

## 420. H. Ley. Über Restaffinität bei inneren Komplexsalzen. Über innere Komplexsalze. XIII.

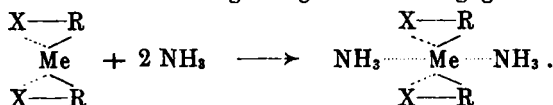
[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1914.)

Die Beobachtung, daß viele innere Komplexsalze bei äußerst geringer elektrolytischer Dissoziation und häufig kleiner Löslichkeit nur geringe Tendenz zu Additionsreaktionen (Ammoniak usw.) bekunden, weist darauf hin, daß die Affinität der in ihnen enthaltenen Metallatome bereits intramolekular in hohem Grade abgesättigt ist. Dagegen sprechen andre Beobachtungen dafür, daß Verbindungen, die ihrer Farbe nach als typische innere Komplexsalze angesprochen werden müssen (wie Glycin-nickel u. a.), merkliche Beträge von Restaffinität besitzen, daß somit Übergänge zwischen eigentlichen Salzen und typischen inneren Komplexsalzen existieren müssen. Um nun angenäherte, zahlenmäßige Belege zu gewinnen, wie weit eine Restaffinität bei inneren Komplexsalzen noch besteht, wurden verschiedene Vertreter dieser Verbindungsklasse auf ihr Vermögen, Ammoniak zu addieren, untersucht, wobei auch gelegentlich andre Metallverbindungen in gleicher Richtung studiert wurden. Schließlich sind Versuche zu erwähnen, die Ammoniak-Tensionen über den festen Ammoniakaten der inneren Komplexsalze zu messen.

### I.

Die Addition von Ammoniak an ein festes, inneres Komplexsalz, z. B.  $\text{Me}(\text{RX})_2$ , verläuft in vielen Fällen wahrscheinlich so, daß in erster Phase eine koordinativ gesättigte Verbindung gebildet wird:



In zweiter Phase werden dann die Bindungen  $\text{Me} \cdots \text{X}$  gelöst und durch  $\text{Me} \cdots \text{NH}_3$  ersetzt, wodurch ein gewöhnliches Komplexsalz:



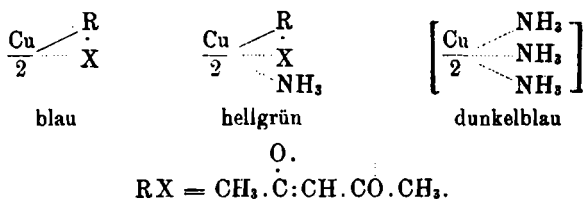
entsteht<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Es ist unter Umständen auch eine primäre Reaktion:



anzunehmen; eine Entscheidung dürfte bisweilen auf optischem Wege zu erbringen sein, worauf in einer demnächst erscheinenden Arbeit hingewiesen werden soll.

Die stufenweise Addition läßt sich bisweilen durch die Farbänderung verfolgen: so addiert das blaue Cuprisalz des Acetylacetons — in welchem ein inneres Komplexsalz vorliegt — bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Ammoniak, wobei die Farbe in Hellgrün übergeht. Bei niederer Temperatur werden hingegen 5 oder 6 Moleküle aufgenommen unter Bildung eines dunkelblauen Ammoniakats:



Ähnliches wurde beim Cupri-benzoyl-aceton, Kupfer-acetessigester und beim Glycin-kupfer beobachtet.

Hinsichtlich der Fähigkeit zur Addition von Ammoniak treffen wir bei den inneren Komplexsalzen die denkbar größten Unterschiede an. Einige von ihnen, wie die Cuprisalze der Piperido-essigsäure (und der Cinchoninsäure), addieren 4—6 Mole Ammoniak und verhalten sich dadurch ganz ähnlich wie normale Salze.

