

189. Fritz Ephraim und Paul Mosimann: Über die Löslichkeit von Ammoniakaten. (6. Beitrag zur Kenntnis der Löslichkeit¹⁾.)

(Eingegangen am 15. April 1922.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung²⁾ wurde als eine der Ursachen, welche die Löslichkeit maßgebend beeinflussen, die Ähnlichkeit zwischen Gelöstem und Lösungsmittel vermutet. Bei Salzen kann sich die Ähnlichkeit mit dem Lösungswasser durch Hydrat- oder Solvat-Bildung herstellen. Das Vorhandensein solcher Hydrate in Lösung ist aber nicht immer kontrollierbar.

In der vorliegenden Untersuchung wurde nun die Frage geprüft, wie sich die Wasserlöslichkeit von Salzen gestaltet, bei denen Hydrat-Bildung künstlich erschwert wird. Eine solche Erschwerung kann dadurch erreicht werden, daß die Koordinationstellen, die event. durch Wasser besetzt werden könnten, schon durch andere Neutralteile, z. B. Ammoniak, in Anspruch genommen sind. Bei Ammoniakaten, wie $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$, schienen empirische Beobachtungen darauf hinzudeuten, daß diese Ammoniakate um so leichter aus wäßriger Lösung ausfallen, je fester in ihnen das Ammoniak an das Salz-molekül gebunden ist; z. B. fällt die Ammoniak-Tension solcher Salze in der Reihenfolge Chlorid \rightarrow Bromid \rightarrow Jodid, und ebenso fällt die Löslichkeit in der gleichen Reihenfolge. Diese Tatsache konnte man im Sinne obiger Theorie folgendermaßen deuten: In den Hexamminen ist Ammoniak mehr oder weniger leicht durch Wasser ersetzbar. Besitzt das Ammoniak geringe Haftfestigkeit am Salz, so erfolgt in der wäßrigen Lösung bereits ein weitgehender Ersatz desselben durch Wasser: das Salz wird dadurch im ganzen wasserähnlicher, leichter löslich. Ist das Ammoniak aber sehr fest an das Salz gebunden, so ist seine Ersetzbarkeit durch Wasser herabgesetzt, das Salz bleibt wasserunähnlich, es ist schwerer löslich. Diese Anschauung setzt voraus, daß in der Lösung die Hexamine als solche nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr ausschließlich, bestehen, sondern mehr oder weniger weitgehend in Aquoamine umgewandelt sind. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung kann schon aus der Farbenänderung vermutet werden, welche die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ beim Auflösen in wäßrigem Ammoniak erleiden. Der Farbton verliert merklich an Rotstichigkeit und wird blauer. Die wasserhaltigen Nickelammoniakate aber sind auch in festem Zustande blau, die wasserfreien rotviolett. Auch die sonst feststellbare

¹⁾ 5. Beitrag: B. 54, 965 [1921]. ²⁾ B. 54, 379 [1921].

leichte Austauschbarkeit des Ammoniaks gegen Wasser in diesen Verbindungen macht von vornherein wahrscheinlich, daß in wäßriger Lösung nicht die Hexammine vorhanden sind.

Aber gerade die Unsicherheit über das, was in den wäßrigen Lösungen dieser Verbindungen vorliegt, verleiht den Löslichkeitsversuchen nur bedingten Wert. Dieser wird noch geringer dadurch, daß sauerstoff-haltige Radikale, wie SO_4 oder NO_3 , an sich schon wasserähnlicher sind als sauerstoff-freie und daher an sich schon zur Wasserlöslichkeit beitragen können. Auch kann ja durch die Belastung mit Ammoniak nur die Hydrat-Bildung, nicht aber die für die Löslichkeit so außerordentlich wichtige Solvat-Bildung beeinflußt werden, jene Eigenschaft, die, wie vermutet wurde, mit der räumlichen Verschiedenheit von Anion und Kation insofern zusammenhängt, als bei geeignetem räumlichen Bau eine Lückenausfüllung im Molekül durch Solvat-Wassermoleküle stattfinden kann. Zudem ist man wegen der Zersetzlichkeit der Ammoniakate auf die Löslichkeitsuntersuchung bei niederen Temperaturen beschränkt, und man kann nicht untersuchen, ob mit veränderter Temperatur sich die relativen Löslichkeitsverhältnisse nicht wesentlich ändern.

