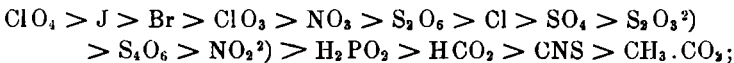


75. Fritz Ephraim und Edouard Bolle: Über die Natur der Nebenvalenzen. XI. Ammoniakate des Zinks.

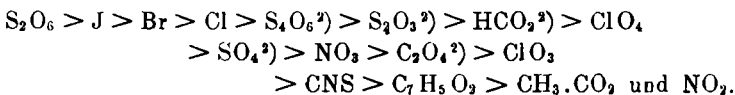
(Eingegangen am 18. März 1915.)

Die Haftfestigkeit des Neutralteils in Verbindungen wie $[Me(NH_3)_x]X_2$ wird durch mindestens zwei sich superponierende Einflüsse bedingt, durch den Einfluß des kationischen Metalls und den des Anions¹⁾. In der neuten Abhandlung über diesen Gegenstand wurde auseinandergesetzt, daß diese Einflüsse entgegengesetzt gerichtet sind. In der Haftfestigkeit des Neutralteils kommt also die Resultante dieser beiden Einflüsse zum Ausdruck, und diese wird je nach dem Überwiegen des anionischen oder kationischen Einflusses so verschieden sein können, daß auch bei analog zusammengesetzten Verbindungen ein Parallelismus verschwinden kann.

Die folgende Untersuchung bringt ein Beispiel hierfür. Ersetzt man in den Hexa- und Pentamminen des Nickels dieses Metall durch Zink, so ergibt sich eine wesentlich andere Reihenfolge der Zerfallstemperaturen. Diese Reihenfolge war beim Nickel¹⁾:



beim Zink aber wurde sie wie folgt ermittelt:



Die Beständigkeitsgrenze der hier zitierten Nickelverbindungen bei Atmosphärendruck liegt um mehr als 200° verstreut, die der Zinkverbindungen liegt innerhalb 70°; man sieht daraus, daß beim Nickel der Wechsel des Anions einen größeren Einfluß ausübt als beim Zink.

Im übrigen sei die theoretische Erörterung noch aufgeschoben, bis mehr Material gesammelt ist; nur darauf sei schon aufmerksam gemacht, daß die Pentammine sich überwiegend bei Salzen zweibasischer Säuren finden. Nimmt man an, daß bei ihnen der Säurerest eine Koordinationsstelle des inneren Komplexes mit besetzt, so ist die Koordinationszahl 6 auch bei den Pentamminen erfüllt und es wäre dann erklärlich, daß sie, wie mehrfach erörtert, den Hexamminen in der Zerfallstendenz überaus nahe stehen.

Zinknitrat mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

André³⁾ will aus ammoniakalischen Zinknitratlösungen Krystalle einer Verbindung $[Zn(NO_3)_2, 4NH_3]_2, 2H_2O$ erhalten haben; der Wassergehalt dieser

¹⁾ B. 46, 3104 [1913]. ²⁾ Pentammin. ³⁾ C. r. 100, 639 [1885].

Verbindung ist zweifellos ein zufälliger. Konowalow¹⁾ schloß aus dem über einer ammoniakalischen Zinknitratlösung herrschenden Ammoniak-Partialdruck auf die Existenz einer Verbindung $Zn(NO_3)_2, 4NH_3$, ohne eine solche zu isolieren. Eine Darstellung aus wasserfreiem Zinknitrat und Ammoniakgas konnten wir nicht ausführen, da sich das Hydrat des Zinknitrats auch bei vorsichtigem Entwässern, entgegen den Angaben von Pierre²⁾, unter Verlust von etwas Salpetersäure zersetzt. Dagegen kann man zur Gewinnung eines Ammoniakates folgendermaßen verfahren:

Man leitet in eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung von Zinknitrat so lange Ammoniakgas ein, bis das sich anfangs abscheidende Zinkhydroxyd wieder gelöst hat; sodann sättigt man weiter unter guter Kühlung mit dem Gase. Wenn die Lösung sehr stark ammoniakalisch ist, so scheiden sich in reichlicher Menge Krystalle ab, die abfiltriert und auf Ton getrocknet, dem Tetrammin entsprechen.

