

179. Volkmar Kohlschütter: Ueber complexe Kupferverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

1. Allgemeines.

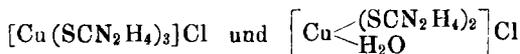
Viele einfache Metallsalze addiren neutrale Moleküle in mehr als einem Verhältniss und liefern dadurch verschiedene Typen complexer Verbindungen.

Vom Studium dieser verschiedenen Formen sind, abgesehen davon, dass es dienen kann, Beziehungen zwischen Valenz- und Coordinationszahl festzustellen, Aufklärungen zu erhoffen über das eigentliche Wesen der Ionisation gelöster Salze.

Man kann, worauf zuerst Werner ausführlich hingewiesen hat, Molekülen wie Ammoniak, Wasser u. s. w., die sich an Metallsalze anlagern, die specifische Fähigkeit zuschreiben, den negativen Bestandtheil eines Metallsalzes vom Metallatom gewissermaassen abzu drängen. Diese Wirkung kommt um so vollständiger zur Geltung, je grösser die Zahl der angelagerten Moleküle ist. Erreicht Letztere nicht einen bestimmten Betrag, so können negative Reste am Metallatom gebunden bleiben; diese fungiren dann nicht als Ionen.

Als Consequenz einer solchen Auffassung ergibt sich, dass als erste Stufe der elektrolytischen Dissociation einfacher Metallsalze eine Complexbildung des Metallatoms mit Molekülen des Lösungsmittels, in wässriger Lösung also eine Hydratisirung, eintreten muss.

Eine weitere Folgerung ist die, dass Einflüsse, die die Ionisation aufheben oder einschränken, auch die Complexbildung behindern. Dafür habe ich vor einiger Zeit ein instructives Beispiel aufgeführt¹⁾: Aus Lösungen, die die complexen Salze



enthalten, fällt durch Vermehrung der Concentration von Cl-Ionen die schwer lösliche, undissociirte Verbindung $\text{Cu} \begin{array}{l} \langle \text{SCN}_2\text{H}_4 \rangle_2 \\ \text{Cl} \end{array}$ aus. Es sollen in nächster Zeit noch weitere Beispiele, die zum Theil eine quantitative Behandlung gestatten, mitgetheilt werden. Bei den dabei ins Auge gefassten Fällen handelt es sich zunächst hauptsächlich um den Uebergang einer Molekularverbindung von höherem Typus mit zweifellos complexen Kation in eine solche von niederem bei gleichzeitiger Verminderung der Ionisation. Ich vermeide hier ausdrücklich, von der

¹⁾ Diese Berichte 36, 1151 [1903].

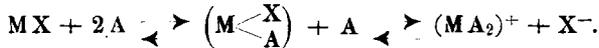
Entstehung eines Kations von niederem Typus zu reden. Es scheint der häufigere Fall zu sein, dass dabei undissociirbare Verbindungen entstehen, die Uebergangsglieder bilden zwischen Salzen mit complexen Kationen und solchen mit complexen Anionen, welche noch neutrale Moleküle angelagert enthalten, wie etwa das sogen. Erdmann'sche Salz $\left[\text{Co} \left\langle \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{NO}_2)_4 \end{array} \right\rangle \right] \text{K}$. Zur Erläuterung des Gesagten sei hier nur noch ein einfaches und übersichtliches Beispiel aus der Chemie der Thioharnstoffmetallsalze erwähnt. Quecksilberchlorid addirt, wie schon Claus fand, 2 und 4 Moleküle Thioharnstoff. Versetzt man Thioharnstofflösung mit Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss, so scheidet sich ein sandiger, krystallinischer Niederschlag der Formel $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \end{array} \right\rangle$ ab; er ist in Wasser sehr schwer löslich und kann als undissociirt angesehen werden. Giebt man dagegen tropfenweise gesättigte Quecksilberchloridlösung zu Thioharnstofflösung, bis die zuerst entstehende Trübung nicht wieder verschwindet, und filtrirt, so enthält die Lösung genau 4 Mol. Thioharnstoff auf 1 Mol. Quecksilberchlorid. Aus ihr ist die leicht lösliche Verbindung $[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2$, beim Einengen in klaren Krystallen zu gewinnen. Diese Lösung lässt auf Zusatz weniger Tropfen KCl -, BaCl_2 - etc. Lösung sofort den Körper $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\rangle$ fallen. Die Bildung Hg -haltiger complexer Anionen kann zur Erklärung der verminderten Complexbildung nicht in Frage kommen. Für die Bildung der beiden Verbindungen gelten zweifellos die Gleichungen:

$$1. \frac{[\text{HgCl}_2] \times [\text{SCN}_2\text{H}_4]^2}{\left[\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \end{array} \right\rangle \right]} = k \quad \text{and} \quad 2. \frac{\left[\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} (\text{SCN}_2\text{H}_4)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\rangle \right] \times [\text{SCN}_2\text{H}_4]^2}{[\text{Hg}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]\text{Cl}_2} = k.$$

Verminderung von Quecksilberchlorid in 1. hätte die Vermehrung von SCN_2H_4 zur Folge und damit vermehrte Bildung der löslichen Verbindung nach 2. Auch Addition von SCN_2H_4 durch K-Ionen erscheint, ausgeschlossen, da andere Salze als Chloride keine Fällung verursachen.

Die Erscheinung, die in diesem speciellen Fall hervortritt, kann allgemeiner dahin aufgefasst werden, dass für den Typus der complexen Verbindung zweierlei maassgebend ist: einmal die Concentration der sich anlagernden Molekülgattung und sodann ein Einfluss, der durch den Ionisationsgrad des einfachen Salzes nicht vollständig wiedergegeben ist, aber damit in engem Zusammenhang steht. Die Wirkungen beider Factoren können sich unterstützen oder einander entgegen arbeiten.

Für ein Salz MX , an das sich 1 und 2 Mol. A anlagern können, lässt sich das durch folgende Gleichung wiedergeben:



Die durch Anlagerung des Moleküls entstehende Verbindung, sei sie nun ein elektrisch neutrales Molekül oder ein complexes Kation, unterliegt den allgemeinen Gesetzen der Dissociation; insbesondere verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht im Sinne der unteren Pfeile.