Über diese und andere Schwierigkeiten waren wir uns von Anfang an klar. Die Ausführung der folgenden Versuche erschien uns dennoch zur weiteren Behandlung des Löslichkeitsproblems dringend notwendig, weil es an Löslichkeitsbestimmungen größerer Reihen chemisch nahe verwandter Körper noch recht sehr fehlt. Die hier untersuchten Verbindungen haben wenigstens, außer ihrem ganz analogen Bau, das Gemeinsame, daß sie in festem Zustande alle krystallwasserfrei sind; in dieser Beziehung können ihnen höchstens die Alkalihalogenide als größere Gruppe bisher auf ihre Löslichkeit untersuchter Substanzen an die Seite gestellt werden. Mag man daher diese Untersuchungen immerhin nur als orientierende auffassen, so scheint es uns doch vorteilhaft, einmal eine solche Orientierung an einem großen Material vorzunehmen. Sie ist unbedingt nötig, bevor eine Vertiefung in die Einzelheiten erfolgt, denn sie allein kann erst entscheiden, welche der zahllosen Einzelheiten der näheren Erforschung wert sind. Ist diese Orientierung gewonnen, so soll dann später mit der exakten Durchforschung der Einzelheiten begonnen werden. Es wurden in der Tat durch diese und die in folgenden Arbeiten mitzuteilenden Untersuchungen schon einige Tatsachen aufgefunden, die für die Weiterarbeit wertvoll sind und zu denen wir bei »exakterem« Vorgehen nicht gelangt wären.

Unsere erste Aufgabe war die Erledigung der Frage: Steigt die Löslichkeit der Ammoniakate vom Typus $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ mit der Leich-

tigkeit ihrer Ammoniak-Abgabe? Letztere ist durch die Tensionsmessungen des einen von uns bereits festgestellt¹⁾. Gehen also Ammoniak-tension und Löslichkeit einander parallel?

Die Ammoniakate der zweiwertigen Metalle zersetzen sich beim Versuche, sie in reinem Wasser aufzulösen, weitgehend, meist unter Abscheidung basischer Salze. Dagegen lösen sie sich in Ammoniak unzersetzt, oder wenigstens ohne Absonderung fester Produkte. Da wir uns mit der Feststellung der relativen Löslichkeit der Ammoniakate vorläufig begnügen konnten, so wählten wir als Lösungsflüssigkeit ein wäßriges Ammoniak, dessen Konzentration für alle angewandten Salze gleich und so ausprobiert war, daß seine Aufnahmefähigkeit für die Salze groß bzw. klein genug war, um zuverlässige Analysen der erhaltenen Lösungen zu gestatten. Wir konnten dazu nicht etwa ganz konzentriertes Ammoniak anwenden, weil in diesem einige der Ammoniakate äußerst wenig löslich sind, aber auch kein zu verdünntes, weil hier wieder andere eine enorme Löslichkeit besitzen. Für die Nickelammoniakate verwendeten wir eine Ammoniakflüssigkeit, die bei 22° die Dichte 0.950 aufwies und die wir mit der Hälfte ihres Volumens Alkohol von 96% versetzten. Mit dieser Flüssigkeit wurden die vorher bereiteten und trocknen Ammoniakate der verschiedenen Nickelsalze bei 18° bis zur Sättigung geschüttelt und dann die erhaltene Lösung analysiert.

Das Resultat dieser Versuche war, daß ein Parallelismus zwischen Ammoniak-tension und Löslichkeit in der Reihe Jodid → Bromid → Chlorid → Rhodanid bemerkbar war, daß ferner Perchlorat und Formiat ungefähr an der Stelle der Löslichkeitsreihe stehen, die man ihnen gemäß der Tension ihrer Ammoniakate zuordnen könnte. Bei den anderen Salzen aber fällt die Löslichkeit nicht mit fallender Ammoniak-tension; in der Reihe Tetrathionat → Thiosulfat → Sulfat → Chlorid → Nitrat → Chlorat tritt sogar das Umgekehrte ein: die Löslichkeit steigt mit fallender Ammoniak-tension.

