

das *p*-Nitrophenylhydrazon dar; es schmolz bei 210° und war identisch mit Methyl-vanillin-*p*-nitrophenylhydrazon.

### Reduktion des Methyl-eugenol-ozonids.

#### Methyl-homovanillin.

Die Reduktion läßt sich genau wie beim Eugenol- und Isoeugenol-ozonid ausführen. Bei der Destillation des Reduktionsproduktes erhält man eine von 110—115° unter 0.6 mm (112—113°) übergehende Fraktion, welche ein hellgelbes, dickliches Liquidum bildet. Es rötet fuchsin-schweflige Säure und reduziert Fehlingsche Lösung. Von Derivaten werden leicht erhalten das *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 157° und das Semicarbazon, Schmp. 181°. Das Methyl-homovanillin ist noch nicht genauer untersucht worden; wir behalten uns vor, die Angaben darüber später zu vervollständigen und ev. zu rektifizieren. Auch das Homovanillin soll noch eingehender bearbeitet werden.

## 7. Fritz Ephraim und Adolph Jahnsen: Über die Natur der Nebenvalenzen. VIII.

### Beständigkeit der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten. — Thermische Dissoziation und Explosion.

(Eingegangen am 30. Dezember 1914.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen<sup>1)</sup> wünschten wir, die Existenzgebiete der Ammoniakate von Chloraten, Bromaten und Jodaten zweiwertiger Metalle zu ermitteln. Die Darstellung dieser bisher fast durchgängig noch unbekanntem Verbindungen gelang zwar leicht nach den unten beschriebenen Methoden, die Aufnahme der Ammoniak-Tensionskurven war aber nicht in allen Fällen durchführbar, da sich die Chlorat- und vor allem die Bromat-Ammoniakate als äußerst heftige Explosivstoffe erwiesen, die zwar bei gewöhnlicher Temperatur ungefährlich sind, beim Erwärmen aber Wirkungen ausüben, die denen der Metallazide nicht nachstehen.

Wir ermittelten zuerst die Temperaturen, bei denen die Explosion eintritt, um zu sehen, bis wie weit wir die Körper zwecks Tensionsmessung ungefährdet erhitzen könnten, und nahmen dann die Tensionskurven so weit auf, daß wir der Explosionstemperatur nicht allzu nahe kamen. Es zeigte sich hierbei, daß bei den Chlorat-Ammoniakaten

<sup>1)</sup> B. 45, 1322 [1912]; 46, 3103, 3742 [1913]; 47, 1828 [1914]; Ph. Ch. 81, 513, 539; 83, 196 [1913].

von Nickel, Zink und Kupfer der Explosionspunkt etwa bei der Temperatur liegt, wo der Ammoniakdruck der Substanz Atmosphärendruck erreicht. Sollte es sich hierbei um mehr als einen Zufall handeln, so kann man die Erscheinung durch folgende Annahme deuten: Denkt man sich, daß die Explosion in einem Molekül einsetzt, so kann das Nachbarmolekül insofern eine Pufferwirkung ausüben, als es die Explosionswärme verbraucht, um selbst Ammoniak-Moleküle durch Dissoziation abzugeben. Unterhalb der Dissoziationstemperatur ist ja die Abspaltung der Ammoniak-Moleküle ein wärmeverbrauchender Prozeß. Ist aber die Dissoziationstemperatur überschritten, so würde die Ammoniak-Abspaltung Wärme erzeugen. Die Pufferwirkung würde wegfallen und die Explosionswärme würde auch das Nachbarmolekül zur Explosion anregen. Ist diese Überlegung richtig, so müßte die Explosionstemperatur erhöht werden, wenn die Erhitzung in geschlossenem Gefäß vorgenommen wird. Denn dann wäre von einer bestimmten »Dissoziationstemperatur« nicht mehr die Rede, der Ammoniakdruck würde mit steigender Temperatur über Atmosphärendruck hinaus wachsen und die bei »molekularer Explosion« frei werdende Wärme würde immer Verwendung finden, um aus den Nachbarmolekülen Ammoniak in Freiheit zu setzen. In der Tat zeigen die Amminchlorate in geschlossenen Gefäßen ganz wesentlich höhere Explosionstemperaturen, wie im offenen Gefäß. Die folgende Tabelle demonstriert dies:

Verbindung	Explosionstemperatur im	
	offenen Gefäß	geschlossenen Gefäß
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	157°, 159°	205°, 211°
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	200°, 203°	239°, 241°
$\text{Zu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	205°, 206°	288°, 290°
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	184°, 185°, 184°	305°, 300°, 288°

Als Gefäße wurden Schmelzpunktsröhrchen verwandt, die in einem Kupferheizblock erhitzt wurden. Die Explosion erfolgt bei Anwendung von Milligrammen von Substanz unter heftigem Knall, die geschlossenen Röhrchen verstäuben dabei.

Das Cadmiumchlorat bildet insofern eine Ausnahme, als seine Explosionstemperatur wesentlich höher liegt, als seine Dissoziationstemperatur. Sein Hexammin erreicht nämlich schon bei 122° eine Tension von 760 mm; es ist also nicht das Hexammin, das bei 184° explodiert, sondern ein Abbauprodukt, wahrscheinlich das Diammin. Offenbar ist eine Minimaltemperatur notwendig, die bei Erreichung des Atmosphärendrucks überschritten sein muß, damit Explosion eintritt; sonst bildet sich einfach ein Abbauprodukt, das dann erst bei höherer Temperatur Atmosphärendruck erreicht und explodiert.