Die Elektroaffinität der Metalle kann hier meines Erachtens vorläufig aus dem Spiel bleiben, da es sich um verschiedene Verbindungstypen ein und desselben Metalles handelt. Jedoch kommt die Ionisirungstendenz der Anionen in Frage, insofern das grössere oder geringere Bestreben eines negativen Restes, in den Ionenzustand überzugehen, ebenfalls einen Wechsel des Typus veranlassen kann. Bringt man zu der Lösung eines Salzes mit complexem Kation die äquivalente Menge eines Salzes, dessen Anion geneigt ist, mit dem Metall des complexen Kations zu undissociirten Verbindungen zusammenzutreten, so werden angelagerte Moleküle ganz oder zum Theil aus dem Complex hinausgedrängt. Im Folgenden werden Beispiele dafür gebracht werden.

Will man die hier obwaltenden Verhältnisse zur Erklärung der Ionisation einfacher Salze verwerthen, so ist die Hypothese die, dass Moleküle des Lösungsmittels, speciell des Wassers, dieselbe Rolle spielen wie die angelagerten Moleküle in den complexen Salzen.

2. Kupferammoniakverbindungen.

Die auffallende Analogie zwischen wasser- und ammoniak-haltigen Salzen ist zuerst beim Kupfer beachtet und von Mendelejeff¹⁾ ausführlich discutirt worden. Soweit sich solche Vergleiche lediglich auf die formale Uebereinstimmung in der Zusammensetzung beziehen, sind sie namentlich in Zusammenhang mit der sogen. Hydrattheorie, die die Existenz der festen Hydrate auch in Lösung annahm, in begründeten Misscredit gekommen. Es soll jedoch im Folgenden auf einige Beobachtungen an Kupferammoniakverbindungen hingewiesen werden, die es berechtigt erscheinen lassen, wässrige und ammoniakalische Kupfersalzlösungen einander gegenüberzustellen. Sie entstammen einer Untersuchung, die gemeinsam mit Hrn. P. Pudschies ausgeführt wird; dieser wird auch die experimentellen Einzelheiten im Zusammenhang an anderer Stelle mittheilen.

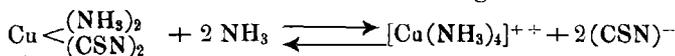
¹⁾ Grundlagen der Chemie, S. 1036.

Kupfersalze addiren Ammoniak in verschiedenem Verhältniss. In den weitaus meisten Verbindungen aber kommen auf 1 Kupferatom 2 oder 4 Mol. Ammoniak. Die Salze $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ werden daher auch von den meisten Lehr- und Hand-Büchern als Grundtypen hingestellt, indem man ihnen die complexen Kationen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ und $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ zuschreibt. Ich möchte in Frage stellen, ob man es in den Verbindungen mit dem Radical $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ noch mit complexen Kationen zu thun hat, und man nicht besser die wohl durchweg unlöslichen Verbindungen als undissociirbare Moleküle, in denen X an Cu gebunden ist, ansieht.

Zwischen beiden Salzreihen bestehen die oben erörterten allgemeinen Beziehungen. Als charakteristisch können in dieser Hinsicht die Rhodanide angesehen werden.

Wird irgend ein Kupfersalz in starkem Ammoniak gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Rhodankalium versetzt, so scheidet sich das in rhombischen Täfelchen krystallisirende, dunkelblaue Salz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{CSN})_2$ aus. Die Verbindung verliert beim Liegen an der Luft leicht Ammoniak, lässt sich aber über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre trocknen. In Wasser löst sich die getrocknete Verbindung mit der bekannten violetten Farbe auf. Eine Probe der frisch bereiteten Lösung giebt mit wenigen Tropfen einer concentrirteren Rhodankaliumlösung sofort einen dicken Niederschlag hellblauer Nadeln, der die ganze Flüssigkeit zu einem Brei gestehen lässt. Die Abscheidung hat die Zusammensetzung $\text{Cu} < \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{CSN})_2 \end{smallmatrix}$ und ist in Wasser nicht löslich. Gesättigte Lösungen anderer Salze, z. B. Kalium-Chlorid, -Bromid oder -Nitrat, bringen keine Fällung hervor; diese ist also nicht die Folge eines Zusatzes beliebiger Elektrolyte.

Dagegen bildet sich der Körper, wenn man in der Lösung durch Verdünnen, Erwärmen oder Stehenlassen an der Luft die Concentration an Ammoniak³ vermindert. Die Beziehungen zwischen den beiden Körpern lassen sich daher durch die Gleichung



ausdrücken. Enthält die Lösung des dunkelblauen Salzes überschüssiges Ammoniak, so übt der Zusatz von Rhodankalium nur die normale Löslichkeitsbeeinflussung aus: es scheidet sich festes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{CSN})_2$ ab. Dem Rhodanid ähnlich verhält sich das Chlorid. Aus concentrirter Kupferchlorid-Lösung fällt durch Ammoniak zunächst als blau-grüner Niederschlag die Verbindung $\text{Cu} < \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$; in überschüssigem Ammoniak löst sie sich auf unter Bildung des complexen Kations $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$; durch Alkohol wird das Salz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

gefällt. Wird dies in Wasser gelöst, so ruft ein Zusatz von normaler Chlorkalium-Lösung sofort wieder einen Niederschlag von $\text{Cu} < \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$ hervor. Das gleiche Volumen Wasser verursacht erst sehr viel langsamer eine Fällung von ammoniakhaltigem basischem Salz.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des entsprechenden Bromids und namentlich Jodids unter analogen Bedingungen. Zur Darstellung des Letzteren wird eine Lösung von Kupfersalz in starkem Ammoniak mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodkalium versetzt. Es scheidet sich ein schön krystallisirter, ultramarinblauer Niederschlag ab, der, rasch abgesaugt, in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali auf Thon getrocknet werden kann. Das Salz ist die schon bekannte Verbindung $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$. An der Luft wird der Körper fast augenblicklich braunschwarz. Die Färbung rührt jedoch nicht, wie wegen der bekannten Unbeständigkeit des Cupri-jodids zuerst natürlich vermuthet wurde, von ausgeschiedenem Jod her, denn Chloroform wird beim Schütteln mit der Substanz nicht gefärbt, sondern beruht auf dem Uebergang in eine zweite Verbindung, die auch auf anderem Wege erhalten wird. Löst man das ultramarinfarbene Kupferammoniakjodid in Wasser und giesst die Lösung in concentrirte Jodkalium-Lösung, so tritt ein auffallender Farbenschlag ein: Die ursprünglich violette Lösung bekommt einen Stich in's Stahlblaue bis Dunkelblaugrüne. Nach kurzer Zeit, spätestens über Nacht, scheiden sich grosse, fast schwarze Krystalle aus, während die überstehende Flüssigkeit grün wird. Auch dieser Körper ist noch eine Cupriverbindung; erst beim Ansäuern erhält man Cuprojodid und Jod. Die Analyse ergab die scheinbar sehr complicirte Zusammensetzung $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_6$.