0.2134 g Sbst.: 32.88 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2588 g Sbst.: 0.0778 g ZnO.
 — 0.2034 g Sbst.: 31.07 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2446 g Sbst.: 0.0593 g ZnO.
 $Zn(NO_3)_2, 4NH_3$. Ber. NH₃ 26.45, Zn 25.28.
 Gef. » 26.23, 26.00, » 24.42, 24.24.

Kühlt man unter dauerndem Ammoniakeinleiten mit Schnee anstatt mit Wasser, so erhält man eine andere Verbindung, die sich in großer Ausbeute in Kryställchen abscheidet, aber im Exsiccator bei Zimmertemperatur fast völlig zerfließt. Es liegt hier jedenfalls ein wasserhaltiges Ammoniakat vor, das bereits bei wenig höherer Temperatur der Zersetzung anheim fällt. — Das Tetrammin zeigte folgende Ammoniak-tension:

Temp.:	107	120	134	145	154	161	167	173	183	190	201	208°
Druck:	18	28	39	56	80	108	138	178	272	364	586	560 mm.

Die relativ geringe Tension dieser Verbindung machte es wahrscheinlich, daß bei niederer Temperatur noch ein höheres Ammoniakat existenzfähig sei. Ein solches konnte in der Tat erhalten werden, als das Tetrammin einige Zeit unter Abkühlung in Eis mit Ammoniakgas behandelt wurde; es nahm dabei noch zwei Moleküle Ammoniak auf.

1.674 g Sbst. absorbierten 0.219 g NH₃, ber. für 2 Mol. 0.221 g. — 0.2004 g Sbst.: 42.20 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

$Zn(NO_3)_2, 6NH_3$. Ber. NH₃ 35.05. Gef. NH₃ 35.85.

Einige Male betrug die addierte Ammoniakmenge sogar noch etwas mehr als sechs Moleküle; es bleibe vorläufig dahingestellt, ob ein Heptammin existiert oder nicht.

Das Hexammin besitzt einen sehr hohen Ammoniakdruck.

Temp.:	0	6	10	15	20	25	30	33°
Druck:	159	216	265	336	423	531	666	756 mm.

¹⁾ *Jk.* 31, 910 [1899]. ²⁾ *A. ch.* [3] 16, 247.

Zinkthiosulfat mit 3 und 5 Mol. Ammoniak.

Ein gut krystallisiertes Triammin erhält man auf ganz gleiche Weise, wie das Tetramminnitrat. Es bildet nadelförmige Krystalle, die auf Ton über Natronkalk getrocknet werden können. Rammelsberg¹⁾ gibt an, durch Fällen der ammoniakalischen Lösung von Zinkthiosulfat mit Alkohol ein Diammin erhalten zu haben.

0.2334 g Sbst.: 0.0964 g ZnS. — 0.2062 g Sbst.: 29.34 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₂O₃, 3 NH₃. Ber. Zn 28.50, NH₃ 22.36.
 Gef. » 27.67, » 24.22.

Temp.: 64 84 98 109 115 120 132 152 162 172^o
 Druck: 23 56 109 153 165 172 182 192 315 788 mm.

Diese Kurve verläuft durchaus unregelmäßig. Nachdem sie zuerst etwas angestiegen ist, wohl infolge eines zu hohen Ammoniakgehaltes der Substanz, der auch aus der Analyse hervorgeht, steigt sie bis 150^o nur sehr wenig weiter. Bei höherer Temperatur wird dann die Druckvermehrung plötzlich sehr groß und es ist keine rechte Druckkonstanz zu erreichen. Da gleichzeitig ein gelbes Sublimat auftritt, so erleidet der Körper zweifellos eine unerwünschte Zersetzung und die Druckvermehrung ist auf eine Nebenreaktion zurückzuführen. Der wahre Ammoniakdruck der Substanz ist also jedenfalls noch geringer, als er durch die obigen Zahlen angegeben wird. Wiederholung des Versuches lieferte stets das gleiche Resultat.