Anders liegen die Verhältnisse bei den Bromat-Ammoniak. Hier sind wesentliche Unterschiede in der Explosionstemperatur im offenen und geschlossenen Gefäß nicht zu beobachten. Die kleinen Differenzen sind auf Unvollkommenheit der Versuchsanordnung zurückzuführen, zumal sie teils nach oben, teils nach unten liegen:

Verbindung	Explosionstemperatur im	
	offenen Gefäß	geschlossenen Gefäß
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	140°, 139.5°	148°, 150°
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	195°, 196°	190°, 193°
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	168°, 170°	158°, 159°
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	190°, 191°, 195°	195°, 190°

Die Abdissoziation von Ammoniak-Molekülen genügt hier nicht, um die Stoßkraft der Explosion so weit zu schwächen, daß ihr Übergreifen auf das Nachbarmolekül unterbleibt. In Übereinstimmung hiermit steht, daß die Explosion der Bromat-Ammoniake, z. B. durch Schlag, überhaupt leichter und, wie es scheint, energischer erfolgt, als die der Chlorat-Ammoniake.

Wieder anders verhalten sich die Jodat-Ammoniake. Diese explodieren im offenen Gefäß überhaupt nicht, wohl aber im geschlossenen. Andererseits dissoziieren sie schon bei relativ niedrigen Temperaturen. Offenbar wird hier bei der Dissoziationstemperatur noch nirgends die zur Explosion erforderliche Minimaltemperatur erreicht, von der oben beim Cadmiumchlorat-Ammoniak die Rede war. Die folgende Tabelle zeigt die Explosionstemperaturen im geschlossenen Rohr. Es ist vielleicht kein Zufall, daß bei allen vier Ammoniak die Explosionstemperaturen zwischen 210° und 219° liegen

Verbindung	$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	$\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$
Explosionstemp.	210°	219°	214°	218°

Die Bromat- und die Chlorat-Ammoniake explodieren nicht nur beim Erhitzen, sondern auch durch Schlag. Die folgende Zusammenstellung gibt über die Schlagempfindlichkeit Auskunft:

Verbindung	Verpuffungstemp.	Explosion durch
		Fallhammer von 2 kg Gewicht, Höhe in cm
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	202°	25
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	158°	15
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	206°	15
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	184°	15
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	195°	5.4
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	140°	2
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	170°	2
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	192°	2.5

Die Verpuffungstemperatur der Bromate ist nicht wesentlich niedriger als die der Chlorate, die Schlagempfindlichkeit aber ist sehr gesteigert. Die Amminjodate explodieren, wie gesagt, beim Erhitzen an der Luft nicht und verknallen auch nicht beim Anschlagen, wohl aber zeigen alle Präparate beim Anschlagen des Fallhammers aus 20 cm Höhe neben unzersetzten Teilen deutlich »abgebrannte« Partien. In Übereinstimmung mit der obigen Betrachtungsweise der hier in Frage kommenden Explosion bleibt die Zersetzung hier lokalisiert und greift nicht von selbst weiter.<sup>1</sup>

Fügt man noch hinzu, daß verschiedene dieser Substanzen Initialwirkungen auf andre Sprengstoffe auszuüben vermögen, die allerdings nach den bisherigen Versuchen nicht sehr glänzend sind, so könnte an eine Einführung in die Sprengstofftechnik gedacht werden. Aber die Luftbeständigkeit der Verbindungen ist hierzu nicht ausreichend. Während sie sich im geschlossenen Gefäß unbegrenzt lange halten, tritt bei Zutritt der Luftfeuchtigkeit insofern Zersetzung ein, als die Ammoniak-Moleküle durch Wasser ersetzt werden. Über die Geschwindigkeit dieser Zersetzung haben wir Versuche angestellt, die von Interessenten in der Dissertation des einen von uns nachgelesen werden können. —

Auf die Bedeutung des Atomvolumens des Zentralmetalles von Metallammoniak für die Festigkeit der Nebenvalenz-Bindung ist in früheren Mitteilungen wiederholt hingewiesen worden. Es hatte sich eine bemerkenswerte Konstanz des Ausdruckes  $\sqrt[3]{v \cdot \sqrt{T}}$  gezeigt, in dem  $v$  das Atomvolumen des Zentralmetalles,  $T$  die absolute Dissoziationstemperatur bedeutet. Fast regelmäßig aber war der Wert dieses Ausdruckes für die Nickelverbindung ein wenig zu hoch, für die Cadmiumverbindung ganz beträchtlich zu hoch<sup>1</sup>). Diese Erscheinung zeigt sich auch hier wieder bei den Hexaminen der Chlorate:

Verbindung	Atomvol. des Zentralmetalls ( $v$ )	Dissoziationstemp. bei 760 mm	$\sqrt[3]{v \cdot \sqrt{T_{760}}}$
Ni(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub>	6.59	477 <sup>2</sup> )	14.61
Cu(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub>	7.1	310 <sup>2</sup> )	13.02
Zn(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub>	9.1	283.5	13.73
Cd(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 6NH <sub>3</sub>	12.9	394.5	17.22

Diese Berechnungen waren stets unter der doch sicher nur bedingt zutreffenden Voraussetzung gemacht, daß das Atomvolumen des Metalls beim Eintritt in die Verbindung unverändert bleibt. Findet sich bei den Cadmiumverbindungen nun immer eine Abweichung im gleichen Sinne, so geht man wohl nicht fehl, anzunehmen, daß auch die Atomvolumen-Änderung sich beim Cadmium in höherem

<sup>1</sup>) B. 46, 3757 [1913]; Ph. Ch. 81, 522; 83, 197 [1913].

<sup>2</sup>) Berechnet nach Ramsay-Young.

<sup>3</sup>) Extrapoliert.

Maße vollzogen hat, wie bei den anderen Metallen. Man hat anzunehmen, daß das Volumen des Cadmiumatoms sich bei der Salzbildung beträchtlicher kontrahiert, als daß man für die Berechnung dasjenige des freien Metalls auch nur annähernd zugrunde legen darf. Andeutungen für die Richtigkeit dieser Annahme scheinen sich auch aus der Betrachtung der Molekularvolumen der untersuchten Verbindungen zu ergeben<sup>1)</sup>.