$\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_6$. Ber. Cu 16.85, (NH_3) 15.22, J 67.93.

Gef. » 16.83, » 15.45, » 68.11.

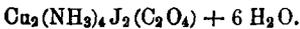
Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit einer von Richards und Oenslager¹⁾ beschriebenen, der aus nicht ersichtlichen Gründen die Formel $3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2 + 4\text{NH}_3$ gegeben wird. Wir fassen auf Grund seiner Bildungsweise den Körper anders auf.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird in Lösungen von Salzen mit complexen Kationen durch Zusatz von Elektrolyten mit gleichen Anionen ein Theil der complexbildenden Moleküle aus dem Kation verdrängt. Beim Rhodanid und Chlorid traten sofort 2 Moleküle aus dem Complex aus, und es bildeten sich die unlöslichen Verbindungen $\text{Cu} < \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$ und $\text{Cu} < \begin{matrix} (\text{NH}_3)_2 \\ (\text{CSN})_2 \end{matrix}$, in denen man sehr wohl die beiden

¹⁾ Amer. chem. Journ. 17, 302.

negativen Reste als in directer Bindung mit dem Metallatom stehend ansehen kann. Nimmt man an, dass beim Jodid zunächst nur 1 Molekül Ammoniak austritt, so wird auch nur ein Atom Jod in directe Bindung mit dem Metallatom treten. Es entsteht das neue complexe Kation $\left[\text{Cu} < \overset{\text{J}}{\text{(NH}_3)_3} \right]^+$, dessen Bildung der Farbenumschlag der Lösung anzeigt. Durch das austretende Ammoniak wird aber die Concentration der complexbildenden Moleküle vermehrt und damit für einen anderen Theil der Kationen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ die Existenz begünstigt. Gleichzeitig können beide Salze infolge des grossen Ueberschusses an Kaliumjodid nur zu sehr kleinem Theil elektrolytisch dissociirt sein. Die Folge ist, dass sich beide ausscheiden, und zwar geschieht dies in Form einer Doppelverbindung aus 2 Mol. $\left[\text{Cu} < \overset{\text{J}}{\text{(NH}_3)_3} \right] \text{J}$ und 1 Mol. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{J}_2$. Dies ist der in Frage stehende Körper. Solche Doppelverbindungen treten häufig in der Chemie der complexen Metallsalze auf¹⁾. Man sieht sie besser an als eine Art Polymerisationsproduct aus ähnlich gebauten Körpern, als dass man ihnen eine besondere Constitution zuschreibt.

Es gelang bis jetzt nicht, durch qualitative Ueberführungsversuche nachzuweisen, dass wirklich ein jodhaltiges complexes Kation in der durch Jodkalium stahlblau gewordenen Lösung vorhanden ist. Wahrscheinlich ist die Verbindung $\left[\text{Cu} < \overset{\text{J}}{\text{(NH}_3)_3} \right] \text{J}$ eben so wenig dissociirt, dass nur die daneben vorhandenen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Kationen abwanderten. Dass trotzdem die oben gegebene Anschauung richtig ist, geht aus Umsetzungsreactionen hervor: wird die stahlblaue jodkaliumhaltige Lösung mit Kaliumoxalat versetzt, so theilhaftig sich thatsächlich ein jodhaltiges Kation an der Umsetzung; man bekommt einen lebhaft blau gefärbten, krystallinischen Körper, der neben Kupfer und Ammoniak Jod und Oxalsäure enthält.



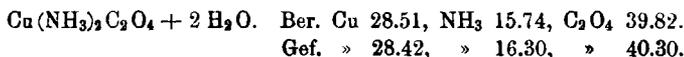
Ber. Cu 19.64, NH_3 10.59, J 39.25, C_2O_4 13.70.

Gef. » 20.54, » 11.20, » 38.55, » 13.32.

Die Verbindung enthält nur noch 2 Mol. Ammoniak auf 1 Atom Kupfer; es ist also bei der Umsetzung ein weiteres Molekül ausgetreten. Man ist berechtigt, dies der Tendenz des Oxalsäurerestes zuzuschreiben, mit Kupferatomen in directe Bindung zu treten. Diese Tendenz äussert sich darin, dass sich Cupri-Ionen und C_2O_4 -Ionen augenblicklich zu dem ganz unlöslichen Kupferoxalat vereinigen; weiter darin, dass man aus einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$

¹⁾ Vergl. Kohlschütter, diese Berichte 36, 1154 [1903].

selbst bei Gegenwart eines mässigen Ueberschusses von Ammoniak durch Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumoxalat die Verbindung $\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{O}_4 \end{array} \right\rangle$ erhält. Sie scheidet sich in glasglänzenden, hellblauen, z. Th. central vereinigten Säulchen ab, die namentlich durch das Auftreten staurolithischer Durchkreuzungszwillinge leicht zu identificiren sind.



Dem jodhaltigen Körper dürfte daher die nebenstehende Formel zu geben sein. Ob dem Wasser in den beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen eine besondere Rolle zufällt, darüber haben sich noch keine Anhaltspunkte ergeben.

Wir sind überzeugt, dass auch eine Anzahl der von Richards und seinen Schülern¹⁾ beschriebenen Kupferammoniakverbindungen, die Brom und Jod neben Resten organischer Säuren enthalten, in diesem Zusammenhang unterzubringen sein werden.