Behandelt man das trockne Triammin bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas, so addiert es noch zwei weitere Moleküle. Bei Abkühlung in Eis erfolgt dann keine weitere Gewichtszunahme mehr.

0.2314 g Sbst.: 43.99 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₂O₃, 5 NH₃. Ber. NH₃ 32.44. Gef. NH₃ 32.37.
 Temp.: 15 24 37 44 54 59^o
 Druck: 28 74 209 322 634 790 mm.

Zinkdithionat mit 5 Mol. Ammoniak.

Beim Abkühlen einer warmen, ammoniakalischen Lösung von Zinkdithionat will Rammelsberg²⁾ eine Verbindung von der Formel ZnS₂O₆, 4 NH₃ erhalten haben. Bei gleichem Verfahren erhielten wir jedoch ein Produkt, das außer Ammoniak noch Wasser aufgenommen hatte und dessen Wassergehalt einem Molekül so nahe kam, daß man ihm wohl unbedenklich die Formel ZnS₂O₆, 4 NH₃, H₂O zuerteilen kann. Dieses Wasser entweicht, wenn man eine Tensionsbestimmung auszuführen versucht.

0.2154 g Sbst.: 0.0688 g ZnS. — 0.2192 g Sbst.: 29.04 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₂O₆, 4 NH₃, H₂O. Ber. Zn 20.9, NH₃ 21.86.
 Gef. » 21.4, » 22.09.

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 62.

²⁾ Pogg. Ann. 58, 297.

Digiert man die Substanz längere Zeit bei 95° in einem Ammoniakstrom, so wird das Wasser ausgetrieben, ohne daß wesentliche Mengen von basischem Dithionat entstehen. Bei weiterem Behandeln bei Zimmertemperatur wird dann das Wasser durch Ammoniak ersetzt und es entsteht das Pentammin:

0.2312 g Sbst.: 0.0736 g ZnS. — 0.2284 g Sbst.: 34.50 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₂O₆, 5 NH₃. Ber. Zn 20.96, NH₃ 27.41.
 Gef. > 21.32, > 25.73.

Die geringe Analysendifferenz ist jedenfalls auf Bildung von etwas basischem Salz zurückzuführen.

Temp.:	24	40	54	60	67°
Druck:	27	77	245	385	630 mm.

Nach Aufnahme dieser Kurve blieb die Apparatur bis zum folgenden Tage stehen; alsdann wurde eine geringe Menge von nicht resorbiertem Ammoniak abgesaugt und die Tension nochmals aufgenommen. Dabei wurden Tensionswerte erhalten, die nicht unwesentlich größer sind, als die ersten:

Temp.:	47	60	69°
Druck:	187	418	715 mm.

Offenbar hatte sich die Oberfläche beim Stehen verkleinert und dadurch die adsorbierende Kraft verringert.

Zinktetrathionat mit 3 und 5 Mol. Ammoniak.

Eine konzentrierte Lösung von Zinkbiosulfat wird mit der berechneten Menge Jod versetzt und, ohne das gebildete Tetrathionat vom Jodid zu trennen, mit Ammoniakgas behandelt. Kühlt man dabei stark ab, so krystallisiert das Triammin in wasserfreier Form aus. Es wurde auf Ton über Natronkalk getrocknet.

0.2078 g Sbst.: 0.0606 g ZnS. — 0.2030 g Sbst.: 20.43 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.
 ZnS₄O₆, 3 NH₃. Ber. Zn 19.11, NH₃ 15.00.
 Gef. > 19.53, > 17.14.