Salz	absol. Dissoziat- Temp. des Hexam- mins	Hexam- minsalz g im Liter	g-Mol. Salz im Liter
Formiat	308.5°	sl.	> Chlorat
Rhodanid	307.5°	sl.	> Chlorat
Chlorat	478°	74.75	0.228
Nitrat	465°	44.55	0.156
Chlorid	449°	15.39	0.066
Sulfat	416°	14.22	0.055
Thiosulfat	459°	12.87	0.047
Tetrathionat	406.5°	11.96	0.031
Bromid	482°	7.384	0.023
Perchlorat	518°	2.503	0.0069
Jodid	508°	1.906	0.0046

¹⁾ B. 46, 3103 [1918] und anderen Ortes.

Es besteht also kein Parallelismus zwischen Ammoniak-Tension und Löslichkeit, wenigstens nicht bei den Ammoniakaten sauerstoff-haltiger Salze.

Wir haben darauf unsere Versuche auf Ammoniakate von Kupfer- und Cadmiumsalzen ausgedehnt. Auch hier fanden wir bei den sauerstoff-freien Salzen Parallelismus zwischen Ammoniak-tension und Löslichkeit, aber es bleibt fraglich, ob es sich dabei um mehr als einen Zufall handelt. Für die Bestimmungen an Kupfersalzen verwendeten wir Ammoniakflüssigkeit, die bei 16° die Dichte 0.912 zeigte und zu der wir ein Drittel ihres Volumens Alkohol von 96% gesetzt hatten. Dabei fiel die außerordentliche Schwerlöslichkeit der Sulfat-Verbindung auf, deren Mutterlauge fast farblos blieb, während die anderen Mutterlaugen tiefblau waren. Da in alkoholfreiem, wäßrigem Ammoniak ein so großer Unterschied zwischen der Löslichkeit des Kupfersulfat-Ammoniakates und der Kupferhalogen-Ammoniakate nicht besteht, wie schon aus der Farbe ihrer Lösungen hervorgeht, so zeigte sich, daß die Löslichkeitsverminderung durch den Alkohol-Zusatz beim Sulfat einerseits, bei den Halogenverbindungen andererseits, ungemein verschieden ist¹⁾. Wir prüften daher noch die Löslichkeit einiger Kupfersalz-Ammoniakate bei Abwesenheit von Alkohol, indem wir in ihre konzentrierte wäßrige Lösung so lange Ammoniak einleiteten, bis das Komplexsalz sich unlöslich auszuscheiden begann. In diesem Falle sind also die Ammoniak-Konzentrationen der Lösungen verschieden. Hier erwies sich die Löslichkeit des Sulfat-Ammoniakats als von der gleichen Größenordnung wie die der Halogenverbindungen. Es betrug die Anzahl der im Liter enthaltenen Gramm-Moleküle Kupfersalz für:

	Sulfat	Jodid	Bromid	Nitrat	Chlorid
I. Ohne Alkohol . . .	0.685	0.119	1.39	0.319	3.54
II. Mit Alkohol . . .	0.00063	0.065	0.090	0.161	0.757
Verhältnis I:II . . .	1087	1.83	15.4	1.98	4.64

Daß die Löslichkeit durch das Medium beeinflusst wird, ist ja längst bekannt, es mag zum Teil mit der ungleichartigen Beeinflussung der Salze zusammenhängen, daß die erwartete Beziehung zwischen Tension und Löslichkeit nicht beobachtet wird.

Wir haben schließlich noch für einige Cadmiumsalz-Ammoniakate ähnliche Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, wie für die des Kupfers. Zum Zwecke der Löslichkeitsbestimmung in alkoholfreier Lösung wurden die

¹⁾ Die Verhältnisse liegen hier weniger einfach als bei gewissen anderen Salzen, für die W. D. Treadwell (Helv. chim. act. 4, 982 [1921]) nachgewiesen hat, daß die fällende Wirkung des Alkohols der bloßen Verdünnung des Lösungsmittels zuzuschreiben ist.

