bei  $-18^\circ$  2.53 g  $\text{NH}_3$ . Ber. für 6 Mol.: 2.51 g  $\text{NH}_3$ .

Die Aufnahme über sechs Moleküle hinaus ist also höchst unbedeutend. Erwärmt man auf Zimmertemperatur, so wird das Anfangsgewicht wieder erreicht und hat sich bei  $50^\circ$  um höchstens 0.01 g verringert. Das Hexaminsalz ist demnach über ein bedeutendes Temperaturintervall beständig.

Bei  $57.5^\circ$  beginnt, scharf einsetzend, lebhafte Gasentwicklung, die aber bei dieser Temperatur noch nicht zu völligem Abbau zum Tetrammin führt, sondern zu einem mehr als vier Moleküle Ammoniak

enthaltenden Rückstand, der das Ammoniak in Form fester Lösungen zurückhält. Es tritt nämlich scharfer Stillstand der Gasentwicklung ein, wenn die Substanz noch enthält:

|                        |      |      |      |       |
|------------------------|------|------|------|-------|
| bei Temp.:             | 59   | 61.5 | 63.5 | 68.5° |
| g NH <sub>3</sub> :    | 1.80 | 1.72 | 1.66 | 1.64  |
| Mol. NH <sub>3</sub> : | 4.3  | 4.1  | 4.0  | 3.9.  |

Bei weiterem Erhitzen tritt zunächst keine Gasentwicklung mehr ein. Das Hexammin zersetzt sich also bei 57.5°, bildet dabei zunächst Tetrammin, das noch ungefähr 0.4 Mol. Ammoniak in fester Lösung enthält und diese 0.4 Mol. bei Temperatursteigerung um etwa 7° regelmäßig abgibt.

Während dieser Gasabgabe wird die feinpulverige Substanz zunächst klumpig, dann aber wieder feinpulverig und hat ihren alten Zustand wieder erreicht, wenn die Abgabe beendet ist. Ganz die gleiche Erscheinung tritt auch beim Abbau des analogen Bromids und Jodids ein. Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß das Zurückhalten von Ammoniak über die Anfangstemperatur der Zersetzung damit in Zusammenhang steht.

Das Tetrammin zersetzt sich bei 92°. Diese Temperatur bleibt erhalten, auch wenn die Zusammensetzung des Diammins schon fast erreicht ist.

Schließlich enthielt die auf 98° erhitzte Substanz noch 0.823 g = 1.97 Mol. NH<sub>3</sub>. Beim Erhitzen auf 200° gab sie dann nur noch 0.015 g, d. h. 0.05 Mol. NH<sub>3</sub> ab.

#### Zinkbromid mit Ammoniak.

8.835 g Zn Br<sub>2</sub> addierten bei -18° 4.02 g NH<sub>3</sub>. Von diesen blieben beim Erwärmen auf 20° noch 3.98 und auf 40° noch 3.97 g erhalten. 6 Mol. hätten 4.00 g verlangt. Eine wesentliche Abweichung von der Zusammensetzung des Hexammins ist also nicht festzustellen.

Lebhaft Gasentwicklung setzte bei 62° ein, nach Stehen des Rückstandes bis zum nächsten Tage schon bei 60.5°. Allmählich steigt die Temperatur des Minimalpunktes der Gasentwicklung. Es wurde nun immer ungefähr 4° über diese Minimaltemperatur erhitzt und dann ganz langsam erkalten gelassen, dabei beobachtet, bei welcher Temperatur die Gasentwicklung aufhörte. Die Substanz enthielt dann beim Minimalpunkt:

|                        |      |      |      |       |
|------------------------|------|------|------|-------|
|                        | 66   | 67   | 68   | 68.5° |
| g NH <sub>3</sub> :    | 3.75 | 3.37 | 2.96 | 2.65  |
| Mol. NH <sub>3</sub> : | 5.6  | 5.1  | 4.5  | 4.0.  |

Der Abbau vollzieht sich also innerhalb eines Intervalls weniger Grade über eine regelmäßige Reihe von festen Lösungen hin.

