

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

(Eingegangen am 15. April 1922.)

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ 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 Koordinationsstellen, die event. durch Wasser besetzt werden könnten, schon durch andere Neutralteile, z. B. Ammoniak, in Anspruch genommen sind. Bei Ammoniakaten, wie $[Ni(NH_3)_6]X_2$, schienen empirische Beobachtungen darauf hinzudeuten, daß diese Ammoniakate um so leichter aus wässriger Lösung ausfallen, je fester in ihnen das Ammoniak an das Salzmolekül gebunden ist; z. B. fällt die Ammoniak-Tension solcher Salze in der Reihenfolge Chlorid → Bromid → 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 Hexammine als solche nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr ausschließlich, bestehen, sondern mehr oder weniger weitgehend in Aquoammine umgewandelt sind. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung kann schon aus der Farbenänderung vermutet werden, welche die Verbindungen $[Ni(NH_3)_6]X_2$, 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 Lückenfüllung im Molekül durch Solvat-Wassermoleküle stattfinden kann. Zudem ist man wegen der Zersetzungsfähigkeit 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 Ammoniaktension 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 Lösungsmittel eine wäßrige 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 Ammoniaktension 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 Ammoniaktension; in der Reihe Tetrathionat → Thiosulfat → Sulfat → Chlorid → Nitrat → Chlorat tritt sogar das Umgekehrte ein: die Löslichkeit steigt mit fallender Ammoniaktension.

| Salz | absol. Dissoziat.- Ten p. des Hexam- mins | Hexam- minsatz g im Liter | g-Mol. Salz im Liter |
|------------------------|---|------------------------------------|----------------------------|
| Formiat | 308.5° | sll. | >Chlorat |
| Rhodanid | 307.5° | sll. | >Chlorat |
| Chlorat | 478° | 74.75 | 0.228 |
| Nitrat | 46.5° | 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 Ammoniaktension 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 Mutterlauen 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 anderseits, 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 fallende 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 Lösungsfüssigkeit 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 Kobaltiaken und Chromiaken. 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 Aquokobaltiaken mit derjenigen von Hexamminkobaltiaken vergleichen.

Wir untersuchten also eine größere Reihe von Hexamminkobalti-Verbindungen, $[Co(NH_3)_6]X_2$, und Hexammin-chromi-Verbindungen, $[Cr(NH_3)_6]X_2$, 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:

| [Co(NH ₃) ₆] ^{...} | g Co | g-Atome Co | [Cr(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 | Sulfat | 3.25 | 0.062 |
| Jodid | 0.8195 | 0.015 | Jodid | 2.43 | 0.046 |
| Perchlorat | 0.794 | 0.013 | Perchlorat | 2.25 | 0.043 |
| Oxalat | 0.0816 | 0.00069 | Bichromat | 1.013 | 0.0199 |
| Naphthalin-β- sulfonat | 0.0346 | 0.00059 | Phosphat | 0.260 | 0.0050 |
| Chromat | 0.0647 | 0.00055 | Oxalat | 0.1676 | 0.0032 |
| Phosphat | 0.0329 | 0.00055 | Naphthalin-β- sulfonat | 0.0876 | 0.00084 |
| Pikrat | 0.0247 | 0.00042 | Pikrat | 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 Löslichkeitsprung 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 umfangreicher 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-kobaltalalte.

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

Ebenfalls durch Fällung dargestellt. Bildet, unter dem Mikroskop geheen, gleichfalls feine Nadelchen. Explodiert beim Erhitzen in trocknem 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 Sbst.: 0.0209 g Co_3O_4 . — 0.2625 g Sbst.: 0.0246 g Co_3O_4 .
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{O.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$. Ber. Co 6.95. Gef. Co 7.01, 6.92.

Hexammin-chromsalze.

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

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

0.1950 g Sbst.: 0.1052 g Cr_2O_3 . -- 0.1350 g Sbst.: 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-chromnitrat 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, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{O.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$.