Es folgen hier zunächst die von uns ermittelten Dichten und Molekularvolumina der in Betracht kommenden Verbindungen:

Verbindung	Dichte des		Molekularvolumen des	
	wasserfreien Salzes	Ammoniakates	wasserfreien Salzes	Ammoniakates
$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.78	—	214.2
$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.52	—	215.5
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	1.81	—	164.9
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	1.84	—	163.9
$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$	—	1.99	—	209.3
$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.31	—	167.7
$\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.27	—	171.5
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	—	2.53	—	172.4
$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	4.83	2.72	85.6	183.2
$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$	5.07	2.97	80.6	166.2
$\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	4.98	2.82	83.4	171.4
$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$	6.48	3.23	71.3	164.2

Nur auf eine Tatsache soll schon jetzt aufmerksam gemacht werden. Durch Vergleich der wasserfreien Jodate mit den Tetramminen und Pentamminen findet man, daß das Molekularvolumen je eines Moleküls Ammoniak in den Tetramminen größer ist, als in den Pentamminen. Die Volumvermehrung beträgt bei ersteren im Durchschnitt 22.6, bei letzteren 18.3 Einheiten pro Molekül Ammoniak. Es bedarf aber noch exakterer Bestimmungen des spezifischen Gewichts, ehe wir die sich aus diesen Tatsachen ergebenden Schlüsse ziehen möchten.

Die Bestimmungen des spezifischen Gewichtes können insofern nicht auf sehr große Genauigkeit Anspruch machen, als die Substanzpastillen, die in Xylol gewogen wurden, nicht evakuiert werden konnten. Hierbei entwickelt sich nämlich Ammoniak, das in Blasen an ihnen hängen bleibt und wesentliche Fehler verursacht. Es wurden aber alle Bestimmungen wiederholt vorgenommen und alle Substanzen in gleicher Weise zusammengepreßt, so daß die erhaltenen Werte wohl vergleichbar sind.

<sup>1)</sup> Die Besprechung der erhaltenen Resultate sei aufgeschoben, bis eine im Gange befindliche Untersuchung über ähnliche Dinge abgeschlossen ist.

### Ammin-Chlorate.

Kupfer-tetramminchlorat,  $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Eine wäßrige Lösung von Kupferchlorat, die 30–40% der Verbindung enthält, wird in einem Kölbchen mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Das sich anfangs ausscheidende, hellgrüne, basische Chlorat geht bei weiterem Einleiten von Ammoniak mit tiefblauer Farbe in Lösung, ohne daß später wieder ein Niederschlag auftritt. Versetzt man aber diese sehr konzentrierte Flüssigkeit mit etwas Alkohol, der mit Ammoniakgas gesättigt ist, so scheidet sich ein aus tiefblauen Krystallnadeln bestehender Niederschlag in reichlicher Menge aus. Dieser wird nach dem Absaugen auf Ton im Exsiccator getrocknet. Der Körper riecht schwach nach Ammoniak, ist wie alle diese Substanzen nicht hygroskopisch, schmilzt beim Erhitzen und verpufft dann heftig. Auch durch Zündschnur kann er zur Verpuffung gebracht werden. Ladet man ihn in eine Kapsel auf Tetryl, so kann man ihn zur Detonation bringen, ohne daß das Tetryl gezündet wird.

Die Verbindung besitzt bei  $97^\circ$  36 mm Druck, bei  $116^\circ$  55 mm. Oberhalb  $125^\circ$  vollzieht sich in der nunmehr schmelzenden Substanz eine kontinuierliche Gasentwicklung, bei raschem Erhitzen tritt aber, wie erwähnt, erst bei  $158^\circ$  Verpuffung ein. Die mit Hilfe der Ramsay-Youngsches Regel auf die als Normale gewählte Kurve des Kupfer-pentamminjodates berechnete Tensionskurve führt, unter Voraussetzung, daß bei  $158^\circ$  Atmosphärendruck<sup>1)</sup> erreicht wird, zu Drucken von 350 mm bei  $142.5^\circ$ , 450 mm bei  $147^\circ$  und 545 mm bei  $151^\circ$ . Die Dissoziationswärme ergibt sich nach Nernst zu 15.6 Cal. bei Atmosphärendruck. Die Dichte wurde zu 1.82, 1.83, 1.79, im Mittel zu 1.81 gefunden.

0.4052 g Sbst.: 0.0873 g Cu. — 0.4134 g Sbst.: 0.0890 g Cu. — 0.2754 g Sbst.: 0.2642 g AgCl. — 0.1958 g Sbst.: 0.1878 g AgCl. — 0.3346 g Sbst.: 43.75 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3550 g Sbst.: 46.3 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Cu 21.30,  $\text{ClO}_3$  55.92,  $\text{NH}_3$  22.78.

Gef. » 21.40, 21.53, » 55.85, 55.83, » 22.24, 22.17.

Als beste Methode zur Bestimmung des Chlors in diesen Verbindungen erwies sich die Reduktion durch andauerndes Kochen mit ammoniakalischem, frisch gefälltem Ferrohydroxyd, Ansäuern mit Salpetersäure, Filtrieren und Fällen des Chlors mit Silbernitrat.

Kupfer-hexamminchlorat,  $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . — Leitet man bei Zimmertemperatur über das Tetrammin in trockenem Zustande weiter Ammoniakgas, so färbt es sich tief ultramarinblau und nimmt noch zwei Moleküle Ammoniak auf.

0.608 g Sbst. addierten 0.064 g ber. für 2 Mol.  $0.069$  g  $\text{NH}_3$ . — 1.355 g Sbst. addierten 0.149 g  $\text{NH}_3$ , ber. für 2 Mol.  $0.154$  g  $\text{NH}_3$ .

<sup>1)</sup> In Bern im Mittel 715 mm.