Wiederbeginn der Entwicklung setzt bei 133° ein, doch steigt der Minimalpunkt der Entwicklung sehr bald auf 144°. Am nächsten

Tage begann die Entwicklung bei 139° und fand weiterhin regelmäßig statt bei 148°, wo sie lange Zeit vor sich ging. Nach Erhitzen auf 148° verblieben in der Substanz noch 1.33 g NH<sub>3</sub>, die auch bei 200° nicht entwichen. (Ber. für 2 Mol. 1.33 g).

#### Zinkjodid mit Ammoniak.

14.30 g ZnJ<sub>2</sub> addierten bei Zimmertemperatur 4.56 g NH<sub>3</sub>, die sich in der Kältemischung nur unwesentlich vermehrten und beim Erhitzen bis auf 50° nur unwesentlich verminderten. 6 Mol. hätten 4.57 g verlangt. Wieder wurde einige Grade höher erhitzt, durch allmähliches Sinkenlassen der Temperatur die Minimaltemperatur der Gasentwicklung festgestellt und gewogen. Es ergab sich:

|                               |      |      |      |      |       |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------|
| bei Minimaltemp. der Entw.:   | 59   | 63   | 65   | 65.5 | 95°   |
| NH <sub>3</sub> -Gehalt in g: | 4.51 | 4.41 | 3.83 | 3.11 | 3.01  |
| Mol. NH <sub>3</sub> :        | 5.92 | 5.79 | 5.03 | 4.08 | 3.97. |

Das Hexammin gibt also den bei weitem größten Teil des Ammoniaks nahe der Temperatur von 65° ab. Der Abbau erfolgt hier direkt bis zum Tetrammin, doch existieren auch feste Lösungen mit 6 bis ungefähr 5.7 Mol. NH<sub>3</sub>, die ein Zerfallsgebiet besitzen, das sich über einige Grade erstreckt. Bei so kleinem Umfange des Temperaturintervalls kann allerdings auch die Teilchengröße eine Rolle spielen. Bei weiterem Erhitzen zerfällt das Tetrammin direkt zum Diammin.

Erneute Gasentwicklung beginnt erst wieder bei 180°, die Minimaltemperatur steigert sich dann rasch auf 199°. Bei 190° hatte die Gesamtabnahme nur 0.01 betragen. Bei 199° entweicht soviel Ammoniak, daß der Rückstand noch 1.52 g davon enthält; ber. für Diammin 1.52 g.

#### Zinksulfat mit Ammoniak.

4.583 g ZnSO<sub>4</sub> addierten

|                        |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|
| bei Temp.:             | 19   | — 7  | 1    | 17°  |
| g NH <sub>3</sub> :    | 2.68 | 2.52 | 2.47 | 2.35 |
| Mol. NH <sub>3</sub> : | 5.6  | 5.3  | 5.2  | 4.9. |

Es existiert also eine regelmäßige Reihe fester Lösungen mit mehr als 5 Mol. Ammoniak, die ungefähr bei — 35° die Zusammensetzung des Hexamins erreichen würde. Bei + 19° beginnt lebhaftere Ammoniakabgabe und führt innerhalb eines Intervalls von 28° abermals über eine Reihe fester Lösungen zum Tetrammin. Das Intervall zwischen Tetra- und Pentammin ist viel kleiner als das zwischen Penta- und Hexammin.

Der Ammoniakgehalt der Substanz betrug bei

|                        |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| Temp.:                 | 32   | 41   | 48   | 56   | 98°  |
| g NH <sub>3</sub> :    | 2.14 | 2.05 | 1.94 | 1.93 | 1.92 |
| Mol. NH <sub>3</sub> : | 4.5  | 4.3  | 4.0  | 4.0  | 4.0. |

Bei 98.5° tritt erneute Gasentwicklung ein. 4.33 g  $ZnSO_4$  enthielten, bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigt und dann bei 98° gehalten, noch 1.77 g  $NH_3$ ; ber. für 4 Mol.: 1.82 g. Sie verloren reichlich Ammoniak kurz oberhalb 98.5° und enthielten bei 126° noch 1.36 g; ber. für 3 Mol. 1.37 g. Dann blieb das Gewicht völlig konstant bis zur Temperatur von 185°, wo Wiederentwicklung begann, die bei 195° zu einem Rückstand mit 0.90 g  $NH_3$  führte; ber. für 2 Mol.: 0.92 g.