festen Ammoniakate mit Ammoniakwasser geschüttelt, das bei 11° die Dichte 0.930 aufwies. Die Löslichkeiten beziehen sich gleichfalls auf die Temperatur von 11°. Zum Zwecke der Löslichkeitsbestimmung bei Gegenwart von Alkohol wurden dann die Mutterlaugen ebenfalls bei 11° mit dem gleichen Volumen Alkohol von 96% versetzt, die entstehenden Niederschläge filtriert und das in der Flüssigkeit zurückbleibende Salz bestimmt. Die Anzahl der im Liter enthaltenen Gramm-Moleküle Cadmiumsalz betrug für:

	Jodid	Perchlorat	Bromid	Nitrat	Sulfat	Chlorid
I. Ohne Alkohol	0.014	0.023	0.098	0.316	0.656	0.962
II. Mit Alkohol	0.0063	0.0073	0.026	0.140	0.009	0.213
Verhältnis I : II	2.22	3.01	3.77	2.25	72.1	4.54

Auch hier wird also die Löslichkeit des Sulfats durch Alkohol-Zusatz besonders stark herabgesetzt, wenn auch weniger als bei der Kupferverbindung.

Die Notwendigkeit, für jede dieser Salzreihen eine andere Lösungsflüssigkeit zu wählen, im Verein mit der großen Beeinflussung, welche sich aus der Natur des Lösungsmittels auf die Löslichkeit ergab, veranlaßten uns dazu, uns einer anderen Körperklasse zuzuwenden, die bereits in reinem Wasser eine für Bestimmungen geeignete Löslichkeit besaß: den Kobaltiakten und Chromiakten. Diese haben zudem den Vorteil einer größeren Komplexfestigkeit, so daß man hier — wenigstens bei den von uns ausgewählten Reihen — damit rechnen konnte, daß eine chemische Veränderung des Komplexes durch das Wasser nicht stattfand. Dies war einerseits ein Vorteil, insofern aber auch ein Nachteil, als ja eben durch den Eintritt des Wassers die Verbindungen wasserähnlicher, löslicher gemacht werden sollten. Immerhin war es für unsere Tastversuche wünschenswert, den Einfluß der Anionen auf die Löslichkeit auch dann festzustellen, wenn das Kation konstant blieb, ja, diese Untersuchung war geradezu erforderlich. Es sind so viele Faktoren, welche die Salzlöslichkeit bestimmen, daß man sich sehr hüten muß, einen einzigen von ihnen als besonders wichtig in den Vordergrund zu rücken. Die Wirkung des Eintritts von Wassermolekülen sind wir zurzeit im Begriff dadurch zu ermitteln, daß wir die Löslichkeit von Aquokobaltiakten mit derjenigen von Hexamminkobaltiakten vergleichen.

Wir untersuchten also eine größere Reihe von Hexamminkobalti-Verbindungen, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, und Hexammin-chromi Verbindungen, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, auf ihre Löslichkeit. Diese sog. Luteosalze sind in Wasser ziemlich beständig. Die beiden Reihen zeigen in ihren sonstigen Eigenschaften eine so weitgehende Analogie (selbst die Farbe ist fast identisch), daß man auch eine Parallelität ihrer Löslichkeiten erwarten durfte. Solche zeigte sich in der Tat recht weitgehend; daß sie nicht vollkommen ist, hat besonderes Interesse. Es folgt zunächst eine Übersicht über die erhaltenen Re-

sultate, die sich auf die Temperatur von 17.5° und reines Wasser als Lösungsmittel beziehen. In 1 Liter Lösung waren enthalten:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	g Co	g-Atome Co	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{+++}$	g Cr	g-Atome Cr
Chlorat	12.71	0.215	Chromat	leichtl.	>0.42
Chlorid	11.8	0.20	Chlorid	21.9	0.42
Bromid	2.404	0.040	Bromid	6.12	0.118
Nitrat	1.974	0.033	Nitrat	3.74	0.072
Sulfat	1.792	0.015	Chlorat	3.25	0.062
Jodid	0.8195	0.015	Sulfat	2.43	0.046
Perchlorat	0.794	0.013	Jodid	2.25	0.043
Oxalat	0.0816	0.00069	Perchlorat	1.013	0.0199
Naphthalin- β -sulfonat	0.0346	0.00059	Bichromat	0.260	0.0050
Chromat	0.0647	0.00055	Phosphat	0.1676	0.0032
Phosphat	0.0329	0.00055	Oxalat	0.0876	0.00084
Pikrat	0.0247	0.00042	Naphthalin- β -sulfonat	0.0352	0.00069
Bichromat	0.0332	0.00029	Pikrat	0.0190	0.00037