Da die Ammoniak-tension der Verbindung bereits bei Zimmer-temperatur beträchtlich ist, so wurde zur Tensionsmessung das Additionsprodukt direkt am Manometer dargestellt, so wie dies früher<sup>1)</sup> schon beschrieben wurde. Die Verbindung zeigte folgende Drucke:

Temp.:	— 15°	— 1°	10°	20°	31°
Druck:	201	286	380	491	628 mm

Diese Kurve hat die typische Schräglage derjenigen Abbaukurven, bei denen feste Lösungen auftreten<sup>2)</sup>. Extrapoliert man aus den unteren Druckwerten den Verlauf der hypothetischen Normalkurve, so würde bei etwa 11° Atmosphärendruck erreicht werden, woraus sich eine Dissoziationswärme von 9.8 Cal. ergeben würde

Nickel-hexamminchlorat,  $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . — Wie bei den früher untersuchten Ammoniakaten, so ist auch hier wieder das des Nickels das am schwersten lösliche. Es fällt bereits von selbst aus, wenn man in eine recht konzentrierte Nickelchloratlösung soviel Ammoniakgas einleitet, daß der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwunden ist. Das Präparat bildet schön blau gefärbte, ziemlich glänzende Kryställchen, die schwach nach Ammoniak riechen. Sie enthalten etwas Wasser, weniger mechanisch eingeschlossen, als an Stelle von Ammoniak. Dieses Wasser entweicht beim Erhitzen der Substanz im Ammoniakstrom in sichtbaren Tröpfchen; es verursacht, daß bei der Analyse der Ammoniakgehalt etwas zu niedrig gefunden wurde:

0.8100 g Sbst.: 0.1426 g Ni. — 0.3103 g Sbst.: 0.0550 g Ni. — 0.2424 g Sbst.: 0.2072 g AgCl. — 0.2195 g Sbst.: 0.1888 g AgCl. — 0.1518 g Sbst.: 27.3 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3494 g Sbst.: 61.5 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . Ber. Ni 17.91,  $\text{ClO}_3$  50.95,  $\text{NH}_3$  31.14.  
Gef. » 17.73, 17.60, » 50.07, 49.76, » 30.50, 29.92.

Noch mehr Wasser, nämlich ein ganzes Molekül an Stelle eines Ammoniakmoleküls, enthält der hellblaue Krystallniederschlag, der beim Versetzen der hellvioletten Mutterlauge mit Alkohol ausfällt:

0.3058 g Sbst.: 46.7 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}, 5\text{NH}_3$ . Ber.  $\text{NH}_3$  25.87. Gef.  $\text{NH}_3$  25.95.

Die Krystalle des Hexamins schmelzen bei etwa 180°. Bis 170° läßt sich die Tension sehr gut aufnehmen, bei höherer Temperatur tritt auch hier langsame Zersetzung ein. Berechnet man nach Ramsay-Young von dem bei 159° gefundenen Druckwert ausgehend den weiteren Verlauf der Kurve, so findet man Atmosphärendruck bei 204°, während der Verpuffungspunkt bei 200—203° ermittelt wurde.

<sup>1)</sup> z. B. bei  $\text{MgCl}_2, 6\text{NH}_3$ ; Ph. Ch. 81, 535 [1913].

<sup>2)</sup> Ephraim, Ph. Ch. 83, 199 [1913].

Die Dissoziationswärme bei Atmosphärendruck ergibt sich zu 17.5 Cal., die Dichte wurde zu 1.514, 1.520, 1.522, im Mittel zu 1.52 gefunden.

Tensionswerte.	Temp.: 126°	140.5°	159°
	Druck: 50	75	140 mm

Bringt man die Substanz in die Flamme, so verpufft sie nur schwach, im Reagensglas mit Zündschnur gezündet brennt sie langsam aus. In eine Kapsel geladen und mit 80 kg/cm Druck gepreßt<sup>1)</sup>, wird sie durch Zündschnur nicht gezündet. Wird eine nicht initiiierende Zündsatzmischung aufgeladen, um den Körper zu zünden, so detoniert er zum Teil mit, jedoch entsteht kein erheblicher Eindruck auf der Bleiplatte. Eine Detonationsübertragung auf Tetryl hat nicht stattgefunden.

Zink-tetramminchlorat,  $Zn(ClO_3)_2, 4NH_3$ . — Die Verbindung wird gewonnen wie das Nickelhexamminchlorat, sie fällt aber nur aus, wenn die Lösung vollständig mit Ammoniak gesättigt und kühl gehalten wird. Am besten gießt man die unter gelinder Kühlung mit Ammoniak gesättigte Flüssigkeit auf ein Uhrglas; bei der dann stattfindenden raschen Verdunstung des Ammoniaks scheidet sich die Verbindung in reichlicher Menge aus. Sie bildet farblose Krystalle; läßt man sie einige Zeit offen in der Mutterlauge stehen, so geht sie wieder in Lösung. In ihrem Verhalten gleicht sie dem Kupfer- und Nickelsalz.

0.2124 g Sbst.: 0.0681 g ZnS. — 0.2876 g Sbst.: 0.0902 g ZnS. — 0.3278 g Sbst.: 0.3126 g AgCl. — 0.2463 g Sbst.: 31.27 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2262 g Sbst.: 28.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

$Zn(ClO_3)_2, 4NH_3$ . Ber. Zn 21.77, ClO<sub>3</sub> 55.59, NH<sub>3</sub> 22.64,  
Gef. » 21.51, 21.00, » 55.53, » 21.54, 21.27.

Die Ammoniak-tension des Amins ist gering, sie beträgt bei

Temp.: 114°	140°	165°	177°
Druck: 16	32	50	88 mm

Zieht man von dem bei 177° gemessenen Punkt die Tensionskurve parallel derjenigen des Nickel-hexamminchlorats weiter, so erreicht man Atmosphärendruck bei etwa 216°, also 10° oberhalb des Verpuffungspunktes. Die wie oben berechnete Bildungswärme würde 17.5 Cal. ergeben. Die Dichte betrug 1.834 bzw. 1.845, im Mittel 1.84.

