

2.3.6.8-Chlor-naphthalin-trisulfonsäure: Sehr voluminösen Nd. aus schönen Nadeln. In heißem Wasser leicht löslich und daraus umkristallisierbar. Schönes Salz.

1.3.5.7-Nitro-naphthalin trisulfonsäure: Pulvrigen Nd.

Über die Salze der Carbonsäuren wird später berichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

118. Fritz Ephraim und Franz Müller: Über die Natur der Nebenvalenzen, XXV.¹⁾: Stabilität komplexer Kationen bei wechselnder Größe der Anionen.

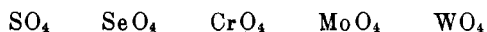
(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Auf die Bedeutung der Raumerfüllung der einzelnen Molekülteile eines Salzes für die Haftfestigkeit angelagerter Neutralteile ist in diesen Arbeiten wiederholt hingewiesen worden. Nebenvalenzbetätigung wird durch Verschiedenartigkeit in der Größe der positiven und negativen Molekülhälfte begünstigt, derart, daß nach einem Volumen-Ausgleich gestrebt wird, der durch Anlagerung von Neutralteilen erreicht wird.

Zwar ist bereits bewiesen worden, daß sehr große Anionen die kleinen Kationen hervorragend anlagerungsfähig machen, aber es fehlte noch die experimentelle Unterlage dafür, daß bei regelmäßigem Anwachsen des Anions auch die Komplexfestigkeit des Kations regelmäßig wächst. Dieser Nachweis ist nicht ganz leicht zu führen, weil fast alle Anionen aus mehreren Atomen bestehen, die natürlich nicht alle dem Kation räumlich gleich nahe stehen, daher ihrer Raumwirkung nach verschiedenartig zu bewerten sind. Die Raumwirkung eines Cl-Restes läßt sich einigermaßen übersehen, aber nicht z. B. die eines $\text{CH}_3\text{.CO}_2$ -Restes oder selbst eines SO_4 -Restes; in diesen stehen gewisse Atome dem Kation näher als andere. Bei den einatomigen negativen Resten F, Cl, Br und J nun, bei denen noch am ehesten die räumliche Wirkung auf das Kation dem Gesamttraum des Anions proportional gesetzt werden kann, bestätigt sich obige Anschauung vollkommen: hier hat, wenn es sich um Komplexe handelt, deren sämtliche Koordinationsstellen durch Neutralteile besetzt sind, das größte Atom, das Jod, die am meisten stabilisierende Wirkung. Es fallen z. B. die Dissoziations Temperaturen der Verbindungen $[\text{Me}(\text{NH}_2)_6]\text{Hal}$, vom Jodid zum Fluorid.

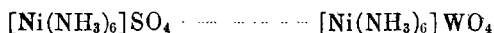
¹⁾ 24. Mitteilung: B. 53, 548 [1920].

Es war nun die Aufgabe der vorliegenden kleinen Studie, auch eine kompliziertere Anionengruppe auf ihre Raumwirkung zu prüfen. Das am ehesten noch vergleichbare Material dürfte in der Gruppe:



vorliegen, obgleich es auch hier fraglich ist, ob der Bau aller dieser Reste völlig analog ist.

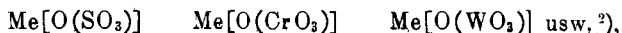
Diese fünf Reste wurden, jeder für sich, an das Ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{++}$ gekettet. Darauf wurden die Temperaturen gemessen, bei denen der Ammoniak-Druck der fünf entstehenden Verbindungen



Atmosphärendruck erreicht. Diese Temperatur, ein relatives Maß für die Haftfestigkeit des Ammoniaks am Nickel, steigt nicht proportional der Größe des Atomvolumens von S, Se, Cr, Mo und W, sondern ist von der Reihenfolge dieser Atomvolumen ganz unabhängig. Sie steigt aber proportional der Molekularvolumen-Größe der in den Verbindungen enthaltenen Trioxyde SO_3 , SeO_3 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 . Sie beträgt nämlich:

Dissoziationstemp. von	Atom-Vol. von	Mol.-Vol. von
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{MoO}_4$: 116°	Mo 10.7	MoO_3 32.8
» WO_4 : 120°	W 9.6	WO_3 33.9
» CrO_4 : 135°	Cr 7.8	CrO_3 36.5
» SO_4 : 146°	S 15.4	SO_3 41.8
» SeO_4 : 168°	Se 16.5	SeO_3 ? ¹⁾