Man sieht, daß in beiden Reihen die Reihenfolge der Löslichkeiten ungefähr die gleiche ist, daß jedoch einige Unterschiede bestehen. Das Chromat, das bei der Kobaltreihe zu den schwerst löslichen Verbindungen gehört, ist in der Chromreihe das am leichtesten lösliche Salz. Auch das Bichromat steht in der Löslichkeitsreihe der Chromverbindungen höher als in derjenigen der Kobaltsalze, gehört aber auch hier noch zu den schwerlöslichen Salzen. Dagegen steht das Chlorat in der Chromreihe relativ tiefer als in der Kobaltreihe. Wo an anderen Stellen die Löslichkeitsreihenfolgen nicht ganz parallel gehen, sind die Abweichungen vom parallelen Gang nur sehr gering. Bei den sehr schwer löslichen Salzen dürfte die scheinbare Löslichkeit noch von der Hydrolyse der Salze beeinflusst werden. So beobachteten wir in der hier noch nicht besprochenen Reihe der Aquo-pentammin-Verbindungen, daß die Lösung des sehr schwer löslichen Bichromates immer relativ zu viel Chrom gegenüber dem Kobalt enthält. Da nun die Hydrolyse der verschiedenen Salze verschieden groß ist, so wird die Löslichkeitsreihenfolge auch durch sie beeinflusst, wenigstens bei den sehr schwer löslichen Salzen; was zur Beobachtung kommt, ist hier nicht die reine Löslichkeit, sondern eine Kombination aus dieser und derjenigen der Hydrolysenprodukte. Immerhin ist die Hydrolyse bei diesen Verbindungen so gering, daß die Größenordnung der Löslichkeit von ihr nicht stark beeinflusst wird.

Besonders in der Reihe der Kobalt-Verbindungen haben wir zwei sichtlich getrennte und verschiedene Größenordnungen der Löslichkeit. Die Grenze liegt zwischen dem Perchlorat und dem

Oxalat. Die Normalität der Löslichkeiten nimmt hier plötzlich um zwei Dezimalen ab. Es ist möglich, daß sich in den beiden Abteilungen die beiden Arten von Salztypen — echte Salze und Pseudosalze¹⁾ — verkörpern, die Ephraim kürzlich²⁾ für die Klassifikation der Salze in leicht- und schwerlösliche als von Bedeutung vermutete. Auch bei den Chromverbindungen besteht ein solcher Löslichkeitssprung zwischen Perchlorat und Oxalat; hier schieben sich jedoch noch Bichromat und Phosphat als Salze mittlerer Löslichkeit zwischen beide Klassen, so daß der Absturz der Löslichkeit weniger schroff erscheint.

Eine theoretische Betrachtung der gefundenen Verhältnisse sei bis zum Vorliegen umfangreicheren Materials aufgeschoben. Löslichkeitsbestimmungen über ein größeres Temperaturintervall hin werden sich hier leider nicht ausführen lassen, da die Hexammin-Verbindungen bei höheren Temperaturen nicht genügend wasserbeständig sind.

Beschreibung der Versuche.

Einige der oben angeführten Verbindungen sind bisher noch nicht dargestellt worden. Sie werden im Folgenden kurz beschrieben:

Hexammin-kobaltisalze.

Hexammin-kobalti-naphthalin- β -sulfonat,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3]_3$.

Die Verbindung wurde aus g-mischten Lösungen ungefähr berechneter Mengen der Komponenten gefüllt. Sie erscheint sofort als Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Er bildet hellgelbe Knöllchen, die unter dem Mikroskop als aus vielen, feinsten Nadelchen zusammengesetzt erscheinen. Diese Form ist bemerkenswert; denn die gewöhnlichen naphthalin- β -sulfonsauren Salze bilden, ziemlich unabhängig von dem in ihnen enthaltenen Metall, dünne Blättchen. Für die Gestalt ist offenbar der in ihnen enthaltene, umfangreiche Rest der Naphthalin- β -sulfonsäure maßgebend, das Metall beeinflusst diese Form nur wenig. Hier haben wir aber ein Kation gleichfalls recht umfangreicher Form, das seinen Einfluß auf die Gestalt des Krystalles sichtbar ausübt.