Zink-hexamminchlorat,  $Zn(ClO_3)_2, 6NH_3$ . — Das Tetrammin nimmt bei Zimmertemperatur kein Ammoniakgas mehr auf, wohl aber in einer Kältemischung.

3.00 g Sbst. addierten 0.40 g NH<sub>3</sub>; ber. für 2 Mol. 0.34 g.  
2.47 g Sbst. addierten 0.31 g NH<sub>3</sub>; ber. für 2 Mol. 0.28 g.

<sup>1)</sup> Nach gefl. Mitteilung der Zündhütchen-Fabrik Troisdorf.

Da die Ammoniak-Tension dieser Verbindung sehr groß ist, so wurde der Körper zwecks Messung der Tension direkt am Manometer dargestellt. Die im ganzen regelmäßig verlaufende Kurve ist etwas geneigter als die Normalkurve, jedoch weniger geneigt, als die des Kupfer-hexamminchlorats. Die Dissoziationswärme unter Atmosphärendruck beträgt 9.8 Cal.

Temp.:  $-15^{\circ}$   $-14^{\circ}$   $-10^{\circ}$   $-8^{\circ}$   $-6^{\circ}$   $-2^{\circ}$   $0^{\circ}$   $1^{\circ}$   $3^{\circ}$   $6^{\circ}$   $7.5^{\circ}$   $10^{\circ}$   $11^{\circ}$

Druck: 225 232 270 304 332 388 427 449 486 550 594 690 747 mm

Cadmium-hexamminchlorat,  $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . — Die Verbindung wird genau wie das Nickel-hexamminchlorat gewonnen. Sie riecht etwas stärker nach Ammoniak, als dieses und bildet einen feinkristallinischen, farblosen Niederschlag.

0.3482 g Sbst.: 0.1900 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0.3828 g Sbst.: 0.2110 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0.4010 g Sbst.: 0.3034 g  $\text{AgCl}$ . — 0.2706 g Sbst.: 39.0 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2586 g Sbst.: 37.0 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . Ber. Cd 29.48,  $\text{ClO}_3$  43.77,  $\text{NH}_3$  26.75.  
Gef. » 29.44, 29.72, » 44.08, » 24.50, 24.32.

Der zu geringe Gehalt an Ammoniak rührt auch hier wieder davon her, daß ein Teil des Ammoniaks im Molekül durch Wasser ersetzt ist. Erhitzt man die Verbindung im trocknen Ammoniakstrom, so destilliert das Wasser in Tröpfchen ab. Die Verbindung  $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 5\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$  würde nur 22.23%  $\text{NH}_3$  erfordern.

Die Dichte der Verbindung wurde zu 1.781 und 1.775, im Mittel zu 1.78 gefunden, die Dissoziationswärme ergibt sich zu 14.1 Cal. bei Atmosphärendruck. Die mehrfach aufgenommene Tensionskurve verläuft gegen die Normalkurve in ihrem unteren Ende ein wenig zu flach, in ihrem oberen etwas zu steil.

Temp: 69° 82° 94° 103.5° 116.5° 122°  
Druck: 89 156 241 330 530 772 mm

Cadmium-tetramminchlorat,  $\text{Cd}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Hält man das Hexamin einige Zeit bei etwa  $120^{\circ}$ , wobei fortdauernd Ammoniak entweicht, so hinterbleibt eine Substanz, die wahrscheinlich ein Tetrammin ist. Sie enthielt 17.4  $\text{NH}_3$ , während das Tetrammin 19.58% beansprucht. Da sie aber bei  $120^{\circ}$  bereits einen recht merklichen Ammoniakdruck besitzt, so ist der etwas zu geringe Ammoniakgehalt erklärlich. Auch von dieser Verbindung wurden einige Drucke aufgenommen:

Temp.: 116.5° 125.5° 136  
Druck: 117 174 335 mm

Nach Extrapolation auf Atmosphärendruck ergibt sich die Dissoziationswärme zu 15.4 Cal.

Kobalt-amminchlorate. — Versetzt man in einer Wasserstoffatmosphäre eine konzentrierte Lösung von Kobaltchlorat mit kon-

zentriertem Ammoniak, so erhält man einen rosafarbenen höchst oxydablen krystallisierten Körper, der jedenfalls das Hexamminchlorat ist. Wäscht man ihn aber zur Entfernung der Mutterlauge mit Alkohol, so gibt er Ammoniak ab, geht in das Tetrammin über und nimmt eine schmutziggrüne Farbe an. In dieser Form ist er nicht allzu oxydabel, färbt sich aber doch beim Liegen an der Luft unter Oxydation gelbbraun. Die Analysenzahlen sind bereits durch Oxydation beeinflußt. Auf Tensionsbestimmung wurde in Anbetracht der nicht völligen Reinheit der Substanz verzichtet.

0.2064 g Sbst.: 0.1148 g  $\text{CoSO}_4$ . — 0.2146 g Sbst.: 28.1 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Co}(\text{ClO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Co 20.02,  $\text{NH}_3$  23.14.

Gef. » 21.17, » 22.25.

Eine Manganoverbindung läßt sich zwar darstellen, ist aber äußerst zersetzlich.

### Ammin-Bromate.

Kupfer-tetramminbromat,  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Die Verbindung wurde bereits von Rammelsberg<sup>1)</sup> erhalten. Sie bildet getrocknet eine ultramarinblaue, verfilzte, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse, die bei Zimmertemperatur kein Ammoniak mehr aufnimmt. Ihre Dichte betrug 2.34 bzw. 2.29, im Mittel 2.31.

0.3258 g Sbst.: 0.0680 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.2620 g Sbst.: 25.5 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2752 g Sbst.: 26.5 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Cu 16.41,  $\text{NH}_3$  17.55.