Dies Resultat ist durchaus plausibel. Denn beim Übergang in die Verbindungen müssen die Moleküle S_8 und Se_8 eine ganz andersartige Volumveränderung erleiden, als etwa das metallische, monoatomare Chrom. Die Atomvolumina der Elemente sind hier in den Verbindungen nicht erkennbar, weil sie sich auf nicht vergleichsfähige Elementarmolekeln beziehen. Betrachtet man aber die Sulfate, Chromate usw. als



so ist die Vergleichbarkeit vorhanden, wenn man die Trioxyde als Grundlage nimmt.

Im ganzen läßt sich also ohne großen Zwang die Wirkung des Volumens auf die Stabilität hier ebenso nachweisen wie bei den Halogenverbindungen. Ob diese Einwirkung auch maßgebend ist,

¹⁾ Das Molekularvolumen von SeO_3 ist zwar nicht bekannt, doch zweifellos größer als das von SO_3 .

²⁾ B. 48, 626 [1915].

wenn man von einer Säuregruppe zu einer anders gebauten übergeht, kann noch nicht entschieden werden.

Versuche.

Nickelmolybdat mit Ammoniak.

Eine Paste von frisch gefälltem und durch Auswaschen möglichst gereinigtem Nickelhydroxyd wird mit soviel Ammoniumparamolybdat versetzt, daß das Verhältnis Ni:Mo 1:1 beträgt. In das dickflüssige Gemisch wird darauf Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Die Masse wird dabei etwas dünnflüssiger, und allmählich scheiden sich darin tiefblaue Krystalle aus, die schon mit bloßem Auge sechseckigen Umriß zeigen. Es bleibt aber immer noch ein Teil amorpher Substanz unverändert. Dieser kann jedoch durch Schlämmen sehr leicht abgetrennt werden, denn die blauen Krystalle sind sehr viel schwerer. Als Schlammflüssigkeit verwendet man die Mutterlauge. Die Analyse ergab nicht die Formel eines Hexammins, sondern ein erheblicher Teil des Ammoniaks, etwa ein Molekül, war durch Wasser ersetzt, wie dies bei der Fällung der Ammoniakate aus wäßriger Lösung zuweilen vorkommt. Dem entsprach auch die Farbe; sie war nicht hellviolett wie die der Nickelhexamminsalze, sondern mehr saphirblau.

0.3556 g Sbst.: 0.2955 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1190 g Sbst.: 0.0543 g MoO₃. — 0.3510 g Sbst.: 53.7 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

[Ni(NH₃)₅H₂O]MoO₄. Ber. NiO 23.29, MoO₃ 44.72, NH₃ 26.39.

Gef. » 21.49, » 45.88, » 26.02.

Der Wassergehalt dieser Verbindung ließ sich jedoch durch Ammoniak ersetzen. Digerierte man sie bei 120° in einem Strome von gasförmigem Ammoniak, so entwich das Wasser sichtbar. Als darauf die Verbindung bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas gesättigt wurde, nahm sie die violette Hexamin-Farbe an.

0.1248 g Sbst.: 0.1076 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1132 g Sbst.: 0.0504 g MoO₃. — 0.1670 g Sbst.: 29.73 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

[Ni(NH₃)₆]MoO₄. Ber. NiO 23.36, MoO₃ 44.86, NH₃ 31.77.

Gef. » 22.29, » 44.52, » 30.29.

Zur Bestimmung derjenigen Temperatur, bei welcher das Ammin Atmosphärendruck erreicht, wurde die kürzlich¹⁾ beschriebene Methode angewandt: Es wurde diejenige Temperatur ermittelt, bei der innerhalb einer Ammoniak-Atmosphäre kontinuierliche Gasentwicklung erfolgt. Diese setzte bei 116° ein, nachdem bei niederen Temperaturen nur geringe Gasmengen entwichen waren.

¹⁾ B. 52, 946 [1919].

Nickelwolframat mit Ammoniak.