0.2654 g Sbst.: 0.0522 g CoSO_4 . — 0.2185 g Sbst.: 0.0483 g CoSO_4 .
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3]_3$. Ber. Co 7.54. Gef. Co 7.48, 7.54.

¹⁾ Den Begriff des Pseudosalzes hatte A. Hantzsch bereits vorher, B. 52, 1422 [1919], klar definiert. Die Anwendung dieses Begriffes auf die Löslichkeit hatte er noch nicht gezogen.

²⁾ B. 54, 383 [1921].

Hexammin-kobalti-pikrat, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{O}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$.

Ebenfalls durch Fällung dargestellt. Bildet, unter dem Mikroskop ge ehen, gleichfalls feine Nadelchen. Explodiert beim Erhitzen in trockenem Zustande lebhaft, da der Wasserstoffgehalt des Ammoniaks den Zerfall der Nitrogruppen begünstigt. Zur Analyse mußte daher das Kobalt durch Fällung bestimmt werden.

0.2194 g Subst.: 0.0209 g Co_2O_3 . — 0.2625 g Subst.: 0.0246 g Co_2O_3 .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{O}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$. Ber. Co 6.95. Gef. Co 7.01, 6.92.

Hexammin-chromisalze.

Hexammin-chromi-bichromat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}_2\text{O}_7]_3$.

Versetzt man eine Chromi-hexammin-nitrat-Lösung mit einer solchen von Kaliumbichromat, so fallen sofort glänzende Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop als Nadeln von hexagonalem Habitus erscheinen. Sie können aus warmem Wasser umkrystallisiert werden.

0.1950 g Subst.: 0.1052 g Cr_2O_3 . — 0.1350 g Subst.: 0.0782 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Cr}_2\text{O}_7]_3$. Ber. Cr 39.1. Gef. Cr 38.9, 39.6.

Kaliumchromat ruft in einer gesättigten Lösung von Hexammin-chrominitrat keinen Niederschlag hervor. Erst auf Alkohol-Zusatz scheidet sich ein Körper aus, der aber auf Grund der Darstellung leicht mit Kaliumchromat verunreinigt sein kann. Auf seine Reindarstellung konnten wir verzichten, nachdem seine Leichtlöslichkeit erwiesen war.

Hexammin-chromi-pikrat, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{O}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$.

Beim Versetzen der Hexamminsalz-Lösung mit Pikrinsäure fällt sofort ein dichter Niederschlag aus, der aus feinsten, verteilten Krystallnadelchen besteht und der die Flüssigkeit fast zum Gestehen bringt. Er wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

0.2178 g Subst.: 0.0252 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{O}.\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$. Ber. Cr 6.2. Gef. Cr 6.7.

Hexammin-chromi-naphthalin- β -sulfonat,

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3]_3$.

Mischt man Hexamminsalz-Lösung mit einer solchen von naphthalin- β -sulfonsaurem Natrium, so entsteht auch in größerer Verdünnung nach einigen Augenblicken ein so voluminöser Niederschlag, daß die Flüssigkeit ganz zum Gestehen kommt. Unter dem Mikroskop sind gelblichweiße, sehr feine Nadelchen sichtbar, die mit Wasser gewaschen, auf Ton, dann im Exsiccator getrocknet wurden.

0.0816 g Sbst.: 0.0079 g Cr_2O_3 . — 0.1215 g Sbst.: 0.0119 g Cr_2O_3 .

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_3]_3$. Ber Cr 6.71. Gef. Cr 6.62, 6.65.

Hexamin-chromi-chlorat und -perchlorat.

Auf die Analyse dieser Verbindungen wurde verzichtet, und es wurde vermieden, größere Mengen derselben in trockenem Zustande zu bereiten, da derartige Ammoniak-chlorate und -perchlorate oft sehr explosiv sind¹⁾. An der Zusammensetzung der in normaler Weise ausfallenden Verbindungen dürfte nichts Anomales sein. Das Perchlorat fällt in Gestalt feiner hellgelber Nadelchen aus der gemischten Lösung von Hexamin-chromi-nitrat und Perchlorsäure aus. Das Chlorat entsteht in gleicher Weise unter Verwendung von Natriumchlorat als Fällungsmittel, jedoch selbst bei Verwendung konz. Chlorat-Lösung, gemäß seiner Löslichkeit nur in mäßiger Menge. Es stellt gleichfalls feine, hellgelbe, glänzende Nadelchen dar. Sie wurden abfiltriert, mit verdünntem, dann mit konzentrierterem Alkohol gewaschen und auf Ton bis zur fast völligen Trocknung aufbewahrt.