Nach den allgemeinen Ausführungen im ersten Abschnitt ist zu erwarten, dass auch Erwärmung das Gleichgewicht in der Lösung von $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$ in demselben Sinne verschiebt wie Vermehrung der Concentration von Jodionen. In der That nimmt beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur die violette Lösung dieselbe stahlblaue Färbung an, wie nach Zusatz von Jodkalium. Wird nach kurzer Zeit abgekühlt, so kehrt die ursprüngliche Farbe zurück; wird aber das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt, so scheiden sich bei der Abkühlung die grossen, schwarzen Krystalle des Körpers $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_6$ ab. Ueberführungsversuche mit der jodkaliumfreien, erwärmten Lösung, die die Kationen $[\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{J} \\ (\text{NH}_3)_3 \end{array} \right\rangle]^+$ enthalten muss, scheiterten noch an apparativen Schwierigkeiten. Es kommt dazu, dass bei Abwesenheit von Jodkalium complicirtere Reactionen eintreten, indem sich grüne, krystallisirte Körper abscheiden, die weniger Ammoniak enthalten neben zunehmenden Mengen Kupferoxyd. Offenbar findet unter Abspaltung von Ammoniumjodid Hydrolyse statt, deren Producte als mehr oder minder einheitliche Körper ausfallen.

Der Lösung des Jodids weitgehend analog verhält sich die des Bromids. Aus der mit Bromkalium versetzten Lösung kann jedoch erst bei gleichzeitigem Erwärmen die Verbindung $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{Br}_6$ erhalten werden. Der Abscheidung geht ebenfalls Farbenänderung von

¹⁾ Amer. chem. Journ. 15, 17.

violett noch blau voraus. In der Kälte scheidet sich auch mit Bromkalium nur ein blaugrünes, krystallisiertes Salz ab.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2 \cdot (\text{CuO})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Ber. Cu 40.30, NH_3 7.25, Br 34.12.
Gef. » 40.21, » 7.27, » 34.02.

Es ist der zu erwartende Körper $\text{Cu} \left\langle \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_2 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ in Verbindung mit wasserhaltigem, durch Hydrolyse entstandenem Kupferoxyd.

Auch in der mit Chlorkalium und etwas Ammoniak versetzten Lösung des Chlorids $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ konnte beim Erwärmen der charakteristische Farbenumschlag von violett nach blau constatirt werden. Er beruht wohl nicht nur darauf, dass beim Erwärmen allgemein das Absorptionsgebiet der Strahlen in diesem Sinne verschoben wird, sondern kann als ein Hinweis auf vorübergehende Bildung eines chlorhaltigen Anions betrachtet werden.

Die hier herangezogenen Beobachtungen werden durch eine ausführlichere Untersuchung namentlich des elektrochemischen Verhaltens der fraglichen Verbindungen ergänzt werden. Der Anwendung der gebräuchlichen physikalisch-chemischen Methoden steht der Umstand erschwerend entgegen, dass die Erscheinungen hauptsächlich in das Gebiet des Ueberganges vom festen zum gelösten Stoff fallen und daher nur concentrirte Lösungen in Frage kommen.

So viel kann indessen schon hier gefolgert werden,

dass durch Vermehrung der Concentration der Anionen in Lösungen von Kupfersalzen mit complexen Kationen ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten der Bildung einer Verbindung von niederem Typus verschoben wird, und

dass mit dieser Aenderung des Typus eine Aenderung im Verhalten der negativen Reste Hand in Hand geht, indem diese ihre Fähigkeit, als Ionen zu fungiren, einbüßen.

3. Wässrige Kupferchloridlösungen.

Die Lösungen der Salze mit den complexen Kationen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ zeigen beim Erwärmen eine Aenderung der Farbe von violett nach blau. Gleichzeitig lässt sich eine chemische Veränderung des Kations constatiren.

Die Farbenänderung erfolgt in dem gleichen Sinne, in welchem sie bei einer Kupferchloridlösung eintritt; eine blaue Kupferchloridlösung wird beim Erwärmen grün.

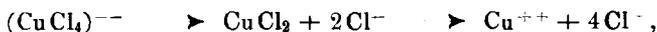
Ich bin durch diese Beobachtung veranlasst worden, das viel öfterte Problem der verschiedenen Farben von Kupferchloridlösungen nochmals ins Auge zu fassen.

Die in dieser Frage gegenwärtig herrschende Anschauung ist wohl die von Ostwald ¹⁾ wiedergegebene. Danach entsteht die grüne Farbe der concentrirten Lösungen aus der gelben Farbe des undissociirten Kupferchlorids und der blauen des Cupriions. Die gelbe Lösung des nichtdissociirten CuCl_2 erhält man durch Zusatz concentrirter Salzsäure zu der grünen Lösung, indem die Dissociation durch den grossen Ueberschuss an Cl -Ion fast auf Null herabgedrückt wird.

Diese Auffassung fusst anscheinend auf einer Arbeit von Ley ²⁾, die in anderer Hinsicht werthvolle Aufschlüsse gegeben hat und auf die noch zurückzukommen ist, sie bedarf aber einer kleinen Correctur.

Unterwirft man die Lösung von CuCl_2 in Salzsäure, mit Salzsäure überschichtet, in einem U-Rohr der Elektrolyse, so wandert die gelbbraune Zone zur Anode. Die Lösung enthält also zweifellos complexe Anionen, nach der Zusammensetzung fester Verbindungen zu urtheilen, wahrscheinlich von der Formel $(\text{CuCl}_4)^{--}$ und $(\text{CuCl}_3)^{-}$. Den gleichen Effect wie Salzsäure bewirkten Chloride, mit denen sich Lösungen von hoher Ionenconcentration herstellen lassen, wie Magnesium-, Calcium-, Lithium-Chlorid u. s. w.

Bei der grossen Löslichkeit von Kupferchlorid ist zu erwarten, dass Kupferchloridlösungen auf CuCl_2 dieselbe Wirkung ausüben werden, mit anderen Worten, dass also in der concentrirten Lösung ebenfalls kupferhaltige Anionen enthalten sind. Dieser Nachweis lässt sich zunächst durch qualitative Ueberführungsversuche führen. Dazu diente ein U-Rohr, in welchem durch einen unten angeschmolzenen Ansatz die farblosen Lösungen verschiedener Elektrolyte, in die die Elektroden tauchten, mit concentrirter Kupferchloridlösung unterschichtet werden konnten. War auf diese Weise CuCl_2 -Lösung mit Lösungen von Ammonium-Sulfat, Natrium-Sulfat, -Acetat u. s. w. überschichtet, so trat nur an der Seite der Kathode eine Verschiebung der gefärbten Flüssigkeit ein, indem sich eine scharfe, hellblaue Zone in die farblose Lösung vorschob. Das ist nicht anders zu erwarten. Wenn (CuCl_4) -Ionen gegen die Anode in die ungefärbte Flüssigkeit wandern, werden sie sofort zerfallen nach:



sodass ein merkbares Vorrücken der Farbgränze nicht erfolgen kann. Sorgt man indessen dafür, dass die abwandernden (CuCl_4) -Ionen einen genügenden Ueberschuss an Cl -Ionen in der ungefärbten Flüssigkeit antreffen, so wird der Zerfall hintangehalten. Als Elektrolyten zur

¹⁾ Grundlinien der anorgan. Chem., 1. Aufl., S. 639 (auch 2. Aufl.).