Die Verbindung ZnS₄O₆, 4 NH₃ würde 18.21 Zn und 19.05 NH₃ verlangen.

Die Tensionsbestimmung ergab eine sehr schrägliegende Kurve, wahrscheinlich beginnt die Verbindung schon oberhalb 130° sich zu zersetzen, denn man bemerkt oberhalb dieser Temperatur das Auftreten eines gelben Sublimats.

Temp.:	109	125	139	149	159	177°
Druck:	17	34	70	155	300	585 mm.

Behandelt man diese Verbindung bei Zimmertemperatur mit gasförmigem Ammoniak, so geht sie in das Pentammin über. Auch in Eis wird keine größere Ammoniakmenge aufgenommen.

0.2412 g Sbst.: 34.98 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

ZnS₄O₆, 5 NH₃. Ber. NH₃ 24.73. Gef. NH₃ 24.96.

I. Aufn.	Temp.:	2	11	25	33	37	45	60°
	Druck:	21	36	89	148	197	348	796 mm.
II. Aufn.	Temp.:	20	28	42	50	59°		
	Druck:	55	108	322	538	797 mm.		

Zinksulfit mit 3 Mol. Ammoniak.

Rammelsberg¹⁾ erhielt durch Verdampfen einer ammonikalischen Lösung von Zinksulfit in gelinder Wärme eine Verbindung von der Formel ZnSO₄, NH₃; Prud'homme²⁾ beschreibt den Körper ZnSO₄, 2 NH₃, den er gelegentlich der Behandlung von Ammoniumbisulfit mit Zinkspänen und Ammoniak beobachtet hatte. Beide Substanzen sind sehr wahrscheinlich Zufallsprodukte. Das bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigte Ammin ist ein Triammin. Es nimmt übrigens auch in einer Kältemischung keine größeren Ammoniakmengen mehr auf. Zur Darstellung wird eine möglichst konzentrierte Lösung von Zinksulfit in Ammoniak mit gasförmigem Ammoniak gesättigt und dann mit alkoholischem Ammoniak versetzt. Es fällt ein Öl aus, das bei weiterem Behandeln mit Ammoniakgas krystallinisch erstarrt. Zur Analyse wurde über Natronkalk getrocknet.

0.2090 g Sbst.: 32.05 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄. — 0.2840 g Sbst.: 0.0946 g Zn. — 0.2490 g Sbst.: 24.84 ccm $\frac{1}{10}$ -J.

ZnSO₃, 3 NH₃. Ber. Zn 33.16, NH₃ 26.02, SO₂ 32.65.
Gef. » 33.31, » 26.10, » 31.98.

Temp.:	52	61	74	87	96	106	114°
Druck:	59	77	102	155	250	500	790 mm.

Die Einstellung der Punkte erfolgte langsamer als gewöhnlich.

Zinkhalogenide mit 6 Mol. Ammoniak.

Die bereits von Ephraim³⁾ aufgenommenen Tensionskurven dieser Verbindungen hatten zum Teil Veranlassung zu dieser Arbeit gegeben. Ihre von den analogen Nickelverbindungen völlig abweichende Lage machte es wünschenswert, sie mit möglichster Schärfe aufzunehmen. Es wurde hier besonders gut für völlige Sättigung mit Ammoniak gesorgt. Die Kurve des Chlorides deckte sich vollkommen mit der von Ephraim aufgenommenen, die des Jodides lag um ein ganz geringes tiefer, die des Bromides ein wenig höher. Obgleich die Unterschiede unwesentlich sind, seien unsere Messungen wenigstens für das Bromid und Jodid wiedergegeben.

¹⁾ Pogg. Ann. 67, 255.

²⁾ Bull. Soc. Mulhouse 70 216 [1899].

³⁾ Ph. Ch. 81, 518 [1913].