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

0.2178 g Sbst.: 0.0252 g Cr_2O_3 .
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{O.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_3$. 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 Hexamminsatz-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 .
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{C}_{10}\text{H}_7.\text{SO}_4]_3$. Ber Cr 6.71. Gef. Cr 6.62, 6.65.

Hexammin-chromi-chlorat und -perchlorat.

Auf die Analyse dieser Verbindungen wurde verzichtet, und es wurde vermieden, größere Mengen derselben in trocknem 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 Hexammin-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 90°.

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

1) B. 49, 41 [1916].

Löslichkeit von Chromi hexammin-salzen bei 17.5°.

| Salz | cem Lösung | Gef. g Cr ₂ O ₃ | Im Liter (Mittel) g Cr g-Mol. | |
|---|---------------|--|------------------------------------|---------|
| <i>Chlorid</i> | 0.5 | 0.0160 | 21.9 | 0.42 |
| <i>Bromid</i> | 10 | 0.0895 | 6.12 | 0.118 |
| | 10 | 0.0886 | | |
| <i>Jodid</i> | 30 | 0.0982 | 2.25 | 0.043 |
| | 30 | 0.0988 | | |
| <i>Nitrat</i> | 5 | 0.0268 | 3.74 | 0.072 |
| | 5 | 0.0279 | | |
| <i>Bichromat</i> | 20 | 0.0266 | 0.260 | 0.005 |
| | 20 | 0.0230 | | |
| <i>Sulfat</i> | 10 | 0.0708 | 2.43 | 0.046 |
| | 10 | 0.0714 | | |
| <i>Phosphat</i> | 250 | 0.0615 | 0.1676 | 0.0032 |
| | 250 | 0.0610 | | |
| <i>Oxalat</i> | 250 | 0.0318 | 0.0876 | 0.00084 |
| | 250 | 0.0325 | | |
| <i>Pikrat</i> | 250 | 0.0065 | 0.0190 | 0.00037 |
| | 250 | 0.0074 | | |
| <i>Naphthalin-β- sulfonat</i> | 250 | 0.0126 | 0.0352 | 0.00069 |
| | 250 | 0.0133 | | |
| <i>Chlorat</i> | 10 | 0.0470 | 3.25 | 0.062 |
| | 10 | 0.0481 | | |
| <i>Perchlorat</i> | 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: Mikrokristallines, rotbraunes Pulver.

Natrium-kobaltinitrit: Sehr kleine, rotbraune Kreuzchen.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie üblich ausgeführt. Die Werte für die Kobaltverbindungen beziehen sich auf eine Lösungs-temperatur 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°).

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

Kupfer-ammoniakate.

a) In wäßrigem Ammoniak.

| <i>Salz</i> | ccm Lösung | Temp. | g Cu | Im Liter (Mittel) g Cu g-Mol. |
|---------------------------|---------------|-------|--------|------------------------------------|
| <i>Nitrat</i> | 5 | 11° | 0.1007 | 20.23 0.319 |
| | 5 | | 0.1016 | |
| <i>Chlorid</i> | 1 | 12° | 0.2232 | 233.7 3.54 |
| | 1 | | 0.2241 | |
| <i>Sulfat</i> | 2 | 14° | 0.0872 | 43.55 0.685 |
| | 2 | | 0.0870 | |
| <i>Bromid</i> | 2 | 12° | 0.1764 | 88.20 1.39 |
| | 2 | | 0.1754 | |
| <i>Jodid a)¹)</i> | 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 96%, bei 11° mit NH₃ gesättigt.

b) In alkoholischem Ammoniak (16°).

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

Cadmium-ammoniakute.

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 | 2.0090 |
| g Cd im Liter . . . | 1.57 | 2.57 | 10.98 | 35.86 | 78.48 | 108.32 |
| g-Mol. im Liter . . . | 0.014 | 0.028 | 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.