

733. E. Groschuff: Ueber das saure Ammoniumformiat.
Studien über die Löslichkeit der Salze. XII.

[Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.]

(Eingegangen am 10. December 1903.)

Während des Druckes meiner Arbeit über »Neutrale und saure Alkaliformiate«¹⁾ wurde mir eine Abhandlung von Reik²⁾, »Studien über Ammoniumsalze« bekannt, in welcher der Verfasser angiebt, dass er ein saures Ammoniumformiat nicht darstellen konnte. Er glaubt deshalb, dass auch die sauren Alkaliformiate Bineau's nicht existiren, und dass dessen Angaben durch Heintz widerlegt seien. Nachdem ich nun in meiner oben genannten Abhandlung die Existenz der sauren Formiate des Kaliums und Natriums bestätigt habe, schien es mir geboten, eine entsprechende Untersuchung auch über das Ammonium anzustellen.

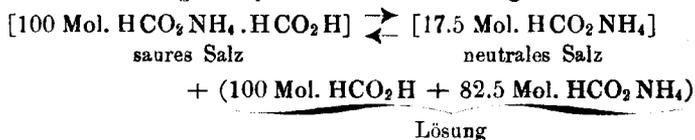
Verhalten des Ammoniumformiates gegen Ameisensäure
und das Ammoniumbiformiat.

Gleich der erste Versuch führte zu dem sauren Formiat. Neutrales Ammoniumformiat wurde in äquimolekularer Menge wasserfreier Ameisensäure gelöst. Beim Abkühlen in Eis erstarrte diese Lösung zu einer festen, weissen Masse von der Zusammensetzung

57.8 pCt. HCO_2NH_4 und 42.2 pC. HCO_2H ,

entsprechend der Formel $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2\text{H}$. Ein mehrfach saures Salz habe ich nicht finden können. Wie ich mich besonders überzeugt habe, nimmt das neutrale Ammoniumformiat auch beim Krystallisiren bei tieferer Temperatur nicht mehr als ein Molekül Säure auf. Aus Lösungen, die etwas mehr als ein Molekül Säure enthalten, scheidet sich das Ammoniumbiformiat bei langsamem Krystallisirenlassen in dünnen, sechseckigen Tafeln aus, die denjenigen des sauren Kaliumformiates sehr ähneln.

Beim Erwärmen der erwähnten weissen Masse wird ein darin befindliches Thermometer bei 23° stationär. Dies wird, wie man schon mit blossem Auge sieht, durch eine Zersetzung des sauren Salzes, ähnlich wie beim Kaliumbiformiat, in neutrales Salz und seine ameisensaure Lösung, entsprechend der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 36, 1783 [1903].

²⁾ Monatshefte f. Chem. 23, 1033 [1902]. — Chem. Centralblatt 1903, I, 386.

hervorgerufen. Bei fortgesetzter Wärmezufuhr geht, während das Thermometer wieder zu steigen beginnt, das bei der Umwandlung ausgeschiedene neutrale Salz allmählich in Lösung und verschwindet bei 39° ganz als Bodenkörper.

Dass Reik dieses saure Ammoniumformiat nicht erhalten hat, liegt offenbar daran, dass er die Lösung des Ammoniumformiates in Ameisensäure anscheinend nur bis auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, und dass, wie ich beobachtet habe, beim Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung bis etwa 10° neutrales Salz auskristallisirt, obwohl unterhalb 23° das saure Salz stabiler ist. Die Möglichkeit der Existenz einer solchen sauren Verbindung bei niederer Temperatur giebt auch Reik zu.

Zur weiteren Stütze für die Existenz des sauren Formiates habe ich eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen in wasserfreier Ameisensäure ausgeführt, indem ich mich dabei lediglich der thermometrischen Methode bediente. Ich löste 30 g HCO_2NH_4 in abgewogenen Mengen wasserfreier Ameisensäure. Nachdem dann durch Abkühlen eine feste Phase in möglichst fein vertheilter Form ausgeschieden war, bestimmte ich, bei welcher Temperatur gerade eben der Bodenkörper verschwand. In folgender Tabelle sind diese Bestimmungen mitgetheilt.

Bodenkörper	Beobachtet t°	Gramme HCO_2NH_4 in 100 g Lösung	Mol. HCO_2H auf 1 Mol. HCO_2NH_4	Mol. HCO_2NH_4 auf 100 Mol. HCO_2H	Mol. HCO_2NH_4 in 100 Ge- samt-Mol. der Lösung
$\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2\text{H}$	-3°	35.3	2.5	39.9	28.5
	$+8\frac{1}{2}^{\circ}$	40.6	2.0	49.9	33.3
	$21\frac{1}{2}^{\circ}$	50.0	1.4	73.0	42.2
HCO_2NH_4 (labil)	11°	50.0	1.4	73.0	42.2
	(stabil) 39°	57.8	1.0	100.0	50.0
	78°	73.1	0.5	199.0	66.5
(Schmp.)	116°	100.0	0	∞	100.0

Verhalten des Ammoniumbiformiates gegen Wasser.