Berücksichtigt man nun weiter, daß Glycin-kupfer bei gewöhnlicher Temperatur 2 Moleküle Ammoniak, das analog gebaute piperido-essigsäure Kupfer 5 Moleküle addiert, so wird diese Verschiedenheit wohl nur unter der Annahme verständlich, daß die Bindung zwischen Metall und der stickstoffhaltigen Gruppe schwächer ist als im Falle des Glycin-kupfers. Damit steht auch die Tatsache in Beziehung, daß piperido-essigsäures Kupfer in wäßriger Lösung zu hydrolytischer Spaltung neigt.

Bei allen diesen inneren Komplexsalzen sind somit noch mehr oder weniger große Beträge von Restaffinität disponibel; anders verhalten sich gewisse innere Komplexsalze, bei denen es unter keinen Umständen gelungen ist, eine Addition von Ammoniak zu erzwingen; hierher gehören zunächst die durch ihre abnorme rote bis braunrote Farbe ausgezeichneten Cuprisalze der Oxy-amidine und verwandten Verbindungen<sup>1)</sup>, die insofern formell mit den Salzen der  $\alpha$ -Aminosäuren vergleichbar sind, als die zwei Hauptvalenzen des Metalls durch Bindung an sauerstoffhaltige Reste und zwei Nebenvalenzen durch stickstoffhaltige Gruppen abgesättigt sind. Diese auf-

<sup>1)</sup> s. die vorbergehenden Mitteilungen.

fälligen Unterschiede werden nur verständlich, wenn man neben der Zahl auch noch die Stärke der Bindungen in Betracht zieht.

Aus der Tatsache, daß beim Oxy-amidin-kupfer das Metall durch zwei Haupt- und zwei Nebenvalenzen, beim (ebenfalls gesättigten) Glycin-kupfer-Ammoniakat durch eine größere Zahl von Nebenvalenzen in Anspruch genommen ist, muß wohl der Schluß gezogen werden, daß es sich im ersten Falle um wesentlich stärkere Haupt- und Nebenvalenzen handelt. Die bei den Organometall-Verbindungen gemachten Beobachtungen lassen sich durch folgende Annahme von einheitlichen Gesichtspunkten erklären: die Stärke der Bindung durch Hauptvalenzen  $S_H$  und die Stärke der Bindung durch Nebenvalenzen  $S_N$  ist in Summa für ein Metallatom konstant<sup>1)</sup>, was natürlich bedeutet, daß zwischen Haupt- und Nebenvalenzen kein eigentlicher Unterschied besteht, worauf von Werner wiederholt hingewiesen wurde. Sind  $S_H$  und  $S_N$  von derartiger Größe, daß die Summe ungefähr dem konstanten Maximalwert entspricht, so wird das Salz (wie im Falle des Oxy-amidin-kupfers, der Kobaltisalze der Aminosäuren und anderer innerer Komplexsalze) keine weitere Valenzäußerung zeigen und sich wie eine gesättigte Verbindung verhalten. Ist die Nebenvalenzbindung schwächer, so hat das Salz Tendenz zur Addition (Glycin-kupfer, Kupfer-piperido-acetat u. a.). Ein extremer Fall ist der, daß die Bindung durch Hauptvalenzen einen so großen Wert erreicht, daß annähernd der gesamte Valenzbetrag dadurch verbraucht wird. Dieser Fall dürfte im Quecksilber-diphenyl und ähnlichen Verbindungen realisiert sein<sup>2)</sup>, das sich als völlig gesättigte Verbindung verhält, anscheinend unter keinen Umständen Ammoniak addiert und sich in diesem Punkte nicht von typischen inneren Komplexsalzen unterscheidet<sup>3)</sup>.

Somit dürften sich die »gesättigten« inneren Komplexsalze zwischen folgenden beiden Extremen einordnen lassen:

<sup>1)</sup> In Ermangelung einer schärferen Definition der Stärke der Bindung möge die obige Fassung gestattet sein. Wesentlich klarer als durch Valenz- und Nebenvalenzstriche lassen sich die Verhältnisse darstellen, wenn man die Valenzbetätigung etwa elektroatomistisch durch Kraftlinien zur Anschauung bringt und die Zahl und Lagerung der Kraftlinien berücksichtigt (Stark, Kauffmann).