Jodid.	Temp.:	11	17	23.5	30	35	40	44	48	53	60	67°
	Druck:	29	43	66	97	134	180	224	280	365	530	749 mm.
Bromid.	Temp.:	12	22	27	34	41	45	50	53	58	60	63 64°
	Druck:	30	72	98	149	222	277	366	432	562	630	727 mm.

Zinkperchlorat mit 6 Mol. Ammoniak.

Das Nickel-hexammin-perchlorat hatte von allen Nickel-hexamminen die geringste Ammoniak-Tension. Es war daher von besonderem Interesse, die Eigenschaften des Zink-hexammin-chlorats kennen zu lernen. Salvadori¹⁾ hatte durch Fällen einer Zinkperchloratlösung mit Ammoniak das Tetrammin erhalten. Behandelt man dies bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas, so addiert es leicht zwei weitere Moleküle. Die Tension der so erhaltenen Verbindung bildete in keiner Hinsicht ein Extrem; das Gleichgewicht stellte sich hier sehr leicht ein.

$Zn(ClO_4)_2, 6NH_3$. Ber. NH_3 27.6. Gef. NH_3 28.5.

Temp.:	—8	—2.5	3	10	16	22	28	35	42°
Druck:	48	76	106	155	213	291	385	548	785 mm.

Zinknitrit mit 1 (?) Mol. Ammoniak.

Eine Mischung berechneter Mengen von festem Natriumnitrit und Zinkvitriol wird einige Tage bei Zimmertemperatur mit Alkohol digeriert, das entstehende Natriumsulfat wird abfiltriert und die Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck eingedunstet. Leitet man in die so konzentrierte Flüssigkeit Ammoniakgas, so scheidet sich hauptsächlich Ammoniumnitrit aus; dampft man aber zur Trockne, so erhält man einen Rückstand, der annähernd der Zusammensetzung $Zn(NO_2)_2$ entspricht, aber wohl auch etwas basisches Salz enthält.

0.0984 g Sbst.: 0.0474 g ZnO.

$Zn(NO_2)_2$. Ber. Zn 41.40. Gef. Zn 40.08.

Dieser Rückstand nahm beim Behandeln mit Ammoniak etwa ein Molekül des Gases auf.

0.2560 g Sbst.: 16.76 ccm $\frac{1}{10}$ -H₂SO₄.

Temp.:	25	45	55	64	73	80	86°.
Druck:	25	55	79	103	134	158	181 mm.

Nach Absaugen von etwas Ammoniak ergab sich folgende Kurve:

Temp.:	52	66	76	88	102	112	121	128°.
Druck:	36	76	103	130	190	275	437	600 mm.

Diese Werte besitzen nicht den gleichen Grad von Zuverlässigkeit, wie die bei den anderen Verbindungen erhaltenen. Das Aussehen der Substanz

¹⁾ G. 40, II, 9.

ließ zu wünschen übrig und die Schräglage der Kurve deutet auf eine gewisse Anormalität; allerdings sind solche Schräglagen bei niederen Ammoniakaten keine Seltenheit. Immerhin haben die erhaltenen Resultate für die allgemeine Charakteristik einigen Wert.

Ameisensaures Zink mit 5 Mol. Ammoniak.

Ameisensaures Zink wurde durch zweistündiges Erhitzen auf 140° entwässert und dann bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas behandelt.

2.055 g Sbst. addierten 0.737 g NH₃.

(HCO₂)₂Zn, 5NH₃. Ber. NH₃ 35.41. Gef. NH₃ 35.89.

Temp.:	8	14	19	23	28	36	42	46	51°.
Druck:	59	90	125	160	215	343	475	582	745 mm.

Essigsäures Zink mit 2 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Zinkacetat erhielten wir nach einer Methode, die der von Peter und de Rochefontaine¹⁾ angegebenen ähnlich ist; wir kochten das bei 150° entwässerte, etwas zersetzte Acetat im Soxhlet-Apparat mit Eisessig aus und erhielten nach einigen Stunden im unteren Kolben genügende Mengen des sehr schön krystallisierenden wasserfreien Acetats.