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. **22**, 77.

Ueberschichtung können daher nur solche Lösungen von Chloriden dienen, die specifisch leichter bleiben als Kupferchlorid-Lösungen und doch die nöthige Ionenconcentration liefern. Kalium- und Natrium-Chlorid-Lösungen können nicht in der nöthigen hohen Ionenconcentration überschichtet werden, in Folge dessen wandert Kupfer in sie hinein zur Kathode. Aus anderen Gründen ungeeignet sind z. B. Lösungen von Quecksilber- und Cadmium-Chlorid. Diese Salze addiren ihrerseits leichter Cl-Ionen als CuCl_2 , sodass grüne Kupferchloridlösungen mit ihnen geschüttelt blau werden.

Dagegen fand deutliche Abwanderung aus der Kupferlösung zur Anode statt, wenn sie mit verdünnter Salzsäure, Lithium-, Magnesium-, Calcium-Chlorid-Lösung u. s. w. überschichtet war. Immerhin war noch möglich, dass erst an der Grenze der beiden Flüssigkeiten durch Vermischung eine Complexbildung stattfand und die Abwanderung von kupferhaltigen Anionen vortäuschte. Es waren daher quantitative Versuche nöthig.

Als geeignet erwies sich der bekannte Apparat, der aus vier durch drei Ω -förmige Heber miteinander verbundenen U-Röhren besteht. Es wurden Platinelektroden benutzt; zur Analyse kam die Flüssigkeit an der Kathode. Das Ende des Rohres mit der Kathode war mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein kurzes Glasrohr trug; durch dieses war lose ein bis dicht über das Flüssigkeitsniveau reichendes zweites Glasrohr geführt, aus dem während der ganzen Dauer des Versuchs Wasserstoff strömte. Diese Maassregel war nothwendig, weil die bei der Elektrolyse entstehende Cuprolösung sich sonst von oben her oxydirte und basisches Cuprisalz ausschied, und erwies sich zweckmässiger als fester Verschluss. Als Stromquelle standen mir damals bestenfalls ca. 30 Volt zur Verfügung; da durch den Stromkreis mit dem Silbervoltmeter und Apparat nur 10—15 Milliampère gingen, mussten die Versuche ziemlich lange in Gang bleiben.

Die Concentration der angewendeten Lösung wurde so bestimmt, dass ein beliebiges Volumen gewogen, mit Schwefelsäure abgedampft und elektrolytirt wurde. Aus dem ausgeschiedenen Kupfer wurde der Gehalt an CuCl_2 berechnet.

Nach der Elektrolyse wurde das Kathodengefäss mit der Lösung, der Elektrode und den Verschlüssen gewogen und das Gewicht des Gefässes mit Elektrode u. s. w. abgezogen. Die Flüssigkeit inclusive des von der Elektrode abgelösten Kupfers und Kupferchlorürs wurde auf ein bestimmtes grösseres Volumen unter Zusatz von etwas Salpetersäure verdünnt, und in aliquoten Theilen der Lösung wurde Kupfer nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure elektrolytisch, Chlor als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt.

Während der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit an der Kathode undurchsichtig schwarzbraun; die Färbung stieg aber niemals auch nur in dem anderen Schenkel des U-Rohres in die Höhe.

I.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H ₂ O	g Cu	g Cl	in 1000 g H ₂ O	
			g CuCl ₂	Mole
2.8195	0.9470	1.0585	711.3	5.29

Es enthielten g H ₂ O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.2735	3.6220	3.8115	3.7862	4.2320	0.6694	0.1967

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.1642 g Cu
0.4205 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0.835.

II.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H ₂ O	g Cu	g Cl	in 1000 g H ₂ O	
			g CuCl ₂	Mole
2.1540	0.5944	0.6664	584.4	4.35

Es enthielten g H ₂ O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.5618	3.1210	3.3992	3.1906	3.5561	0.3748	0.1101

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.0696 g Cu
0.1569 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0.632.

III.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H ₂ O	g Cu	g Cl	in 1000 g H ₂ O	
			g CuCl ₂	Mole
3.5600	0.8420	0.9410	500.89	3.72

Es enthielten g H ₂ O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.5822	2.6940	2.8938	2.7393	3.0617	0.3749	0.1102

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.0458 g Cu
0.1679 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0.411.

Aus diesen Daten geht unzweideutig hervor, dass in concentrirten Kupferchloridlösungen dieselbe »Autocomplexbildung« stattfindet, die schon von Hittorf für Cadmiumchlorid constatirt und auch neuerdings von verschiedenen Autoren, wie Bredig, Biltz u. A. bei anderen Salzen in Betracht gezogen wurde. Bemerket sei, dass ich im Besitze dieser Zahlen war, ehe kürzlich Abegg¹⁾ die Autocomplexbildung auch bei verdünnteren Salzlösungen als eine ziemlich häufige Erscheinung kennen lehrte. Die hohen Zahlenwerthe, die die negativen Ueberführungen für Kupfer in den concentrirtesten Lösungen²⁾ erreichen, weisen darauf hin, dass zunächst zwei einwerthige Anionen (CuCl₂)⁻ auf ein Cu-Kation kommen, bei geringer Verdünnung tritt dann die Bildung von zweiwerthigen (CuCl₄)⁻-Anionen ein, sodass auf ein zur Kathode wanderndes Kupferion nur noch ein abwanderndes Kupferatom entfällt.

Wenn aber die Lösung complexe Anionen (CuCl₃)⁻ und (CuCl₄)⁻ enthält, so sind auch undissociirte Moleküle (CuCl₄)Cu und (CuCl₃)₂Cu darin. Ich bin geneigt, diesen Molekülen die charakteristische dunkelgrüne Farbe der concentrirten Kupferchloridlösungen zuzuschreiben. Die blaue Farbe der Cupri-Ionen ist wenig intensiv; ich halte es nicht für wahrscheinlich, dass sie in Mischung mit den gelbbraunen Lösungen der Cu-haltigen Anionen die dunkelgrüne Farbe hervorbringen können. Wenn man Lösungen von Kupferchlorid in Salzsäure und blaue Kupferchloridlösungen in Glaströgen mit verschiedenster Dicke der Schichten hinter einander ordnet, so verschwindet nie ein Stich in's Gelbe, von dem die concentrirten CuCl₂-Lösungen frei sind.