<sup>2)</sup> Vergl. Werner und Pfeiffer, Z. a. Ch. 17, 86.

<sup>3)</sup> Unter ähnlichen Umständen muß die Entscheidung darüber, ob eine Verbindung zur Klasse der inneren Komplexsalze gehört, häufig auf Schwierigkeiten stoßen, besonders dann, wenn der Vergleich mit den gewöhnlichen Komplexsalzen nicht möglich ist. Wie demnächst mitgeteilt werden soll, ist es dann möglich, mit Hilfe optischer Methoden die Entscheidung zu treffen.

a) den hauptvalenz-gesättigten Verbindungen (gewissen Organometallen),

b) den nebenvalenz-gesättigten Verbindungen (z. B. den Komplexen  $[Me_6NH_2]X_n$ , bei denen der überwiegende Teil der Affinität des Metalls durch Nebenvalenzen befriedigt ist).

In der Regel werden je nach der Bindung des Metalls durch die Haupt- und Nebenvalenzen am Metallatom des inneren Komplexsalzes noch gewisse Valenzbeträge disponibel sein. Zu den Komplexsalzen, die auch bei niedriger Temperatur keine Affinität gegen Ammoniak verraten, gehören nach Versuchen des Hrn. Dr. H. Winkler<sup>1)</sup>, der auch die nachstehenden Versuche ausführte, außer den vorhin genannten die Kupfer- und Nickelsalze der Vertreter der »Biguanid-Klasse«<sup>2)</sup>, das gelbe Imino-dibenzamid-nickel, das blaßviolette Kupfersalz des Guanyl-harnstoffs, das rote Allylbiguanid-kupfer und das rosenrote Biguanid-kupfer. Ferner erwiesen sich als äußerst »gesättigt« die Kobaltisalze der Isonitrosoketone (Isonitroso-aceton, Isonitroso-acetophenon, Isonitrosodibenzoylmethan u. a.); auch bei den Kobaltisalzen der Aminosäuren war keine Tendenz zur Ammoniak-Addition zu konstatieren.

Die Additionsversuche wurden in dem früher beschriebenen Apparat<sup>3)</sup> ausgeführt, der neuerdings dadurch verbessert wurde, daß statt des einfachen Hahnes zwischen Meßrohr und Kölbchen ein Dreiweghahn angebracht wurde; dieser ermöglicht, Ammoniak nachzufüllen, sobald der Meniscus des Quecksilbers den Nullpunkt der Eudiometerskala erreicht hat. Die Versuche wurden mit völlig entwässerten Salzen vorgenommen. Werden von a Gramm des Salzes vom Mol.-Gew. m v ccm Ammoniak (reduziert auf 0° und 76 cm Druck) aufgenommen, so ist die Zahl der addierten Ammoniakmoleküle:

$$n = \frac{v \cdot m}{a \cdot 22400}$$

1. Piperido-essigsäures Kupfer. Das blaue, aus Alkohol umkristallisierte Tetrahydrat geht nach mehrtägigem Stehen über Phosphorpentoxyd in veilchenblaues, wasserfreies Salz über, das bei gewöhnlicher Temperatur fünf Moleküle Ammoniak addiert.

0.0435 g  $(C_5H_{10}N.CH_2.CO_2)_2Cu$ : 15.3 ccm  $NH_3$  (16°, 743 mm),  $n = 5.05$ .

0.0869 g  $(C_5H_{10}N.CH_2.CO_2)_2Cu$ : 31.7 ccm  $NH_3$  (16°, 732 mm),  $n = 5.15$ .

Cupri-acetylaceton. Das Salz wurde nach Claisens<sup>4)</sup> Vorschrift dargestellt und aus Chloroform und Alkohol in langen

<sup>1)</sup> Vergl. Dissertation, Leipzig 1910.    <sup>2)</sup> B. 46, 4040 [1914].