1.92 g Sbst. addierten 0.35 g NH₃; ber. für 2 Mol. 0.36 g.

Temp.:	104	114	118	122	130	136	138	145	147	148°.
Druck:	33	57	74	98	179	280	343	595	707	788 mm.

Die Kurve ist ein wenig steiler, als die Normalkurve; vielleicht tritt schon eine sehr geringe anderweitige Zersetzung ein.

Oxalsaures Zink mit 5 Mol. Ammoniak.

Zinkoxalat, das durch allmähliches Erwärmen auf 140° entwässert worden war, absorbiert beim Abkühlen mit kaltem Wasser, besser mit Eis, 5 Moleküle Ammoniak. Arbeitet man bei Sommertemperatur ohne Kühlung, so scheinen nur zwei Moleküle des Gases aufgenommen zu werden.

1.98 g Sbst. absorbierten ohne Kühlung 0.43 g, mit Kühlung 1.10 g NH₃; ber. für 2 Mol. NH₃ 0.44 g; ber. für 5 Mol. NH₃ 1.10 g.

Temp.:	-17	-13	-8	-6	-3	2	7	10	15°.
Druck:	40	63	106	130	174	248	335	398	536 mm.
Temp.:				18	21	22°.			
Druck:				639	743	780 mm.			

¹⁾ Bl. 42, 574 [1884].

Zinkrhodanid mit 2, 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Eine wäßrige Lösung von Zinkrhodanid wurde mit konzentriertem Ammoniak versetzt, stark eingedampft, nochmals mit konzentriertem Ammoniak aufgenommen und eingedunstet. Aus der sehr konzentrierten Lösung schieden sich im Exsiccator sehr schöne große Krystalle ab, die über Natronkalk nicht verwitterten. Sie waren wasserfrei und stellten das Diammin dar.

0.3128 g Sbst.: 0.1432 g ZnS.
— 0.2318 g Sbst.: 35.06 ccm
%₁₀-H₂SO₄.

Zn(CNS)₂, 2NH₃.

Ber. Zn 30.33, NH₃ 15.81.

Gef. » 30.65, » 14.59.

Die Substanz addiert bei Zimmertemperatur 2 Moleküle Ammoniak und geht in das Tetrammin über, in Eis addiert sie abermals 2 Moleküle Ammoniak und liefert das Hexammin.

1.55 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.24 g NH₃, in Eis 0.43 g NH₃; ber. für 2NH₃ 0.24 g; für 4NH₃ 0.49 g.

Tension des Tetrammins:

Temp.: 31 45 57 64 72°

Druck: 20 44 84 126 202 mm.

