



Für die Ausführung obiger Versuche statue ich meinem damaligen Privatassistenten Hrn. Dr. F. Hilscher meinen besten Dank ab.

315. A. Hantzsch und P. W. Robertson: Über die Kupferkomplexe in wäßrigem Ammoniak.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

In einem der letzten Hefte dieser Berichte hat Hr. H. M. Dawson¹⁾ einige Bemerkungen über unsere optische und seine Verteilungsmethode, sowie über die Beweiskraft der aus beiden gezogenen Schlüsse gemacht. Hr. Dawson wendet sich zunächst gegen unseren Satz, daß »die Verteilungsmethode in Bezug auf Einfachheit und Sicherheit dem optischen Verfahren weit nachsteht.« Tatsächlich ist, wie wir jetzt zeigen müssen, unsere optische Methode wenigstens für den hier allein diskutierten Fall der ammoniakalischen Kupferlösungen wirklich erheblich genauer und verlässlicher. Wir benutzen als Beweis hierfür die folgende Tabelle; diese enthält in der dritten Spalte unter (a) und (b) die von Dawson gefundenen und korrigierten Werte für die mit einem Atom Kupfer verbundenen Ammoniakmoleküle²⁾, sowie in der letzten Spalte die neuerdings von uns bei gleichen Konzentrationen bestimmten Werte der Molekularextinktionen. Bemerket sei auch, daß der Grenzwert der Molekularextinktion (im Mittel 37.5) tatsächlich dem Kupfertetrammin, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$, zukommt, weil in konzentrierten Lösungen derselbe Wert bereits erreicht wird, wenn auf ein Atom Kupfer etwas mehr als 4 Moleküle (ca. 4.1 Mol.) Ammoniak vorhanden sind.

Molar-Konzentration des Kupfers	Mol. NH_3 auf 1 Atom Cu	Mol. NH_3 von 1 Atom Cu gebunden		Mol.-Extinktion ($\lambda = 546$)
		(a)	(b)	
0.0125	16	3.46	3.52	36.0
	24	3.46	3.56	37.0
	32	—	—	37.2
0.05	12	3.70	3.86	37.6
	17	3.61	3.88	38.0

¹⁾ Diese Berichte 42, 720 [1909].

²⁾ Nach Dawson sollen die richtigen Werte etwa zwischen (a) und (b) liegen.

Nach unseren Messungen liegen also die Molekularextinktionen nur beim geringsten Ammoniak-Überschuß und bei der größeren Verdünnung etwas unter dem Wert des Kupfertetrammins; die übrigen Werte sind innerhalb der Versuchsfehler fast identisch; diese Lösungen enthalten also fast das gesamte Kupfer als $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$. Dawsons Methode ergibt hier bei der geringeren Konzentration im Mittel nur 3,5 statt 4 Moleküle Ammoniak (was also auf einen Komplex $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_7$ deuten könnte), und läßt außerdem nicht das nach dem Massenwirkungsgesetz zu fordernde Wachstum dieses Wertes bei steigender Ammoniak-Menge erkennen, das unbedingt auftreten müßte, wenn bei gleicher Kupferkonzentration die Menge des Ammoniaks von 16 auf 24 Moleküle, also um 50 % steigt. Überhaupt ist die Zahl 4 für die an Kupfer gebundenen H_3N -Moleküle auch bei größerer Konzentration und größerem Ammoniak-Überschuß bisher durch die Verteilungsmethode niemals, wohl aber durch unsere optische Methode erreicht worden. Wir durften also mit Recht sagen, daß die Verteilungsmethode nicht das einfachere und verlässlichere Verfahren darstellt, sondern unsere Methode hier entschieden den Vorzug verdient.