<sup>3)</sup> Z. El. Ch. 1905, 585.

<sup>4)</sup> B. 22, 1010 [1889]; A. 277, 170 [1893].

Prismen erhalten, bei denen zuweilen schon mit bloßem Auge Pleochroismus (violett-blaugrün) erkennbar ist. Das hellblaue Pulver geht bei Zimmertemperatur in das hellgrüne Ammoniakat  $\text{CuX}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  über:

0.1307 g  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$ : 24.5 ccm  $\text{NH}_3$  ( $18^\circ$ , 756 mm),  $n = 2.04$ . —  
0.1307 g  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$ : 25.4 ccm  $\text{NH}_3$  ( $16^\circ$ , 759 mm),  $n = 2.14^1$ ).

Die Dissoziationsspannung dieses Ammoniakats ist sehr beträchtlich und wesentlich größer als die der analogen Kobalt- und Nickelsalze. Bei  $-20^\circ$  entsteht ein dunkelblaues, ammoniakreicheres Salz:

0.0654 g  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$ : 31.1 ccm  $\text{NH}_3$  ( $16^\circ$ , 744 mm),  $n = 5.2$ .

Nickel- und Kobalto-acetylaceton nehmen im trocknen Zustande zwei Moleküle Ammoniak auf; die Ammoniakate sind schon früher auf andrem Wege erhalten <sup>2)</sup>.

Das grüne Kobalti-acetylaceton addiert anscheinend unter keinen Umständen Ammoniak.

Cupri-benzoylaceton nimmt bei Zimmertemperatur zwei Moleküle Ammoniak auf, wobei die blaugrüne Farbe in Grüngelb umschlägt:

0.1926 g  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2$ : 25.6 ccm  $\text{NH}_3$  ( $16^\circ$ , 760 mm),  $n = 2.16$ . —  
0.0964 g  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2$ : 12.1 ccm N ( $18^\circ$ , 756 mm),  $n = 2.02$ .

Auch dieses Ammoniakat zeigte bei gewöhnlicher Temperatur einen hohen Ammoniakdruck und geht schon bei  $-5^\circ$ , rascher bei  $-20^\circ$  in eine blaue, ammoniakreichere Verbindung, wahrscheinlich ein Hexamminsalz, über:

0.1928 g  $(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Cu}$ : ( $-20^\circ$ ) 73.1 ccm  $\text{NH}_3$  ( $0^\circ$ , 760 mm), ( $n = 6.5^4$ ).

Cupri-acetessigester verhält sich in Bezug auf das Additionsvermögen wie die Diketonate, bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Salz  $\text{CuX}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , ohne daß die grüne Farbe wesentlich geändert wird; bei  $-30^\circ$  erfolgt Bildung eines tiefblauen Komplexsalzes.

0.1508 g  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$ : 25 ccm  $\text{NH}_3$  ( $19^\circ$ , 750 mm),  $n = 2.2^3$ ).

Cinchoninsaures Kupfer. Das von Weidel <sup>4)</sup> dargestellte veilchenblaue Salz nimmt nach unseren Versuchen 6 Ammoniakmoleküle auf, das Ammoniakat ist blau.

0.1019 g  $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$ : 36.4 ccm  $\text{NH}_3$  ( $19^\circ$ , 741 mm),  $n = 5.92$ .

<sup>1)</sup> Nach einer vorläufigen Messung (vergl. Dissertat. von H. Winkler, Leipzig 1910) ergab sich der Ammoniakdruck bei  $25^\circ$  zu 293 mm, doch bedarf die Messung einer Kontrolle.

<sup>2)</sup> W. Biltz und Clinch, Z. a. Ch. **37**, 223 [1904].