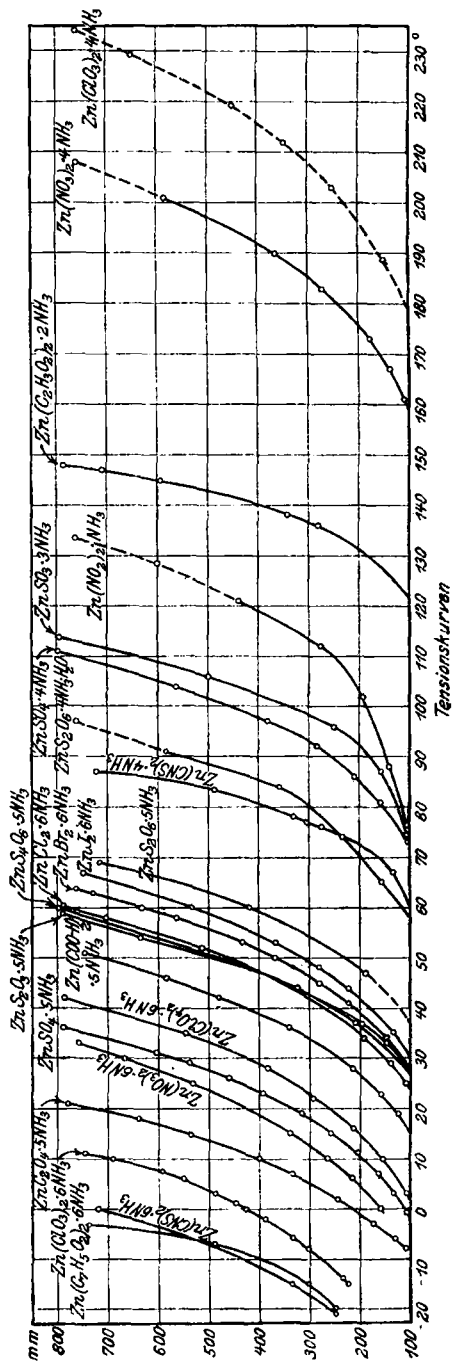
Temp.: 77 80 85 88°

Druck: 302 388 590 770 mm.

Tension des Hexammins:

Temp.: -21 -15 0°

Druck: 250 335 718 mm.



Benzoesaures Zink mit 4 und 6 Mol. Ammoniak.

Benzoesaures Zink wird durch Umsetzung konzentrierter Lösungen von Natriumbenzoat und Zinksulfat wasserfrei erhalten. Es addiert bei Zimmertemperatur 4, in einer Kältemischung noch 2 Moleküle Ammoniak.

1.54 g Subst. addierten bei Zimmertemperatur 0.32 g NH_3 , in einer Kältemischung 0.55 g NH_3 ; ber. für 4 Mol. NH_3 0.34 g, für 6 Mol NH_3 0.51 g.

Temp.: -20 -15 -7 -3°.

Druck: 250 308 490 738 mm.

Die Dissoziationswärmen.

Aus der folgenden Tabelle ergibt sich die Reihenfolge der Haftfestigkeiten des Ammoniaks am Salz-molekül. Die Q-Werte wurden nach der Nernstschen Formel berechnet.

Verbindung	absolute Temp. der Dissoziation	Bildungswärme Q
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 4 \text{NH}_3^1)$	507°	18.6 Cal.
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{NH}_3$	481°	17.6 »
$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, 2 \text{NH}_3$	420.5°	15.2 »
$\text{Zn}(\text{NO}_2)_2, \text{NH}_3$	406.5°	14.6 »
$\text{ZnSO}_3, 3 \text{NH}_3$	386°	13.8 »
$\text{ZnSO}_4, 4 \text{NH}_3^2)$	383°	13.7 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_6, 4 \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}$	370°	13.0 »
$\text{Zn}(\text{CNS})_2, 4 \text{NH}_3$	361°	12.8 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_6, 5 \text{NH}_3$	343°	12.1 »
$\text{ZnJ}_2, 6 \text{NH}_3$	340°	12.0 »
$\text{ZnBr}_2, 6 \text{NH}_3$	337°	11.9 »
$\text{ZnCl}_2, 6 \text{NH}_3$	332.5°	11.7 »
$\text{ZnS}_4\text{O}_6, 5 \text{NH}_3$	332°	11.7 »
$\text{ZnS}_2\text{O}_8, 5 \text{NH}_3$	331°	11.7 »
$\text{Zn}(\text{CO}_2\text{H})_2, 5 \text{NH}_3$	324.5°	11.4 »
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2, 6 \text{NH}_3$	314°	11.0 •
$\text{ZnSO}_4, 5 \text{NH}_3^2)$	308.5°	10.8 »
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6 \text{NH}_3$	306°	10.7 »
$\text{ZnC}_2\text{O}_4, 5 \text{NH}_3$	294°	10.2 »
$\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2, 6 \text{NH}_3^1)$	284.5°	9.9 »
$\text{Zn}(\text{CNS})_2, 6 \text{NH}_3$	274°	9.5 »
$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, 6 \text{NH}_3$	270°	9.3 »

Anhang. Über einige Kupfer-Ammoniak-Verbindungen.