Löslichkeit von Kobalt-hexammin-salzen bei 9°.

Salz	ccm Lösung	Gef. g	Im Liter (Mittel)	
			g Co	g-Mol.
Chlorid	3	0.0933 CoSO_4	11.8	0.20
	3	0.0929 „		
Bromid	15	0.0948 „	2.404	0.040
	15	0.0947 „		
Jodid	15	0.0322 „	0.819	0.015
	15	0.0324 „		
Nitrat	15	0.0776 „	1.974	0.033
	15	0.0782 „		
Sulfat	15	0.0700 „	1.792	0.015
	15	0.0714 „		
Perchlorat . . .	15	0.0312 „	0.794	0.013
	15	0.0314 „		
Chlorat	2.1	0.0694 „	12.71	0.215
	2.1	0.0712 „		
Chromat	40	0.0334 BaCrO_4	0.0647	0.00055
Bichromat	50	0.0430 „	0.0332	0.00029
Oxalat	250	0.0582 CaO	0.0316	0.00069
Phosphat	250	0.0160 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	0.329	0.00055
Naphthalin β - sulfonat	250	0.0118 Co_2O_4	0.346	0.00059
Pikrat	250	0.0084 „	0.247	0.00042

¹⁾ B. 49, 41 [1916].

Löslichkeit von Chromi hexammin-salzen bei 17.5°.

Salz	ccm Lösung	Gef. g Cr ₂ O ₃	Im Liter (Mittel)	
			g Cr	g-Mol.
Chlorid	0.5	0.0160	21.9	0.42
Bromid	10	0.0895	6.12	0.118
	10	0.0886		
Jodid	30	0.0982	2.25	0.043
	30	0.0983		
Nitrat	5	0.0268	3.74	0.072
	5	0.0279		
Bichromat	20	0.0236	0.260	0.005
	20	0.0230		
Sulfat	10	0.0703	2.43	0.046
	10	0.0714		
Phosphat	250	0.0615	0.1676	0.0032
	250	0.0610		
Oxalat	250	0.0318	0.0876	0.00084
	250	0.0325		
Pikrat	250	0.0065	0.0190	0.00037
	250	0.0074		
Naphthalin-β-sulfonat	250	0.0136	0.0352	0.00069
	250	0.0133		
Chlorat	10	0.0470	3.25	0.062
	10	0.0481		
Perchlorat	12.5	0.0184	1.03	0.0199
	12.5	0.0185		

Darauf wurde sofort die zur Löslichkeitsbestimmung notwendige wäßrige Lösung bereitet; doch wurde das Schütteln nicht länger als 2 Stdn. fortgesetzt, da die wäßrigen Lösungen von Chlorat wie von Perchlorat wesentlich schneller als die der anderen Hexammin-chromisalze Zersetzung erleiden. Auch die Analyse der Lösung mußte möglichst bald vorgenommen werden.

Einige bisher nicht beobachtete alkaloid-ähnliche¹⁾ Reaktionen der Hexammin-chromisalze sind die folgenden. Es gibt:

Kalium-mercurijodid: Feine, makroskopisch sichtbare, gelbe Nadeln.

Kalium-wismutjodid: Mikrokrystallines, rotbraunes Pulver.

Natrium-kobaltinitrit: Sehr kleine, rotbraune Kreuzchen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie üblich ausgeführt. Die Werte für die Kobaltverbindungen beziehen sich auf eine Lösungstemperatur von 9°, die für die Chromverbindungen auf eine solche von 17.5°; nur das zu letzteren gehörige Chlorat wurde bei 11° untersucht.

¹⁾ vergl. B. 54, 381 [1921].

Löslichkeit von Ammoniakaten zweiwertiger Metalle in
den ammoniakalischen Flüssigkeiten oben beschriebener
Zusammensetzung.
Nickel-ammoniakate (18°).