<sup>3)</sup> Der zu hohe Wert erklärt sich wohl teils durch Versuchsfehler, teils dürfte das Ammoniakat auch Ammoniak adsorbiert enthalten; vergl. hierzu die Beobachtungen von F. Ephraim. Ph. Ch. **81**, 513.

<sup>4)</sup> A. **173**, 88.

## II.

Die Stärke der Nebenvalenz-Bindung, mit der Ammoniak oder ein Amin von einem normalen Metallsalz bei gegebener Temperatur gebunden wird, kann zahlenmäßig durch Messung des Partialdruckes über dem Komplexsalz, z. B.  $\text{MeR}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , festgestellt werden<sup>1)</sup>. Je größer die Ammoniak-Tension über dem festen Komplexsalz, desto kleiner ist *ceteris paribus* die Stärke der Bindung durch die Nebenvalenz. Führen wir nun in das Anion R eine Aminogruppe ein, die mit dem Metall ebenfalls im Affinitätsaustausche steht, so sollte man erwarten, daß der Partialdruck über dem Ammoniakat dieses Salzes:  $\text{Me}(\text{RX})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  wesentlich größer ist als über  $\text{MeR}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , da ein Teil der Affinität schon durch die Gruppen X verbraucht ist<sup>2)</sup>.

In der Tat konnte festgestellt werden, daß der Ammoniakdruck über dem Glycin-kupfer-Ammoniakat,  $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ , schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr groß ist, er beträgt bei 25° etwa 500 mm; dieser hohen Tension steht nun ein bei gewöhnlicher Temperatur sehr kleiner Druck über dem Komplexsalz:  $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  gegenüber.

Die Messung der Tension des Kupfer-glycin-Ammoniakats geschah mit Hilfe des Apparates von Jarry<sup>3)</sup>, der aber nicht unwesentliche Verbesserungen erfuhr.

*abc* und *cde* sind zwei Manometer, von denen ersteres zur Messung der kleineren, letzteres zur Messung der größeren Drucke bis zu 2 Atm. dient. Bei *f* ist der Apparat mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden, bei *g* ist mittels Marineleims ein dünnes Bleirohr angesetzt, das auf der andren Seite in einen kleinen Kolben von ca. 20 ccm Inhalt eingekittet ist<sup>4)</sup>. Der im Thermostaten befindliche Kolben wird mit der zu messenden Substanz beschickt. Bei *h* ist die Röhre durch einen Gummischlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Niveaubirne verbunden. Die Birne wird über *a* hinaus gehoben und dann wieder nach Schließung des Hahnes *a* so tief gesenkt, daß unterhalb *a* die Barometerleere entsteht; die Einschnürung bei *i* dient als Quecksilberverschluß; unterhalb *i* entsteht ein vollkommenes Vakuum, und

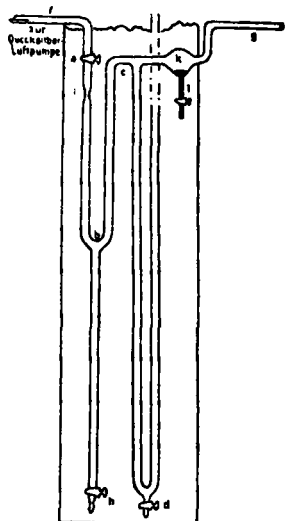
<sup>1)</sup> s. hierzu besonders die wichtigen Arbeiten Ephraims und seiner Mitarbeiter. B. 45, 1322 [1912] und folgende.

<sup>2)</sup> Wie später eingehender zu erörtern ist, wird es allerdings in der Regel schwer sein, auf Grund von Messungen des Ammoniakdruckes über  $\text{Me}(\text{RX})_2 \cdot 2 \text{NH}_3$  einwandfrei die innere komplexe Natur von  $\text{Me}(\text{RX})_2$  festzustellen.

<sup>3)</sup> Thèse de la faculté des Sciences, Paris 1899.