Zweitens ist nach Dawson »die Beständigkeit des Kupferammoniakkomplexes in Lösung nicht annähernd so groß, wie Hantzsch und Robertson glauben«. Beständigkeit ist ein relativer Begriff. Wenn Dawson nachweist, daß in verdünnten ammoniakarmen Lösungen sehr erhebliche Mengen von Kupfer nicht als Tetrammin vorhanden sind, so ist diese Tatsache gar nicht neu, sondern schon in unseren, auch von Dawson zitierten optischen Versuchen enthalten, wonach der Grenzwert der Molekularextinktionen bei steigender Verdünnung erst durch erheblichen Ammoniak-Überschuß erreicht wird. Unsere Angabe von der relativ großen Beständigkeit des Kupfertetrammins bezog sich also gar nicht auf diese von Dawson näher präzisierten Bedingungen, sondern vor allem auf die stark alkalischen Lösungen, die nach den optischen Messungen, selbst beim größten Alkali-Überschuß, ebenfalls den Komplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ und die undissoziierte Base $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ enthalten, während nach der früheren, erst später korrigierten Annahme Dawsons die freie Base Kupferdiamminhydrat sein, also den Komplex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ enthalten sollte. Wenn daher nach Dawson (l. c. S. 725) »die von Hantzsch und Robertson aus ihren optischen Messungen abgeleiteten Schlußfolgerungen nicht angenommen werden können«, so vermischen wir jeden Beweis für diese Behauptung; und wenn hinzugefügt wurde, »es ist keine einzige Tatsache vorgebracht worden, die beweisen könnte, daß die Ergebnisse unserer Verteilungsmethode unzuverlässig sind«, so haben wir dies erstens in derartiger Fassung überhaupt nicht be-

hauptet, obgleich uns die frühere irrige Angabe Dawsons von der Existenz von Kupferdiammin hierzu wohl berechtigt haben könnte; wir haben aber zweitens doch nach obigem erweisen müssen, daß die Ergebnisse der Verteilungsmethode über die Natur der ammoniakalischen Kupferlösungen wirklich unzuverlässiger sind, als die unserer optischen Methode.

Dennoch sei natürlich gern zugegeben, daß jede der beiden Methoden, also auch die von Dawson, unter gewissen Bedingungen gegenüber der anderen Vorzüge darbietet, so daß sie sich in willkommener Weise ergänzen können.

316. A. Hantzsch: Schlußwort zu den Theorien des Hrn. J. C. Cain.

(Eingegangen am 14. Mai 1909.)

Zu der letzten Entgegnung des Hrn. Cain¹⁾ auf meine Kritik seiner Theorien der Diazonium- und Ammoniumsalze nehme ich aus folgenden Gründen nur noch einmal ganz kurz das Wort.

Erstens übergeht Hr. Cain den wichtigsten Einwurf, daß seine Diazotheorie, die vor allem die Nichtexistenz aliphatischer Diazoniumsalze erklären soll, nicht einmal die Nichtexistenz aliphatischer Azoverbindungen erklären kann. Zweitens werden andere Einwände von ihm nur durch Verschiebung der Streitfrage scheinbar widerlegt; so z. B. der, daß die spontane Zersetzung der Methyl Diazoniumsalze schon durch die gesteigerte Zersetzlichkeit der trimethylierten Benzoldiazoniumsalze vorbereitet wird und daher gar nicht, wie nach Cains Theorie, ganz isoliert dasteht. Denn wenn Hr. Cain demgegenüber auf die bekannten Unterschiede zwischen α - und β -Tetrahydronaphthylamin bei der Diazotierung hinweist, so steht diese Erscheinung mit der obigen weder in direktem Zusammenhang, noch in Widerspruch; sie soll aber dennoch nach Hrn. Cain den obigen Einwand als »nicht stichhaltig« erweisen.

Ferner sind mir die neuen Entwicklungen des Hrn. Cain, durch die er seine Theorien verteidigen und ihren zahlreichen Widersprüchen ausweichen will, größtenteils nicht mehr verständlich. So z. B. die nach ihm bestehende Analogie zwischen Diazoniumsalzen und Chinonchlorimiden, sowie zwischen Diazoniumperbromiden und Chinonbromiden, obgleich sich die Sechsringe in Diazokörpern und in Chinonderivaten ganz verschieden verhalten; ebenso seine Behauptung,

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1208 [1909].