Salz	ccm Lösung	g Ni- Dimethyl- glyoxim	Im Liter (Mittel) g-Mol.
Jodid	50	0.0664	0.0046
	50	0.0665	
Perchlorat	40	0.0804	0.0069
	40	0.0802	
Bromid	15	0.1004	0.0230
	10	0.0662	
Tetrathionat . .	10	0.0895	0.0311
	15	0.1350	
Thiosulfat	10	0.1332	0.0472
	15	0.2075	
Sulfat	4	0.0640	0.0554
	4	0.0644	
Nitrat	2	0.0904	0.1565
	2	0.0907	
Chlorid	5	0.0960	0.0665
	5	0.0962	
Chlorat	5	0.1318	0.2281
	5	0.1320	

Kupfer-ammoniakate.

a) In wäßrigem Ammoniak.

Salz	ccm Lösung	Temp.	g Cu	Im Liter (Mittel)	
				g Cu	g-Mol.
Nitrat	5	11°	0.1007	20.23	0.319
	5		0.1016		
Chlorid	1	12°	0.2232	233.7	3.54
	1		0.2241		
Sulfat	2	14°	0.0872	43.55	0.685
	2		0.0870		
Bromid	2	12°	0.1764	88.20	1.39
	2		0.1754		
Jodid a) ¹⁾	20	14°	0.0445	2.225	0.035
	20		0.0447		
» b) ²⁾	5	11°	0.0376	7.56	0.119
	5		0.0380		
» c) ³⁾	10	11°	0.0027	0.27	0.0042

¹⁾ In höchst konz. wäßr. NH₃. ²⁾ In NH₃, D. 0.928 (11°).

³⁾ In Alkohol von 96⁰/₁₀₀, bei 11° mit NH₃ gesättigt.

b) In alkoholischem Ammoniak (16%).

Salz	ccm Lösung	g Cu	Im Liter (Mittel)	
			g Cu	g-Mol.
Sulfat	40	0.0018	0.0425	0.00063
	40	0.0016		
Bromid	4	0.0220	5.686	0.0903
	4	0.0235		
Jodid	10	0.0413	4.11	0.065
	10	0.0409		
Chlorid	4	0.1896	47.7	0.757
	4	0.1920		
Nitrat	4	0.0419	10.15	0.161
	4	0.0393		

Cadmium-ammoniakate.

a) In wäßrigem Ammoniak.

g CdSO ₄	Jodid	Perchlorat	Bromid	Nitrat	Sulfat	Chlorid
aus 10 ccm Lösung	0.0292	0.0476	0.2036	0.6558	1.3627	2.0030
g Cd im Liter . . .	1.57	2.57	10.98	35.86	78.48	108.32
g-Mol. im Liter . .	0.014	0.023	0.098	0.316	0.656	0.967

b) In alkoholischem Ammoniak.

g CdSO ₄	Jodid	Perchlorat	Bromid	Nitrat	Sulfat	Chlorid
aus 10 ccm Lösung	0.0132	0.0152	0.0546	0.2920	0.0193	0.4419
g Cd im Liter . . .	0.71	0.819	2.94	15.75	1.04	23.83
g-Mol. im Liter . .	0.0063	0.0073	0.026	0.140	0.009	0.213

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.

190. J. Lifschitz: Farbisomerie und Salzbildung bei Imido-violursäuren, II. (z. T. mitbearbeitet von B. B. Hepner).

(Eingegangen am 8. April 1922.)

Wie in der ersten Mitteilung¹⁾ gezeigt wurde, treten die α -Imido-violursäure (I.) und eine Anzahl ihrer Salze in mehreren farbverschiedenen Formen auf, die teils nachweislich, teils sehr wahrscheinlich isomer bzw. chromoisomer sind. Da die weitere Untersuchung der Imido-violursäuren Einblicke in das Wesen der Chromoisomerie-Erscheinungen, wie in das der neuerdings so vielfach wieder studierten der Salzbildung²⁾ versprach, so wurde eine Reihe weiterer Ver-

¹⁾ B. 50, 1719 [1917].²⁾ vergl. die Arbeiten von A. Hantzsch, K. Schäfer, H. Ley u. a.