<sup>4)</sup> Neuerdings wurde der Apparat dadurch vereinfacht, daß bei *g* mittels Quecksilberverschlusses das Kölbchen direkt angesetzt wurde, wodurch das lästige Ankitten wegfiel.

die Differenz der Quecksilberhöhen in *ib* und *bc* zeigt direkt die Dampftension an.



Sind die Drucke größer als etwa 100 mm, so wird das Quecksilber in *ba* etwas über *a* hinaus gedrückt, und die Hähne *a* und *h* werden geschlossen; dadurch ist das Manometer *abc* ausgeschaltet, und die Ablesung geschieht an *cde* (unter Berücksichtigung des Luftdrucks). Der Hahn *d* ist stets geschlossen; er dient dazu, das Quecksilber in den Röhren *cde* abzulassen und das Reinigen des Apparates zu erleichtern. Das Gefäß *k* hat den Zweck, bei Druckänderungen leicht überspritzendes Quecksilber abzufangen, es läuft in eine mit Hahn versehene Capillare *l* aus, die mit Quecksilber gedichtet ist.

Die Substanz, ca. 4–5 g völlig entwässertes Glycin-kupfer, wurde in dem vorher erwähnten Kölbchen bei  $-80^{\circ}$  mit trockenem Ammoniak behandelt<sup>1)</sup>. Hatte sich eine genügende Menge flüssiges Ammoniak angesammelt, so daß die ganze Masse vollkommen durchfeuchtet war, so wurde das Kölbchen auf  $-30^{\circ}$  erwärmt. Nach abermaligem Abkühlen auf  $-80^{\circ}$ , Ankitten des Kölbchens an das Bleirohr wurde bei dieser Temperatur abgesaugt und schließlich das Gefäß in einen Thermostaten ( $25^{\circ}$ ) gestellt. Zunächst entwickelte sich ein beträchtlicher Überdruck, der sich beim Absaugen ständig wieder herstellte und der wahrscheinlich einem höheren Ammoniakat, etwa  $\text{Cu}(\text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2) \cdot 4\text{NH}_3$ , entspricht; die allmähliche Einstellung des Drucks ist aus folgenden Zahlen (vgl. Seite 2955) zu ersehen:

Bei I wurde zunächst abgesaugt und bei  $25^{\circ}$  stehen gelassen. Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde von Zeit zu Zeit erwärmt und die darauf folgende Druckeinstellung notiert. Der Druck stellt sich nach 8–9 Tagen auf etwa 512 mm von oben her ein. Bei II wurde nach dem Absaugen bis zum Drucke von 553 mm erhitzt und dann bei  $25^{\circ}$  stehen gelassen; Einstellung nach 17 Tagen: 508 mm. Bei III wurde anfänglich bis zur Herstellung eines Druckes von

<sup>1)</sup> Unter diesen Umständen findet, wie ein besonderer Versuch zeigte, die Bildung des Ammoniakats momentan statt; während bei Verwendung von trockenem gasförmigem Ammoniak unter Umständen eigenartige äußerst hartnäckige Verzögerungserscheinungen auftreten, die früher untersucht worden sind. Z. El. Ch. 1905, 585. Die Tensionsmessung bei Glycin-kupfer-Ammoniakat verdanke ich Hrn. Dr. G. Wiegner, der sie schon vor mehreren Jahren im Anschluß an unsere gemeinsam publizierte Arbeit ausführte.

593 mm erwärmt. Der Druck stellt sich somit von oben her annähernd konstant auf 509 mm ein. Versuche, den Druck auch von der andren Seite her zu erreichen, führten vorläufig nicht zum Ziel, wie die Tabelle IV ersehen läßt, ist die Einstellungsgeschwindigkeit so klein, daß der Versuch schließlich abgebrochen wurde.