Das Sulfat bildet also ein Hexammin, das über ein weites Temperaturintervall in regelmäßiger Reihe fester Lösungen zum Pentammin abgebaut werden kann. Dies zerfällt in einer gleichfalls vollkommenen, jedoch kürzeren Reihe fester Lösungen zum Tetrammin. Tetrammin zerfällt zu Triammin, dieses zu Diammin, ohne daß hier bei feste Lösungen in erheblichem Umfange auftreten.

#### Zinknitrat mit Ammoniak.

Als Ausgangsmaterial diente das Tetrammin, das, wenn es beim Einleiten von Ammoniak in die konzentrierte wäßrige Lösung des Nitrats nicht ausfällt, durch Zusatz von etwas Alkohol leicht zur Abscheidung gebracht werden kann. Es wurde auf Ton getrocknet und dann bei 100° im Ammoniakstrom digeriert.

9.94 g  $Zn(NO_3)_2$ , 4  $NH_3$  addierten bei Zimmertemperatur 1.32 g  $NH_3$ , bei  $-18^\circ$  dann nur noch 0.05 g, die bei Erwärmung auf Zimmertemperatur wieder entwichen. Hexammin hätte 1.30 g erfordert.

Dauernde Gasentwicklung setzte bei 30.5° ein und war wenig über dieser Temperatur schnell und regelmäßig. Bei 38° wurde das ursprüngliche Gewicht des Tetrammins rasch erreicht.

Erst bei 206° zerfällt das Tetrammin. Diese Temperatur läßt sich beim Auf- und Abgehen immer ganz scharf als Beginn der Gasentwicklung feststellen und bleibt erhalten, bis genau 1 Mol. Ammoniak (ber. und gef. 0.65 g) entwichen ist. Dabei schmilzt die Substanz und erstarrt dann erst bei viel tieferer Temperatur. Daß dieses Triammin nicht, wie sein tiefer Schmelzpunkt vermuten lassen könnte, ein Eutektikum darstellt, scheint mit einiger Wahrscheinlichkeit einerseits aus der stöchiometrisch einfachen Formel des Rückstandes hervorzugehen, besonders aber daraus, daß bei weiterem Erhitzen bis auf 240° keine weitere Gasentwicklung erfolgt, die bei einer Lösung zu erwarten wäre.

#### Zinkformiat mit Ammoniak.

6.20 g  $Zn(HCO_2)_2$  addierten bei Zimmertemperatur 2.58 g  $NH_3$ ; ber. für 4 Mol. 2.75 g. Bei  $-16^\circ$  wurden im ganzen 3.97 g  $NH_3$  aufgenommen; ber. für 6  $NH_3$  4.12 g.

Bei allmählichem Erwärmen wurde nur sehr wenig Ammoniak abgegeben, bis die Temperatur auf  $-4^{\circ}$  gestiegen war, wo scharf die Ammoniakentwicklung einsetzte und bei  $3^{\circ}$  zu einem Produkt mit 2.74 g  $\text{NH}_3$ , also genau zum Tetrammin, führte. Bei weiterer Erwärmung wird zunächst nur noch sehr wenig Gas abgegeben.

Ganz scharf setzt dann bei  $51.5^{\circ}$  wieder Gasentwicklung ein und bleibt lange bei dieser Temperatur, bis der Rückstand nur noch 1.72 g  $\text{NH}_3$  enthält. 2.5 Mol. würden 1.73 g verlangen. Bei Temperatursteigerung bis  $61^{\circ}$  findet dann kein wesentlicher Ammoniakverlust statt, dagegen beginnt Entwicklung wieder bei  $62^{\circ}$ , die zum Diammin führt, denn der Rückstand enthält bei  $70^{\circ}$  noch 1.33 g  $\text{NH}_3$ , ber. für  $2\text{NH}_3$ : 1.37 g. Der Minimalpunkt der Entwicklung steigt dabei allmählich bis auf  $64^{\circ}$ .

Die Beladung mit Ammoniak und Austreibung desselben zwischen  $50$  und  $60^{\circ}$  wurde wiederholt ausgeführt, um die Existenz des 2.5-Ammins sicherzustellen. Es ist zweifellos, daß die Temperatur nach Erreichung der Zusammensetzung des 2.5-Ammins um mehr als  $10^{\circ}$  erhöht werden muß, damit weiter Abbau eintritt.