Die relative Menge des von der Kathode abgewanderten Kupfers nimmt ab mit abnehmender Concentration. Bei noch weiterer Verdünnung werden die Ueberführungszahlen für Kupfer positiv.

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 77 [1904].

²⁾ Die Lösung I enthielt 415.65 g CuCl₂ in 1000 g Lösung, während nach Reicher und Deventer (Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 561) 1000 g der gesättigten Lösung 430.6 g CuCl₂ enthalten.

IV.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt						
in g H ₂ O	g Cu	g Cl	in 1000 g H ₂ O			
			g CuCl ₂	Mole		
5.7903	1.2180	1.3613	445.45		3.3	

Es enthielten g H ₂ O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
12.3566	2.8800	3.0530	2.5994	2.9058	0.5317	0.1563

Es sind also zur Kathode gewandert: 0.2806 g Cu
0.1472 g Cl

Ueberführung von Cu: — 1.795.

Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen ist also die Ueberführung von Cl negativ. Nach der im Voltameter ausgeschiedenen Silbermenge ergibt sich als Ueberführung von Cl: — 0.842. Die Zahlen für Cu und Cl hätten zur Differenz die Einheit, wenn die Analyse ohne Fehler ausgeführt wäre. Das Verhältniss zwischen dem zur Kathode gewanderten Cu und Cl ist, atomistisch berechnet, 0.0044 : 0.0041, also annähernd 1 : 1. Danach enthält die Lösung wohl vorwiegend Kationen (CuCl)⁺ neben Cl-Ionen. Auch sie ist noch intensiv grün gefärbt, und ich halte für wahrscheinlich, dass auch die Ionen (CuCl)⁺ grün sind, denn eben nach dem Ueberführungsverhältniss kann die Menge blauer Cu- und gelber (CuCl₄)-Ionen nur gering sein und dürfte kaum in ihrer Mischung die Intensität der Färbung bewirken können.

Mit steigender Verdünnung werden beide Ueberführungen positiv und ergänzen sich zur Einheit. Allmählich tritt auch der Uebergang der Farbe in blau ein; selbstverständlich ohne scharfe Grenze. Ich versuchte, durch schrittweise Verdünnung ungefähr die Concentration festzustellen, bei der die Farbenänderung bemerkbar wird, indem ich von der Lösung I ausging und 30 ccm immer mit 5 ccm verdünnte und wieder auf 30 ccm abliess. Die Lösung enthielt 711.3 g in 1000 g H₂O; nach der Tabelle von Favre und Valson¹⁾, auf das Volumen umgerechnet, sind das 611.0 g in 1000 ccm. Die Farbe der Lösung war:

¹⁾ Dammer's Handbuch II 2, S. 666.

bei einem Gehalt von 611.0 g in 1000 ccm	dunkelgrün, fast undurchsichtig
» » » » 329.8 g » 1000 »	grün mit einem ersten Stich in's blaue.
» » » » 207.7 g » 1000 »	meergrün.
» » » » 130.8 g » 1000 »	blau

Die Beobachtung wurde bei 18° gemacht; gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit gemessen, wobei das von Cantor¹⁾ beschriebene Widerstandsgefäß zur Verwendung kam. Besondere Aufschlüsse ergaben sich dadurch nicht. Der Gang der spezifischen Leitfähigkeit weist die charakteristische Umkehr auf, die in den concentrirten Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Zink-Chlorid u. s. w.²⁾ zu beobachten ist.

g CuCl ₂ in 1000 ccm	448.9	384.8	329.8	282.7	242.3	207.7	178.0	152.6	130.8
10 ⁴ k	768	826	870	890	890	870	844	799	753

Es ist wohl Zufall, dass die Umkehr gerade bei der Verdünnung liegt, bei der der erste Stich in's blaue auftritt. Die molekulare Leitfähigkeit weist nichts Besonderes auf.

Bei Vergleichung der verschieden concentrirten Lösungen muss die Temperatur constant sein. Seit langem ist bekannt, dass die Farbe der Kupferchloridlösungen wesentlich durch die Temperatur beeinflusst wird; insbesondere werden die bei gewöhnlicher Temperatur blauen Lösungen beim Erwärmen grün, grüne beim Abkühlen blau. Den Ursachen dieser Aenderung ist H. Ley³⁾ nachgegangen, indem er die Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen zwischen 18° und 80° maass. Dabei ergab sich, dass zwar die äquivalente Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ansteigt, aber bei weitem nicht in dem Maasse, wie es zu erwarten wäre, wenn die Temperaturerhöhung in normaler Weise neben der verminderten Ionenreibung auch eine vermehrte elektrolytische Dissociation bewirkte. Man kann also von einer mit der Temperaturerhöhung verminderten Leitfähigkeit reden und daraus schliessen, dass beim Erwärmen Ionen aus der Lösung durch Bildung weniger dissociirter Stoffe verschwinden. Nach den obigen Ueberführungsversuchen kommt wohl in erster Linie die Bildung der Kationen (CuCl)⁺ in Frage, weiterhin neben der Bildung von undissociirtem CuCl₂ die von complexen Anionen.

Es wäre interessant gewesen, gleichzeitig mit der Leitfähigkeit und Farbenänderung die Aenderung der Ueberführungen bei steigender Temperatur zu beobachten. Der Ausführung stellten sich aber bei Benutzung von Lösungen, wie sie Ley verwendete, wegen der

¹⁾ Zeitschr. für Elektr. IX, S. 922.

²⁾ Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, S. 145.

³⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 77.

nöthigen hohen Temperaturen experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Ley hat aber schon festgestellt, dass die Aenderung von blau in grün bei um so tieferer Temperatur eintritt, je concentrirter die Lösung ist. Ich habe daher einen Versuch mit einer Lösung angestellt, die schon bei gewöhnlicher Temperatur grün war, aber erst unter 0° anfang, blau zu werden. Mit dieser wurden zwei Ueberführungsversuche durchgeführt, der eine bei - 1°, der andere bei + 18°. Damit der schon oben verwendete Apparat gebraucht werden konnte, wurde zuerst ein günstiger kalter Tag (1. III. 04) benützt und der Versuch in einer direct mit dem Freien in Verbindung stehenden Experimentierhalle vorgenommen. Die Temperatur war innerhalb 8 Stunden constant - 1.6 bis - 1.1°. Beim zweiten Versuch stand der Apparat mit dem Thermometer bei Zimmertemperatur in einem Kasten; die Temperatur schwankte in 7 Stunden zwischen 18.2° und 17.7°.

V.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthält

in g H ₂ O	g Cu	g Cl	in 1000 g H ₂ O	
			g CuCl ₂	Mole
2.7594	0.4658	0.5206	357.5	2.66

Nr.	Temperatur	Es enthielten g H ₂ O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltmeter		
			g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entsprechend Cu Cl	
a	- 1.35	11.7032	2.0020	2.1026	1.9755	2.2080	0.3928	0.1154	0.1290
b	+ 17.95	12.0435	2.0400	2.1125	2.0330	2.2724	0.4672	0.1373	0.1535

Es sind danach gewandert:

bei a.	zur Kathode	0.0265 g Cu
	von der Kathode	0.1054 g Cl
	Ueberführungen: Cu	0.229
		Cl 0.817
		1.046 statt 1.000.
bei b.	zur Kathode	0.0070 g Cu
	von der Kathode	0.1599 g Cl
	Ueberführungen: Cu	- 0.051
		Cl 1.042
		0.991 statt 1.000.

Während bei tiefer Temperatur die Salzlösung normale Wanderverhältnisse zeigt, wirkt Erhöhung der Temperatur wie Concentrirung. Zunächst bilden sich offenbar, wie aus Versuch IV hervor-

geht, neben undissociirtem CuCl_2 hauptsächlich (CuCl) -Kationen. Schon hierbei tritt, wie oben gezeigt wurde, Grünfärbung der blauen Lösung ein. Bei der verhältnissmässig hohen Concentration der verwendeten Lösung entstehen innerhalb des festgelegten Temperaturintervalls sogar kupferhaltige Anionen. Diese Messungen sollen noch vervollständigt werden, sobald die höheren Spannungen der eben im Bau befindlichen elektrischen Anlage des hiesigen Instituts gestatten, die einzelnen Versuche in kürzerer Zeit durchzuführen, um damit verschiedene Temperaturen lange genug constant zu halten.

Jedenfalls kann aus den angeführten Zahlen schon constatirt werden,

dass in den Kupferchloridlösungen durch Erhöhung der Temperatur ebenso wie durch Vermehrung der Concentration — und zwar ist das Wesentliche die vermehrte Anionenconcentration — Salzsäurereste ihren Charakter als Ionen verlieren, indem sie mit den Metallatomen in Bindung treten, und dass es dieser Vorgang ist, der von der charakteristischen Farbenänderung begleitet wird.

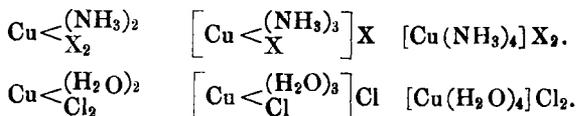
Dasselbe konnte im Abschnitt 2 bei den Kupferammoniakverbindungen festgestellt werden. Bei diesen stand aber die Aenderung gleichzeitig im Zusammenhang mit dem Austritt der complexbildenden Ammoniakmoleküle.

Ich schliesse daher, dass auch die Kupferkationen Complexe mit Wassermolekülen sind; der Analogie nach vielleicht $[\text{Cu} < \overset{\text{Cl}}{(\text{H}_2\text{O})_3}]^+$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}$. Diese Complexe unterliegen den allgemeinen Dissociationsgesetzen: mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht



im Sinne des unteren Pfeils.

Dadurch findet der ungewöhnliche Temperatureinfluss auf die Kupferchloridlösung seine Erklärung, besonders die Zunahme der übergeführten Kupfermenge bei niedriger Temperatur und die Abnahme der Leitfähigkeit beim Erhitzen. Auch darin darf vielleicht mehr als formale Zufälligkeit gesehen werden, dass das feste Salz die Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat; erwägt man noch, dass dieses Salz durch Salzsäure aus den wässrigen Lösungen gefällt wird, ehe CuCl_2 als Bestandtheil complexer Anionen in Lösung geht, so ist die Analogie mit den Ammoniakverbindungen vollständig:



Noch eine Erscheinung steht meines Erachtens in Einklang mit der Auffassung einer primären Complexbildung bei der Auflösung von Kupferchlorid in Wasser und erweitert die Analogie mit den Ammoniakverbindungen. Die Bildung der complexen $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Ionen erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Bekanntlich löst sich auch krystallisirtes $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in viel Wasser unter Wärmeabgabe¹⁾. Der scheinbare Widerspruch dieser Thatsache mit den Forderungen der Thermodynamik, der darin besteht, dass die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur zunimmt, wurde schon von Le Chatelier mit dem Hinweis erledigt, dass die theoretische Lösungswärme die Lösungswärme des Salzes in seiner eigenen gesättigten Lösung vorstellt und sich von der Lösungswärme in viel Wasser sogar um das Vorzeichen unterscheiden kann. Reicher und Deventer²⁾ haben quantitativ nachgewiesen, dass die Lösungswärme des krystallisirten Kupferchlorids in der gesättigten Lösung thatsächlich negativ ist. Sie stellten aber bei dieser Gelegenheit auch die merkwürdige Thatsache fest, dass die Lösungswärme allmählich kleiner wird, wenn die Concentration der Lösungen, in denen das Salz sich löst, zunimmt. Man kann das damit erklären, dass auch die Bildung der complexen $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Ionen unter Wärmeentwicklung erfolgt; je weniger sich deren in der Lösung bilden können, desto geringer wird die entwickelte Wärme und desto mehr kommt die theoretische Lösungswärme zur Geltung.