I.		II.		III.		IV.	
Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck
10 Min.	45 mm	0 Tage	553 mm	0 Tage	593 mm	0 Tage	29.0 mm
46 »	64 »	1 »	540 »	1 »	513 »	1 »	140.5 »
116 »	81 »	2 »	533 »	2 »	507 »	2 »	189 »
146 »	86 »	3 »	529 »	3 »	509 »	3 »	215 »
	auf ca. 48° erhitzt	4 »	525 »	4 »	508 »	10 »	299 »
156 Min.	103 mm	6 »	521 »			15 »	324 »
176 »	99 »	7 »	520 »			16 »	328 »
286 »	105 »	8 »	517 »				erhitzt auf 345 mm
	auf ca. 64° erhitzt	9 »	516.5 »			17 Tage	351 mm
314 Min.	362 mm	10 »	515.5 »			20 »	359 »
317 »	338 »	11 »	513 »				erhitzt auf 404 mm
22 Stdn.	304 »	13 »	511 »			23 Tage	406 mm
27 »	306 »	14 »	510 »			26 »	412 »
29 »	307 »	15 »	509 »			27 »	416 »
51 »	319 »	17 »	509 »				erhitzt auf 434 mm
101 »	341 »					29 Tage	434 mm
166 »	386 »					33 »	436 »
	auf ca. 1000 mm erhitzt					39 »	442 »
190 Stdn.	513 mm						
214 »	512 »						

Bemerkenswert ist die sehr geringe Geschwindigkeit, mit der sich der Euddruck in allen Fällen einstellt und die die Messung recht unsicher macht. Zum Vergleich wurde mit dem gleichen Apparat eine Messung mit Quecksilberjodid-Ammoniak,  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , bei 2 Temperaturen angestellt.

25°		25°		35°	
Zeit	Druck	Zeit	Druck	Zeit	Druck
Min.	mm	Min.	mm	Min.	mm
—	32.5	—	33.5	30	70.0
18	36.0	38	36.0	55	70.0
38	36.5	83	37.0	80	70.5
68	37.0	100	38.5	235	71.0
103	38.0				
	konstant		konstant		

Von oben her stellte sich der Druck wesentlich rascher ein, wie folgende zwei Versuche (25°) zeigen:



Zeit Min.	Druck mm	Zeit Min.	Druck mm
0	114	0	121
10	72	13	73
25	71	20	71.5
		30	71.0
	konstant		konstant

Der konstante Enddruck ist also in allen Fällen nach höchstens 4 Stunden erreicht, meist schon sehr viel früher. Die Werte stimmen mit denen von François <sup>1)</sup> gut überein.

Das zum Vergleich mit dem Glykokollsalz untersuchte Kupferacetat-Ammoniak wurde nach dem Vorgange von Förster <sup>2)</sup> in folgender Weise dargestellt: 15 g fein gepulvertes Kupferacetat,  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wurden mit etwa 100 ccm Alkohol von 96% bei ca. 60–65° digeriert und bei dieser Temperatur mit getrocknetem, gasförmigem Ammoniak bis zur Sättigung behandelt; unter diesen Umständen bildet sich anscheinend nur das blauviolette, wasserfreie Salz, das aus 96-prozentigem Alkohol umkrystallisiert wurde.

0.3762 g Sbst.: 0.1389 g CuO.

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Ber. Cu 29.50. Gef. Cu 29.50.

Die Einstellung der Drucke erfolgte ziemlich langsam; bei gewöhnlicher Temperatur sind die Tensionen wegen ihrer Kleinheit nicht meßbar, was übrigens schon nach der Darstellungsmethode des Präparats zu erwarten war; bei höheren Temperaturen wurden folgende Drucke erhalten, die bei verschiedenen Präparaten etwas differierten (Einstellung von unten nach oben):

Temperatur . . .	112°	130°	145°
Tension . . . .	ca. 20	ca. 48	ca. 90 mm

Die Versuche werden unter anderen Bedingungen wiederholt und auf andere Ammoniakate innerer Komplexsalze ausgedehnt.

<sup>1)</sup> C. r. 129, 297 [1899].

<sup>2)</sup> B. 25, 3416 [1892].