Durch Wasser wird das Ammoniumbiformiat bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, bei tieferer jedoch ohne Zersetzung gelöst. Wie bekannt, lässt sich die Temperatur, bei welcher die Zersetzung von Doppelverbindungen durch Wasser beginnt, nicht durch directe thermometrische Messungen feststellen. Jedoch indirect gelingt die annähernde Bestimmung derselben mit Hilfe von Löslichkeitsbestim-

mungen auch nach der thermometrischen Methode. Ich ging dabei von dem sauren Ammoniumformiate aus, bezw. seiner Schmelze, liess aus einer Bürette cubikcentimeterweise Wasser hinzufließen und beobachtete unter fleissigem Umrühren ohne Rücksicht auf eine eventuelle Zersetzung, bei welcher Temperatur gerade eben alles gelöst wurde. Die so ermittelten, in der folgenden Tabelle angegebenen Werthe gaben zwei Löslichkeitscurven: eine für das unzersetzte saure Salz und eine für das durch Zersetzung entstandene neutrale Salz, dessen Lösung Salz und Säure natürlich immer in demselben Verhältniss wie das saure Salz enthielt.

Bodenkörper	be- obachtet t°	Gramme HCO_2NH_4 in 100 g Lösung	Gramme HCO_2H in 100 g Lösung	Mol. H_2O auf 1 Mol. HCO_2NH_4 (bezw. $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2\text{H}$)	Mol. HCO_2NH_4 (bezw. $\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot$ HCO_2H) auf 100 Mol. H_2O	$\frac{1}{2}$ Mol. HCO_2NH_4 resp. HCO_2H in 100 Gesamt- Mol. der Lösung
$\text{HCO}_2\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_2\text{H}$	- 6 $\frac{1}{2}$ °	46.7	34.1	1.44	69.4	29.1
	+ 1 $\frac{1}{2}$ °	49.6	36.2	1.00	100	33.4
	4°	50.4	36.8	0.89	113	34.6
	6°	51.3	37.4	0.78	129	36.0
	8 $\frac{1}{2}$ °	52.1	38.0	0.66	151	37.5
HCO_2NH_4 (labil) (stabil)	- 7°	49.6	36.2	1.00	100	33.4
	+ 13°	53.0	38.6	0.55	181	39.2
	29°	55.8	40.7	0.22	450	45.0
(wasserfreie Lösung)	39°	57.8	42.2	0	∞	50.0

Aus dem Schnittpunkt der beiden Curven wurde so 9—10° als diejenige Temperatur abgeleitet, bei welcher die Zersetzung des Biformiates durch Wasser gerade beginnt. Der totale Zerfall des festen Salzes erfolgt, wie oben gezeigt, erst bei 23°. Zwischen 23° und 9—10° erfolgt die Zersetzung nach Maassgabe der Wassermenge nur theilweise, befindet sich das Salz in seinem »Umwandlungsintervall«. Durch Zusatz von Säure wird die untere Grenze des Umwandlungsintervalls nach oben $\frac{1}{2}$ verschoben, durch Zusatz von neutralem Salz nach unten.

Verhalten des neutralen Ammoniumbiformiates gegen Wasser.

Zur Ergänzung gebe ich auch noch die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiates in Wasser:

Bodenkörper	be- obachtet t°	Gramme HCO ₂ NH ₄ in 100 g Lösung	Mol. H ₂ O auf 1 Mol. HCO ₂ NH ₄	Mol. HCO ₂ NH ₄ auf 100 Mol. H ₂ O	Mol. HCO ₂ NH ₄ in 100 Ge- samt-Mol. der Lösung
HCO ₂ NH ₄	— 1°	50.0	3.50	28.6	22.2
	+ 12 ¹ / ₂ °	55.6	2.80	35.7	26.3
	20°	58.9	2.45	40.9	29.0
	29°	62.5	2.10	47.6	32.2
	39°	66.7	1.75	57.2	36.4
	63 ¹ / ₂ °	76.9	1.05	95.3	49.9
(Schmp.)	116°	100.0	0	∞	100

Die Bildung fester Hydrate konnte nicht beobachtet werden.

Nach der sorgfältigen Ermittlung des Schmelzpunktes durch Reik¹⁾ schmilzt das neutrale Ammoniumformiat bei 114—116°. Die geringe Schwankung in dem Schmelzpunkt rührt vermuthlich daher, dass es bei diesen Salzen nahezu unmöglich ist, reine Präparate darzustellen. Sie werden immer Spuren von Feuchtigkeit oder überschüssiger Säure enthalten. Der höchstmittelte Werth 116° wird dem wahren Schmelzpunkt am nächsten kommen.

Nach Reik lässt sich das neutrale Ammoniumformiat unzersetzt im Vacuum destilliren und sublimiren. Gegenüber Wasser ist es jedoch nicht so beständig. Vielmehr wird es in wässriger Lösung merklich hydrolysirt. Die Lösungen riechen schon bei Zimmertemperatur etwas nach Ammoniak; gegen 70° entweicht Letzteres in bedeutenden Mengen, und nach wenigen Secunden zeigt die Lösung sehr deutliche saure Reaction. Das Ammoniumformiat verhält sich hier also genau wie Salmiak.