Beim Erhitzen bis  $100^{\circ}$  verliert das Diammin nicht mehr an Gewicht.

#### Zinkoxalat mit Ammoniak.

Das Zinkoxalat addiert bei niedriger Zimmertemperatur glatt 5 Mol.  $\text{NH}_3$ , in Kältemischung dann noch etwas, ungefähr  $\frac{1}{4}$  Mol., die beim allmählichen Erwärmen wieder entweichen, bis bei  $18^{\circ}$  glatter Abbau zum Diammin stattfindet. Das Pentammin ist also zur Bildung fester Lösungen mit mehr Ammoniak geneigt.

3.55 g  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  addierten bei  $14^{\circ}$  1.93 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 5 Mol.: 1.97 g. Bei  $16^{\circ}$  wurden noch 0.15 g  $\text{NH}_3$  aufgenommen, so daß die Substanz hier im ganzen 5.24 Mol.  $\text{NH}_3$  enthielt. Der Überschuß über 5 Mol. entwich in regelmäßiger Gasentwicklung bei allmählicher Steigerung der Temperatur, derart, daß z. B. bei  $0^{\circ}$  noch 5.11 Mol. in dem Körper enthalten waren.

Bei  $18^{\circ}$  setzt rasche Gasentwicklung ein, die sich erst verlangsamt, wenn etwa 2 Mol. Ammoniak entwichen sind, im ganzen aber zur Austreibung von drei Molekülen führt. Bei  $20^{\circ}$  enthielt die Verbindung noch 0.80 g  $\text{NH}_3$ , ber. für 2 Mol.: 0.79 g. Bei  $100^{\circ}$  waren noch etwa 0.03 g mehr entwichen.

#### Zinkrhodanid mit Ammoniak.

Als Ausgangsmaterial diente das Diammin<sup>1)</sup>. Engt man dessen Lösung so weit ein, daß es beim Erkalten ausfällt, so erscheint es

<sup>1)</sup> B. 48, 645 [1915].

zunächst als Öl, das bald in großen Krystallen erstarrt. Überschuß an Ammoniak verhindert infolge Tetramminbildung das Ausfallen aus der Lösung. Der Körper krystallisiert am leichtesten, wenn die Lösung ganz schwach nach Ammoniak riecht.

3.53 g Diammin addierten bei Zimmertemperatur nur etwa 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. NH<sub>3</sub>; nachdem sie aber in der Kältemischung mit mehr Ammoniak beladen waren, hielten sie bei Zimmertemperatur noch 2 Mol. NH<sub>3</sub> zurück, bildeten also Tetrammin. Bei — 16° wurden im ganzen 1.04 g aufgenommen, ber. für 4 Mol.: 1.12 g. Hier war also Hexammin entstanden. Dies zerfällt scharf bei 0°. Bei 3° enthielt der Rückstand noch 0.59 g NH<sub>3</sub> mehr als das Diammin, entsprach also dem Tetrammin, das einen Überschuß von 0.56 g verlangt. Bei 80° war der Überschuß auf 0.52 g gesunken. Bei 86° beginnt eine neue Zersetzungsserie. Ammoniak entweicht, jedoch nur kurz, wenn die Temperatur nicht andauernd erhöht wird. Der Rückstand enthielt

|                                 |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|
| bei Temp.:                      | 92   | 98   | 109° |
| g überschüss. NH <sub>3</sub> : | 0.47 | 0.40 | 0.27 |
| Mol. NH <sub>3</sub> :          | 3.7  | 3.4  | 3.0. |

Bei 109° war die Substanz bereits geschmolzen. Es bleibe dahingestellt, ob die hier herrschende Zusammensetzung eines Triammins eine zufällige ist, oder einer Verbindung entspricht. Bei weiterem Erhitzen entweicht Ammoniak mit steigender Temperatur, die Masse bleibt stets flüssig oder halbflüssig, wird dann, je mehr Ammoniak entweicht, teigiger und fester und zersetzt sich bei etwa 220°, wo die Zusammensetzung des Diammins nahe erreicht ist, weitergehend, denn es fand hier merkliche Gaskontraktion und Zurücksteigen des vorgelegten Quecksilbers statt; der Rückstand gab beim Übergießen mit Säure Schwefelwasserstoff ab.