Wie beim Molybdat wurde eine Paste aus berechneten Mengen von Nickelhydroxyd und Ammoniumparawolframat mit Ammoniak gesättigt. Auch hier schieden sich dunkelblaue, sechseckige Krystalle ab, die durch Schlämmen von einer amorphen Masse getrennt wurden. Nach 24-stündigem Liegen in einem ammoniak-haltigen Exsiccator ergab die Analyse eine Verbindung, die der Zusammensetzung $\text{NiWO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ sehr nahe kam.

0.2176 g Sbst.: 0.1180 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1995 g Sbst.: 0.0858 g WO_3 . — 0.3626 g Sbst.: 40.0 ccm $\frac{7}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{NiWO}_4 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ber. NiO 13.56, WO_3 31.95, NH_3 18.11.

Gef. » 14.02, » 42.92, » 18.75.

Entwässert man diese Verbindung bei 125° im Ammoniakstrom, so hinterbleibt ein Tetrammin, das grün gefärbt ist und kein Wasser mehr enthält.

0.1726 g Sbst.: 0.1314 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1390 g Sbst.: 14.36 ccm $\frac{7}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

$\text{NiWO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Ber. NiO 20.00, NH_3 18.13.

Gef. » 19.69, » 17.56.

Dieses Tetrammin ist bei Zimmertemperatur gegen trocknes Ammoniak sehr widerstandsfähig. Bei Gegenwart geringer Feuchtheitsmengen addiert es aber wieder zwei weitere Ammoniak-Moleküle und stellt nunmehr das Hexammin dar, das hellblauviolett gefärbt ist.

3.747 g $\text{NiWO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ addierten bei Zimmertemperatur soviel Ammoniak, daß dessen Gesamtgehalt 0.99 g betrug, was einer Zusammensetzung $\text{NiWO}_4 \cdot 5.83 \text{ NH}_3$ entspricht. Die Formel $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{WO}_4$ hätte 1.02 g NH_3 erfordert. Kontinuierliche Gasentwicklung trat gegen 120° ein, und ein wenig oberhalb dieser Temperatur waren wieder 2 Mol. Ammoniak entwichen und grünes Tetrammin entstanden.

Nickelchromat mit Ammoniak.

Solche Verbindungen sind bereits in der Literatur beschrieben. Schmidt¹⁾ erhielt das gewöhnliche Hexammin, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CrO}_4$, Malagutti und Sarzeau²⁾ dagegen beschreiben ein Hexammin, das noch 4 Mol. Wasser enthält. Nach veränderten Methoden konnten wir sowohl das hydratische wie das wasserfreie Salz erhalten. Zur Darstellung des ersteren wurde Kaliumchromat mit Nickelchlorid umgesetzt, das entstehende basische Nickelchromat nach Abfiltrieren in konz. Ammoniak gelöst und die Lösung mit Alkohol gefällt. Die Verbindung ist hellgrün, krystallisiert, von quadratischem Umriß.

¹⁾ A. 156, 19 [1870]. ²⁾ A. ch. [3] 9, 431 [1843].

0.2650 g Sbst.: 0.2100 g BaCrO₄. — 0.1277 g Sbst.: 0.1090 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.0816 g Sbst.: 14.0 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

NiCrO₄, 6NH₃, 4H₂O. Ber. NiO 21.48, CrO₃ 28.70, NH₃ 29.21.

Gef. » 22.07, » 31.28, » 29.43.

Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung wurde in eine Paste äquimolekularer Mengen Nickelhydroxyd und Kaliumchromat Ammoniakgas geleitet. Aus der dünnflüssiger werdenden Masse scheidet sich ein inhomogenes Krystallpulver aus, das durch Schlämmen von beigemengtem, flockigem Nebenprodukt gereinigt wird. Das Krystallpulver enthält einen dunkelgrünen und einen hellgrünen Körper. Letzterer ist identisch mit der vorbeschriebenen hydratischen Verbindung, löst sich in wäßrigem Ammoniak und läßt sich durch Alkohol wieder fällen. Der dunkelgrüne Körper aber ist in Ammoniak-schwerer löslich und blieb beim Herauslösen zurück. Seine Analyse ergab:

0.2260 g Sbst.: 0.2250 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.3110 g Sbst.: 0.2718 g BaCrO₄. — 0.1695 g Sbst.: 29.38 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄.

NiCrO₄, 5NH₃, H₂O. Ber. NiO 26.98, CrO₃ 35.97, NH₃ 30.57.

Gef. » 25.74, » 34.49, » 29.40.