Vergleichende Bemerkungen.

In der Curventafel Fig. I auf S. 4355 ist die Löslichkeit des Ammoniumformiates und seines sauren Salzes in Ameisensäure und in Wasser dargestellt. Die Concentration ist, wie früher, in Molekularprocenten angegeben.

Die Löslichkeit des neutralen und des sauren Ammoniumformiates nimmt in einem mit der Temperatur sich steigernden Maasse zu und

¹⁾ loc. cit. Vergl. auch Curtius und Jay, Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 34.

Die Curven für die Löslichkeit des neutralen Ammonium- bzw. Kalium-Formiates in Ameisensäure laufen einander annähernd parallel.

Der Schmelzpunkt des neutralen Ammoniumformiates, die Umwandlungstemperatur des Ammoniumbiformiates, der hypothetische, durch Verlängerung der beiden Löslichkeitscurven des Ammoniumbiformiates ableitbare Schmelzpunkt, die Temperatur, bei welcher die Zersetzung desselben durch Wasser beginnt, sind niedriger als die entsprechenden Werthe beim Kaliumsalz:

	Ammonium- verbindung	Kalium- verbindung
Schmelzpunkt des neutralen Salzes	116°	157°
Umwandlungstemperatur des sauren Salzes	23°	95°
hypothetischer Schmelzpunkt desselben	23—24°	ca. 113°
Temperatur des Zersetzungsbeginnes durch Wasser	9—10°	95°

Die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiates ist im Gegensatz zum Kaliumsalz in Ameisensäure grösser als in Wasser. Die Isotherme für 10° in Figur II auf S. 4357 macht dies deutlicher. Die für dieselbe benutzten Werthe sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

Bodenkörper bei 10°	in 100 Gesamt-Mol. der Lösung sind enthalten Mol.:		
	HCO ₂ NH ₄	HCO ₂ H	H ₂ O
HCO ₂ NH ₄ (stabil)	25.6	0	74.4
	29.4 ¹⁾	8.9	61.7
	38.2	38.2	23.6
HCO ₂ NH ₄ .HCO ₂ H (labil)	42.0	58.0	0
	38.4	38.4	23.2
(stabil)	34.0	66.0	0

¹⁾ Der hier angegebene Werth ist aus einer besonderen Versuchsreihe graphisch interpolirt worden, bei welcher die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiates in verdünnter Ameisensäure (spec. Gewicht bei 18° 1.0705, Gehalt 27.35 pCt. HCO₂H) nach der thermometrischen Methode ermittelt war. Es waren in der Lösung bei 27.5° 60.9 pCt. HCO₂NH₄, 17° 57.1 pCt., 7° 53.8 pCt., —2.5° 50.9 pCt. Die übrigen Werthe dieser Tabelle sind aus den oben, in den anderen Tabellen mitgetheilten Zahlen interpolirt.

Wie man sieht, nimmt die Löslichkeit des neutralen Ammoniumformiates in Wasser mit dem Gehalt an Ameisensäure zu. Hieraus

Isotherme des Systems HCO_2NH_4 , H_2O , HCO_2H bei 10° .

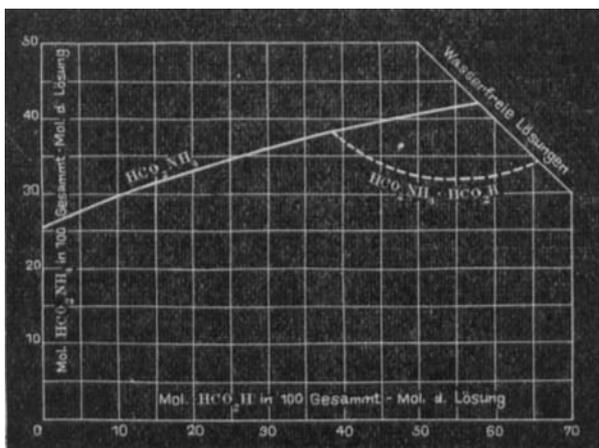


Fig. II.

wird es wahrscheinlich, dass in der Lösung auf Zusatz der Ameisensäure Complexbildung erfolgt, da im anderen Fall nach Nernst¹⁾ die Löslichkeit in Folge Zusatz eines Elektrolyten mit gemeinsamem Ion sinken müsste. In der Existenz einer festen, sauren Verbindung kann man eine Bestätigung dafür sehen.

Charlottenburg, den 21. November 1903.

734. W. Borsche und E. Böcker: Ueber die Constitution der aromatischen Purpursäuren. IV²⁾):

Synthese des 3.5-Dinitro-2-oxytolunitril-4.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Gewisse mehrfach nitrierte Phenole besitzen, wie seit langem bekannt ist, die Fähigkeit, bei der Behandlung mit Cyankalium in eigenartiger Weise zu reagieren. Sie gehen dadurch glatt in die Kaliumsalze der sogenannten Purpursäuren über, intensiv gefärbte Substanzen,

¹⁾ Nernst, Theoretische Chemie 2. Aufl. [1898] S. 492.

²⁾ cf. diese Berichte 33, 2718, 2995 [1900]; 35, 569 [1902].