Der Überschuß an Ammoniak über das Diammin betrug bei

|                     |      |      |      |         |
|---------------------|------|------|------|---------|
| Temp.:              | 122  | 160  | 196  | 220°    |
| g NH <sub>3</sub> : | 0.21 | 0.10 | 0.04 | — 0.05. |

#### Zinkbenzoat mit Ammoniak.

Diese Verbindungsgruppe wurde kürzlich<sup>1)</sup> bereits näher untersucht. Außer dem Diammin und dem Octammin waren zwei Mittelstufen aufgefunden worden, die sich nach dem jetzt angewandten Wägeverfahren als Tri- und Pentammin herausstellten. Das damals benutzte Absaugeverfahren hatte in ihnen Tetra- und Hexammin vermuten lassen. Die Dissoziationsdrucke wurden auch beim jetzigen Verfahren den damaligen sehr ähnlich gefunden.

<sup>1</sup> B. 51, 654 [1918].

6.78 g wasserfreies Benzoat addierten bei Zimmertemperatur 1.15 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 3 Mol.: 1.12 g. In Kältemischung wurden im ganzen 2.99 g aufgenommen; ber. für 8 Mol.: 2.98 g. Beim Erwärmen bis  $-4^\circ$  wurden nur 0.05 g Gas abgegeben, bei  $-3^\circ$  setzte schnelle und regelmäßige Ammoniakentwicklung ein, die bei  $0^\circ$  zu einem Produkt mit 1.83 g  $\text{NH}_3$  führte; ber. für 5 Mol.: 1.86 g. Bei weiterem Erwärmen setzte sich die Gasentwicklung sehr langsam fort und ergab bei  $10^\circ$  einen um nur 0.02 g leichteren Rückstand. Intensiv setzte sie dagegen bei  $25^\circ$  ein und ließ sich nach längerem Erhitzen auf  $30^\circ$  bis auf  $21^\circ$  zurückverfolgen, wo sie bis zum Schluß stehen blieb. Das Röstprodukt war das Triamin; es enthielt 1.12 g  $\text{NH}_3$ ; ber. 1.12 g. Abermalige Gasentwicklung erfolgte dann wieder bei  $56^\circ$ ; die Minimaltemperatur der Entwicklung stieg mit fortschreitender Gasabgabe bis auf  $65.5^\circ$ , wo der Körper noch etwas mehr als 2 Mol.  $\text{NH}_3$  (0.82 g) enthielt. Aber als am nächsten Tage auf  $70^\circ$  überhitzt und dann langsam abgekühlt wurde, ließ sich die Gasentwicklung bis auf  $58.5^\circ$  zurückverfolgen. Das auf  $100^\circ$  erhitzte Endprodukt enthielt schließlich noch 0.74 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 2 Mol.: 0.75 g.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

**109. Kurt Heß: Über die Beziehung von Methyl-isopelletierin, *d,l*-Methyl-conhydrinon und (*N*-Methyl-piperidyl)-propan-1-on. Ein Isomeriefall von Verbindungen mit einem asymmetrischen dreiwertigen Stickstoffatom. VI. Mitteilung über die Alkaloide des Granatapfelbaumes.**

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 3. Februar 1919.)

Bisher sind in der Literatur mehrere Fälle beschrieben worden, in denen die Verschiedenheit zweier strukturidentischer, doppelbindungsloser, monocyclischer Verbindungen, die mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ein dreiwertiges Stickstoffatom haben, auf eine asymmetrische Anordnung am Stickstoff zurückgeführt wird. In erster Linie kommen drei Fälle in Betracht, die von A. Ladenburg<sup>1)</sup> beschrieben worden sind. Von diesen ist der Fall Coniini-Isoconiin am bekanntesten geworden. Dieser Fall hat durch die Bemühungen Ladenburgs<sup>2)</sup>, die Existenz eines »Isoconiin« gegen-

<sup>1)</sup> B. 26, 854 [1893]; 27, 858, 859, 3062 [1894].

<sup>2)</sup> B. 29, 2706 [1896]; 34, 3416 [1901]; 36, 3694 [1903].