Gef. » 16.66, » 16.56, 16.39.

Nickel-hexamminbromat,  $\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . — Rammelsberg erhielt durch Fällung einer ammoniakalischen Nickelbromatlösung mit Alkohol ein Diammin. Man kann jedoch das Hexammin erhalten, wenn man die möglichst konzentrierte Lösung des Bromates mit Ammoniakgas sättigt und mit alkoholischem Ammoniak fällt. Dabei entsteht ein hellviolettes, homogenes Krystallpulver, das rasch aus der Mutterlauge zu entfernen ist, da es, besonders bei Ammoniakverlust, leicht wieder in Lösung geht und einer weißen Substanz, wahrscheinlich Ammoniumbromat, Platz macht. Drei Dichtebestimmungen ergaben die Werte 2.01, 2.00 und 1.98, im Mittel 1.99.

0.3175 g Sbst.: 0.1190 g  $\text{NiSO}_4$ . — 0.2230 g Sbst.: 30.65 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{BrO}_3)_2, 6\text{NH}_3$ . Ber. Ni 14.09,  $\text{NH}_3$  24.49.

Gef. » 14.20, » 23.41.

Zink-tetramminbromat,  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Durch Verdunsten einer ammoniakalischen Zinkbromatlösung über Kalk erhielt Rammels-

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. 55, 69 [1849].

berg eine Verbindung  $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 2\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällung mit Alkohol will er nur Hydroxyd erhalten haben. Diese Resultate entsprechen nur der zufälligen Konzentration der Lösungen Rammelsbergs. Verfährt man wie oben beim Nickel-hexamminbromat beschrieben, so erhält man das Zink-tetramminbromat als feinkrystallinischen Niederschlag. Drei Dichtebestimmungen ergaben 2.25, 2.28 bzw. 2.27, im Mittel 2.27.

0.4405 g Sbst.: 0.1074 g ZnS. — 0.2988 g Sbst.: 28.9 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{Zn}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Zn 16.80,  $\text{NH}_3$  17.47.  
 Gef. » 16.37, » 16.43.

Cadmium-tetramminbromat,  $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Rammelsberg will ein Cadmium-triamminbromat erhalten haben; seine Analysenzahlen lassen nicht darauf schließen, daß ihm ein einheitliches Produkt vorlag. Das Tetrammin fällt bereits ohne Alkoholzusatz aus konzentrierten wäßrigen Cadmiumbromat-Lösungen als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Drei Dichtebestimmungen ergaben: 2.56, 2.53, 2.49, im Mittel 2.53.

0.3404 g Sbst.: 0.1628 g  $\text{CdSO}_4$ . — 0.2570 g Sbst.: 22.7 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .  
 $\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Cd 25.77,  $\text{NH}_3$  15.58.  
 Gef. » 25.79, » 15.02.

### Ammin-Jodate.

Kupfer-amminjodate,  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$  und  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ . — Wasserfreies Kupferjodat soll nach Ditte <sup>1)</sup> beim Vermischen einer höchst konzentrierten, siedenden Kupfernitratlösung, die ein Drittel ihres Volumens Salpetersäure enthält, mit einer konzentrierten heißen Lösung von Natriumjodat oder Jodsäure entstehen, wenn die Flüssigkeit eine Zeitlang auf 70—80° erhalten wird. Der hierbei ausfallende blaugrüne, feine Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, ein schweres, hellgrünes Krystallpulver darstellt, ist jedoch nicht wasserfrei, sondern enthält ein Molekül Wasser.

0.0706 g Sbst.: 0.0575 g  $\text{JO}_3$ .  
 $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$ . Ber.  $\text{JO}_3$  84.62. Gef.  $\text{JO}_3$  81.44.  
 $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, \text{H}_2\text{O}$ . » » 81.28.

Durch Erhitzen im Trockenschrank auf 240° kann man die Verbindung unzersetzt entwässern:

0.0940 g Sbst.: 0.0794 g  $\text{JO}_3$ .  
 $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$ . Ber.  $\text{JO}_3$  84.62. Gef.  $\text{JO}_3$  84.47.

Dabei hatte das Salz seine Farbe gewechselt; es färbte sich hellbraun, ohne daß freies Jod darin nachweisbar war. Seine Dichte wurde zweimal zu 4.83 gefunden.

<sup>1)</sup> Ditte, A. ch. [6] 21, 177 [1890].

Die Aufnahme von Ammoniakgas durch das wasserfreie Salz, die nach Ditte zum Tetrammin führen soll, vollzieht sich sehr langsam. Vier Moleküle waren erst im Laufe eines Monats aufgenommen worden, ohne daß ein Ende der Gewichtszunahme erreicht war.

Zu einem besser definierten Ammoniakat gelangt man auf nassem Wege. Auch hier liegt bereits eine Angabe von Ditte vor, die ebenso unrichtig ist, wie die oben erwähnten; er will nämlich eine Substanz von der Formel  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 8 \text{NH}_3, 4 \text{H}_2\text{O}$  erhalten haben. Andere Angaben der Literatur beziehen sich ebenfalls auf Zufallsprodukte oder sind ganz unrichtig; dagegen erhält man auf folgende Weise das Diaquotetrammin, das vielleicht schon Rammelsberg<sup>1)</sup> in Händen hatte:

Man löst Kupferjodat in konzentriertem Ammoniak und leitet weiter gasförmiges Ammoniak hinzu. Es scheiden sich tiefblaue Krystalle aus, die große, glänzende Prismen bilden und zu Krusten verwachsen können.

0.4200 g Sbst.: 0.0644 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.0848 g Sbst.: 0.0573 g  $\text{JO}_3$ . — 0.2064 g Sbst.: 15.58 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ . Ber. Cu 12.28,  $\text{JO}_3$  67.61,  $\text{NH}_3$  13.14.

Gef. > 12.24, > 67.57, > 12.83.