4. Nichtwässrige Lösungen.

Bei der Frage nach den verschiedenen, färbenden Bestandtheilen einer wässrigen Kupferchloridlösung ist die Farbe des undissociirten Moleküls nicht erörtert worden. Es dürfte schwer sein, darüber bestimmte Auskunft zu erhalten. Ich halte für wahrscheinlich, dass die himmelblaue Farbe des festen wasserhaltigen Salzes die des undissociirten Moleküls und also der des Cupriions gleich oder ähnlich ist. Meiner Ansicht nach ist eben in diesem Falle die Formel des krystallisirten Hydrats auch die des undissociirten Salzes in der Lösung. Bestärkt werde ich darin durch die Farbe der Lösung von CuCl_2 in Pyridin. Diese ist der einer wässrigen Lösung durchaus gleich. Wie Ley³⁾ gezeigt hat, leitet eine solche Lösung so gut wie nicht; auch das Molekulargewicht ergibt sich nach Werner⁴⁾ darin normal. Die Lösung enthält also undissociirte Moleküle. Die Letzteren dürften wohl complexe Verbindungen mit Pyridinmolekülen sein, wie auch Ley meint; es handelt sich aber dann

¹⁾ Thomsen, Thermochem. Unters. 3, 202.

²⁾ Zeitschr. phys. Chem. 5, 559.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 20.

jedenfalls nicht um Complexe von höherem Typus, sondern um das auch in festem Zustand bekannte Salz $\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ \text{Pyr}_2 \end{array} \right\rangle$, das vollkommen dem Hydrat $\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{H}_2\text{O})_2 \end{array} \right\rangle$ entsprechen würde.

Die beabsichtigte Untersuchung von Lösungen in anderen nicht dissociirenden Lösungsmitteln wird vielleicht weiteren Aufschluss darüber geben können. Auch soll die begonnene Untersuchung von Lösungen in ionisirenden organischen Solventien und Mischungen von Lösungsmitteln noch fortgesetzt werden. Hier will ich nur noch ganz kurz Mittheilung machen über die Ursache der Farbenänderung von CuCl_2 -Aceton-Lösungen. Eine solche Lösung ist frisch bereitet dunkelolivgrün und wird nach längerem Stehen gelbbraun bis braun. Ich arbeitete zuerst mit einer Lösung von wasserfreiem CuCl_2 in Aceton, in der Hoffnung, durch Zusatz von Wasser die den Kupferammoniak-Complexen analogen Kupferwassercomplexe nachweisen zu können; als Mittel sollte die Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit dienen. Es lässt sich allerdings ein geringer Rückgang der Leitfähigkeit bei Zusatz von Wasser verfolgen; ich constatirte aber dabei die, wie ich nachträglich sah, auch von Ley beobachtete Erscheinung, dass die Leitfähigkeit von CuCl_2 in Aceton mit der Zeit zunimmt. Die Aenderung, die in der Lösung vorgeht, erkennt man sofort, wenn sie einige Zeit auf 40° (am Rückflusskühler) erwärmt wird: die dunkelolivgrüne Farbe geht in braun über, und gleichzeitig scheidet sich Kupferchlorür, bisweilen in schönen Krystallen, als Kruste auf der Gefässwand ab. Die braune Farbe ist die einer complexen Cuprocuprerverbindung, die auch in wässrigen CuCl_2 -Lösungen bei der Reduction oder Elektrolyse an der Kathode oder bei Oxydation salzsaurer CuCl -Lösungen entsteht. Die gleiche Aenderung erfährt die Lösung sehr viel langsamer beim Stehen; doch schied auch eine solche nach mehreren Wochen CuCl ab. Offenbar erleidet CuCl_2 in der Lösung denselben Zerfall, der bei CuJ_2 schon in der wässrigen Lösung eintritt:



Der Zerfall ist zunächst minimal; er wächst dadurch, dass Chlor aus dem Gleichgewichtsvorgang immer entfernt wird, indem es mit Aceton unter Bildung chlorirter Acetone reagirt. Die gleichzeitig auftretende Salzsäure bewirkt die Zunahme der Leitfähigkeit.

Zum Vergleich wurde eine frisch bereitete Lösung von wasserfreiem CuCl_2 in Aceton möglichst rasch bei verschiedenen Verdünnungen gemessen. Das Kupferchlorid war bereitet durch Erwärmen des kryst. Salzes auf 100° während 6—8 Stunden bis zur Gewichtconstanz.

2.7658 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Abnahme: 0.5858 g.

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 21.18. Gef. H_2O 21.27.

1.1084 g gelöst in 100 ccm Aceton.

$t = 18^\circ$.

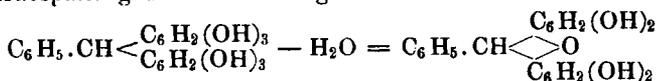
v	12.09	24.18	48.36	96.72	193.44	386.88.
μ	11.4	12.65	13.36	14.27	15.49	17.06.

Durch verschiedene Messungen konnte wenigstens qualitativ festgestellt werden, dass man es mit einem Dissociationsvorgang zu thun hat. Es geht das daraus hervor, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Leitfähigkeit um so rascher zunimmt, je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist. Vielleicht kann in manchen Fällen die CuCl_2 -Acetonlösung als Chlorierungsmittel zweckmässig verwendet werden, wobei die Beobachtung der Schnelligkeit in der Zunahme der Leitfähigkeit helfen kann, die günstigsten Einwirkungsbedingungen zu ermitteln.

180. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Ueber die Condensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Nachdem der Eine von uns¹⁾ die Fluoresceine, Eosine, das Malachitgrün und das Rosamin durch Einfügung zweier orthoständiger Hydroxyle in oxydische Beizen färbende Farbstoffe umgewandelt hat, schien es uns erwünscht, zum Abschluss dieser ganzen Arbeitsserie noch ein Beispiel aus der Xanthengruppe zu gewinnen. Wir glaubten, zu diesem Ziel in einfachster Weise gelangen zu können, wenn wir versuchten, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. eines der drei Trioxybenzole zum Hexaoxytriphenylmethan zu condensiren, dann durch Wasserabspaltung den Xanthenring schlössen:



und schliesslich durch Oxydation zum Farbstoff übergangen. Allerdings war uns aus der Literatur nicht unbekannt, dass hinsichtlich der ersten Phase Baeyer²⁾ und Michael³⁾ allgemein, und speciell

¹⁾ Diese Berichte 34, 2229 [1901]; 35, 2301 [1902]; 36, 2913 [1903].

²⁾ Diese Berichte 5, 25, 280, 1094 [1872].

³⁾ Michael und Ryder, Americ. Journ. 5, 338; diese Berichte 17, Ref. 20 [1884]; diese Berichte 19, 1388 [1886] u. A.