Alle Werte wurden also etwas zu niedrig gefunden, da der Wassergehalt der Verbindung um ein geringes oberhalb der angenommenen Formel liegt. Genaue Übereinstimmung zwischen Gefundenem und Berechnetem würde sich bei Mehrgehalt von 0.67 Mol. Wasser ergeben.

Es ist bemerkenswert, daß das wasserhaltige und das wasserfreie Salz nebeneinander entstehen, zumal sich das wasserhaltige nicht unzersetzt entwässern läßt; im Ammoniakstrom erhitzt, verliert es zwar bei 80° etwas Wasser, zersetzt sich aber bei 100° unter Gelbfärbung. Das wasserärmere Salz dagegen tauscht fast sämtliches Wasser gegen Ammoniak ein, wenn man es einige Stunden im Ammoniakstrom auf 85° erhitzt; kleine Wassermengen entweichen dann noch bei höherem Erhitzen im Ammoniakstrom. Zersetzung tritt erst bei 135° ein. Die Konstitution der wasserhaltigen Verbindung bedarf noch der Aufklärung. Sie sowie das oben beschriebene Wolframat sind bisher wohl die einzigen bekannten Hydrate von Hexaminen der Salze zweiwertiger Metalle.

Nickelselenat mit Ammoniak.

Die Darstellung des Nickelselenat-Ammoniakates ist einigermaßen erschwert durch die Leichtlöslichkeit der Verbindung. Immerhin läßt sie sich bewerkstelligen. Eine dicke Paste äquivalenter Mengen von Nickelhydroxyd und Natriumselenat wurde mit Ammoniakgas behandelt. Nickelselenat geht teilweise mit blauer Farbe in

Lösung, und bei Sättigung mit Ammoniak erhält man ein Gemisch eines blauen und eines weißen Niederschlages, von denen sich der letztere löst, wenn die Lösung durch Stehenlassen an der Luft Ammoniak verliert. Die zurückbleibenden blauen Kryställchen zeigen unter dem Mikroskop quadratischen Umriß. Sie sind zweifellos eine Aquo-ammin-Verbindung, wie z. B. oben beim Molybdat beschrieben. Entwässert man sie bei 100° im Ammoniakstrom und sättigt sie dann bei Zimmertemperatur mit Ammoniak, so nehmen sie die charakteristische violette Farbe an, aus der allein schon auf das Vorliegen eines Hexammins geschlossen werden kann. Ihre Dissoziationstemperatur liegt bei 168°, dabei geben sie, wie das Wolframat, einen grünen Rückstand.

0.1624 g Sbst.: 0.1656 g Ni-Dimethyl-glyoxim.

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SeO}_4$. Ber. Ni 19.4. Gef. Ni 20.7.

Das Nickelhexammin-sulfat wurde bereits früher¹⁾ beschrieben.
Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

119. Wilhelm Wislicenus und Herbert Weittemeyer: Über die Reduktion des Fluoren-oxalesters.

[Aus dem Chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1921.)

Eine Bemerkung von Adolf Sieglitz²⁾ veranlaßt uns, kurze Mitteilung über die Reduktion des Fluoren-oxalesters zu machen, da über diese Verbindung eine Untersuchung im Gange ist. Dieses Kondensationsprodukt aus Fluoren und Oxalester wird am besten nach den Angaben von W. Wislicenus und Möcker³⁾ mit Hilfe einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Kaliumäthylat dargestellt, wobei man es in einer Ausbeute von 90 % der berechneten Menge erhalten kann.

25 g davon wurden in 100 ccm Äther gelöst und in einem mit Rückflußkühler und Rührer versehenen Kolben mit Aluminium-Amalgam unter zeitweiliger Zugabe von Wasser erwärmt. Nach längerer Zeit (bis zu 12 Stdn.) war die gelbe Flüssigkeit farblos geworden. Sie wurde filtriert, getrocknet und hinterließ beim Verdunsten den

Fluoren-oxy-essigester, $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{COOC}_2\text{H}_5$,
als fast farbloses Öl, das beim Erkalten rasch erstarrte. Aus Benzol

¹⁾ Ph. Ch. 81, 204 [1913].

²⁾ B. 53, 2242 Fußnote [1920].

³⁾ B. 46, 2785 [1913]; vgl. auch A. 422, 223 [1921].