Zur Darstellung eines wasserfreien Ammins wurde die Verbindung bei  $110^\circ$  in einem Glasrohr im Ammoniakstrom so lange digeriert, als noch Wasser abdestillierte. Dann wurde im Ammoniakstrom erkalten gelassen und so lange weiter mit Ammoniak behandelt, als sich das Gewicht noch änderte. Das Präparat war ein Pentammin:

0.3718 g Sbst.: 0.0602 g  $\text{Cu}_2\text{S}$ . — 0.1072 g Sbst.: 0.0763 g  $\text{JO}_3$ . — 0.2221 g Sbst.: 20.55 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3$ . Ber. Cu 12.75,  $\text{JO}_3$  70.20,  $\text{NH}_3$  17.05.

Gef. > 12.94, > 71.11, > 15.72.

Die völlige Sättigung mit Ammoniak hätte noch sehr lange Zeit erfordert. Der regelmäßige Verlauf der Tensionskurve, der auch nach Absaugen von noch etwas mehr Ammoniak derselbe blieb, zeigte, daß zu ihrer Aufnahme die Ammoniaklagerung genügend vorgeschritten war.

Temp.: 50.5°    65°    75°    82°    84.5°

Druck: 141    260    440    640    719 mm

Die Dissoziationswärme ergibt sich zu 12.7 Cal., die Dichte betrug in zwei Bestimmungen 2.72. Pumpete man Ammoniak ab, bis der Druck merklich sank, so enthielt der Rückstand noch 13.05%  $\text{NH}_3$ , während der Verbindung  $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2, 4 \text{NH}_3$  14.12% entsprechen.

Nickel-amminjodate,  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3$  und  $\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5 \text{NH}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ . — Wasserfreies Nickeljodat, dargestellt nach Meusser<sup>2)</sup>, besitzt die Dichte 5.08 bzw. 5.06, im Mittel 5.07; es addiert zwar gasförmiges

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Chem. Abhandl. 42, Berlin 1888.

<sup>2)</sup> Meusser, B. 34, 2437 [1901].

Ammoniak, aber so langsam, daß nach mehrmonatlichem Stehen in einem langsamen Ammoniakstrome erst etwa zwei Moleküle aufgenommen waren. Beim Behandeln von Nickeljodat mit wäßrigem Ammoniak erhält man leicht Ammoniumjodat als Nebenprodukt; um reines Nickel-amminjodat zu bekommen, sättigt man allmählich eine Lösung von Nickeljodat in zunächst nicht zu konzentriertem Ammoniak mit Ammoniakgas, wobei fast regelmäßig zuerst Ammoniumjodat ausfällt. Dies filtriert man sehr rasch ab und läßt die Mutterlauge kurze Zeit stehen. Das Ammoniakat krystallisiert daraus in glänzenden, rot-violetten Krystallen, die unter dem Mikroskop würfel- bis säulenförmig erscheinen. Es ist noch wasserhaltig.

0.5060 g Sbst.: 0.2630 g Ni-Dimethylglyoxim. — 0.0724 g Sbst.: 0.0463 g  $\text{JO}_3$ . — 0.0916 g Sbst.: 0.0584 g  $\text{JO}_3$ . — 0.2460 g Sbst.: 22.52 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.3000 g Sbst.: 27.28 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.2618 g Sbst.: 23.43 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ni 10.72,  $\text{JO}_3$  63.90,  $\text{NH}_3$  15.52,

Gef. » 10.55, » 63.95, 63.76, » 15.57, 15.46, 15.20.

Zur Darstellung eines wasserfreien Präparates wurde verfahren, wie oben beim Kupfer-pentamminjodat beschrieben. Auch hier wurde ein Pentammin erhalten. Seine Farbe ist hellviolett, seine Dichte wurde zu 2.93 und 3.01, im Mittel zu 2.97 gefunden.

0.6232 g Sbst.: 0.3544 g Ni-Dimethylglyoxim. — 0.0878 g Sbst.: 0.0624 g  $\text{JO}_3$ . — 0.2500 g Sbst.: 24.30 ccm  $\frac{1}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Ni}(\text{JO}_3)_2, 5\text{NH}_3$ . Ber. Ni 11.90,  $\text{JO}_3$  70.88,  $\text{NH}_3$  17.22.

Gef. » 11.55, » 71.07, » 16.53.

Die Aufnahme der Tensionskurve gelingt nicht so leicht, wie bei der Kupferverbindung. Bei höheren Temperaturen scheint bereits Zersetzung einzutreten. Dennoch ließen sich folgende Werte ermitteln:

Temp.: 53°	65°	77°	79°
Druck: 179	365	670	905 mm

Die Dissoziationswärme beträgt 12.5 Cal.

Zink-tetramminjodat,  $\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Wasserfreies Zinkjodat, dargestellt nach Ditte, muß noch einige Zeit auf 200° erhitzt werden, um die letzten Wasserspuren zu verlieren.

Bei 100° getrocknet erhielt es nur 82.73 %  $\text{JO}_3$  anstatt 84.26, nach zweistündigem Erhitzen auf 200° war der Gehalt an  $\text{JO}_3$  auf 83.26 % gestiegen, nach vierstündigem auf 83.87 %.

0.0874 g Sbst.: 0.0733 g  $\text{JO}_3$ .

Die Dichte des wasserfreien Salzes wurde zu 4.99 und 4.97 gefunden, im Mittel demnach 4.98. Im Ammoniakstrom addierte das

wasserfreie Salz innerhalb eines Tages bereits mehr als 2 Mol. Ammoniak, innerhalb einiger weiterer Tage ein drittes, innerhalb einer Woche das vierte, dann nichts mehr.

4.1302 g Sbst. addierten in 10 Tagen 0.6680 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 4 Mol. 0.6788 g.

Rascher erhält man die gleiche Substanz auf nassem Wege durch Einleiten von Ammoniakgas in eine ammoniakalische Lösung von Zinkjodat. Sie fällt bald in mikroskopischen, weißen, langen Krystallnadeln aus, setzt sich auch bei längerer Behandlung in strahlenförmigen Krystallaggregaten an der Gefäßwandung an.

0.2976 g Sbst.: 0.0608 g ZnS. — 0.1050 g Sbst.: 0.0763 g  $\text{JO}_3$ . — 0.1054 g Sbst.: 0.0766 g  $\text{JO}_3$ . — 0.2512 g Sbst.: 19.85 ccm  $\frac{2}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1870 g Sbst.: 14.57 ccm  $\frac{2}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{Zn}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . Ber. Zn 13.53,  $\text{JO}_3$  72.40,  $\text{NH}_3$  14.07.  
Gef. » 13.71, » 72.67, 72.68, » 13.42, 13.26.

Die getrocknete Substanz nimmt beim Behandeln mit gasförmigem Ammoniak in einer Kältemischung nicht an Gewicht zu. Ihre Dichte beträgt 2.83 bezw. 2.81, im Mittel 2.82. Die Dissoziationswärme berechnet sich aus der Dissoziationstemperatur zu 15.0 Cal.

Bei Aufnahme der Dissoziationskurve wurde eine Überhitzungserscheinung beobachtet: der Druck war bis  $145^\circ$  sehr gering und stieg bei dieser Temperatur plötzlich zu mehr als Atmosphärendruck, worauf er konstant blieb. Nachdem bei niedriger Temperatur das Ammoniakgas resorbiert worden war, ergab eine zweite Aufnahme eine normale Kurve:

Temp.:	$77^\circ$	$91.5^\circ$	$106.5^\circ$	$119^\circ$	$130^\circ$
Druck:	44	81	141	242	356 mm

Die Berechnung nach Ramsay-Young führt bei etwa  $144^\circ$  zu Atmosphärendruck.

Cadmium-tetramminjodat,  $\text{Cd}(\text{JO}_3)_2, 4\text{NH}_3$ . — Cadmiumjodat, das noch etwas Wasser enthält, läßt sich nach Angaben Rammelsbergs<sup>1)</sup> darstellen. Bei  $100^\circ$  getrocknet, enthielt dieser Körper 73.97 %  $\text{JO}_3$ , während wasserfreies Salz 75.68 %  $\text{JO}_3$  enthalten soll. Bei achtstündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  entstand eine fast wasserfreie Verbindung:

0.0700 g Sbst.: 0.0526 g  $\text{JO}_3$ .

$\text{Cd}(\text{JO}_3)_2$ . Ber.  $\text{JO}_3$  75.68. Gef.  $\text{JO}_3$  75.14.

Die Substanz war schwach bräunlich gefärbt, ohne daß sich freies Jod in ihr nachweisen ließ. Ihre Dichte betrug 6.46 bezw. 6.50, im Mittel 6.48. Sie vermochte innerhalb eines Tages etwa zwei Mole-

<sup>1)</sup> Rammelsberg, Pogg. Ann. 44, 566.



0.5822 g Sbst.: 0.2270 g CdSO<sub>4</sub>. — 0.0895 g Sbst.: 0.0595 g JO<sub>3</sub>. —  
 0.0654 g Sbst.: 0.0436 g JO<sub>3</sub>. — 0.2875 g Sbst.: 21.05 ccm <sup>2</sup>/<sub>10</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Cd(JO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4NH<sub>3</sub>. Ber. Cd 21.20, JO<sub>3</sub> 65.98, NH<sub>3</sub> 12.82.  
 Gef. » 21.02, » 66.48, 66.67, » 12.45.

Die Dichte des Tetrammins betrug 3.23, 3.26 und 3.20, im Mittel 3.23. Seine Tension betrug bei

Temp.:	91°	101°	110°
Druck:	381	486	709 mm.

Hieraus berechnet sich die Dissoziationswärme zu 13.7 Cal. Versuche, in der Kälte weitere Ammoniakmoleküle anzulagern, führten zu keiner Gewichtsvermehrung; aber die so vorbehandelte Substanz zeigte wesentlich abweichende Tensionswerte:

Temp.:	23.5°	31°	41.5°	54°	65°
Druck:	56	95	169	202	222 mm

Diese hohen Drucke sind vielleicht nur Folge adsorbierenden Ammoniaks.

Die beigegebene Kurventafel enthält in ausgezogenen Linien die tatsächlich gemessenen Druck-Temperaturkurven, in gestrichelten Linien diejenigen Kurventeile, die sich durch Berechnung ergeben. Im einzelnen muß hier auf die Dissertation von A. Jahnsen verwiesen werden. Die Berechnung erfolgte teilweise nach Ramsay-Young, indem die Tensionskurve des Kupferpentaminjodates (willkürlich) als Normalkurve benutzt wurde, teilweise unter der gleichfalls nur beschränkt zulässigen Voraussetzung, daß die ermittelten Explosionspunkte der Temperatur entsprechen, bei der die Substanzen Atmosphärendruck erreichen (vergl. Einleitung).

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

### 8. Frédéric Reverdin und Armand de Luc: Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins.

(Eingegangen am 22. Dezember 1914.)

Gelegentlich unserer Versuche über die Nitrierung von Dimethyl-*m*-anisidin, deren Resultate wir letzthin veröffentlichten<sup>1)</sup>, haben wir eine Verbindung von noch unbekannter Konstitution erwähnt, die man durch die Einwirkung von Kalilauge auf das Nitroamin des Dinitro-4.6-monomethyl-3-anisidins erhält.

Man weiß aus früheren Untersuchungen, daß man in gewissen substituierten Verbindungen sehr leicht die Nitromethylaminogruppe  $\cdot\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{matrix}$  durch Hydroxyl ersetzen kann, wenn man sie mit Kalilauge erwärmt;

<sup>1)</sup> B. 47, 1537 [1914].