Die größte Ähnlichkeit mit den Ammoniakaten des Zinks hatten diejenigen des Kupfers gezeigt, sie sind z. B. neben denen des Zinks die einzigen, deren Halogenid-Ammoniak-Tensionen außerordent-

1) F. Ephraim und A. Jahnsen, B. 48, 46 [1915].

2) F. Ephraim, Ph. Ch. 83, 213 [1913].

lich nahe aneinander liegende Werte ergaben, und deren Hexamminchlorat¹⁾ eine sehr beträchtliche Tension zeigt, während bei der anderen Gruppe, deren Repräsentant die Nickel-Ammine sind, bedeutende Unterschiede bei den Tensionen der Halogenid-Ammoniake auftreten und das Hexamminchlorat nur schwache Tension besitzt. Eine Erweiterung unserer Kenntnisse der Kupfer-Ammoniak-Verbindungen war daher wünschenswert, um zu sehen, wie weit die Ähnlichkeit mit den Zinkverbindungen und die Unähnlichkeit mit den Nickelverbindungen reicht.

Die Hexammine des Kupferchlorids, -bromids und -jodids hat Ephraim²⁾ bereits beschrieben. Ergänzend kann noch mitgeteilt werden, daß der zunächst schwache Anstieg der Tensionskurven, den Ephraim z. B. beim Jodid erörtert hat, auch beim Chlorid und Bromid regelmäßig zuerst auftrat. Diese Kurven nehmen aber alle eine ganz regelmäßige Form an, wenn man aus den Substanzen ein wenig Ammoniak absaugt; es ist daher wahrscheinlich, daß die beobachtete, stets bemerkbare Unregelmäßigkeit auf eine geringe Beimischung irgend einer Verunreinigung von höherem Ammoniakdruck zurückzuführen ist, vielleicht auf etwas Cuprosalz. Recht auffällig ist auch, und vielleicht auf die gleiche Ursache zurückzuführen, daß die absorbierte Ammoniakmenge wenigstens beim Chlorid und Jodid, immer merklich unterhalb 6 Molekülen bleibt und oft 5.5 Moleküle nur wenig übersteigt. Es ist in dieser Verunreinigung aber keine Gefahr für die richtige Aufnahme der Kurve zu erblicken, denn wenn man durch Absaugen noch recht beträchtliche Ammoniakmengen aus der Substanz entfernt, so wird die Tension des Rückstandes nicht herabgesetzt, sie bildet sich stets in gleicher Weise wieder heraus. Es tritt hier keine Bildung fester Lösungen auf, die zuweilen das Kurvenbild beim Abbau so beträchtlich entstellt.

Nach Erkenntnis dieser Verhältnisse wurde eine reguläre Tensionskurve des Jodids dadurch erhalten, daß zuerst aus der zu untersuchenden Substanz soviel Ammoniak abgepumpt wurde, daß die beigemengte Verunreinigung völlig zersetzt war. Es ergab sich dann folgendes Kurvenbild:

Temp.:	56	76	86	90	93	98	106	113.5	120°.
Druck:	46	98	156	199	238	300	428	576	753 mm.

Diese Substanz enthielt übrigens nur 22.0 % NH_3 . Das Pentammin beansprucht 21.0 %, das Hexammin 24.3 %. Daß die Cuprijodid-Ammoniake an der Luft außer Ammoniak auch Jod abgeben, ist bereits von Richards und Oenslager³⁾ beobachtet worden.

¹⁾ Ephraim und Jahnsen, B. 48, 46 [1915]. Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Verbindung $\text{BeCl}_2, 6\text{NH}_3$ nicht wiedererhalten werden konnte. Es scheint bei der Untersuchung eine instabile Form erhalten worden zu sein, die nicht jedesmal auftritt.

²⁾ Ph. Ch. 81, 513 [1913]. ³⁾ Am. 17, 302 [1895].

Kupferacetat mit 4 Mol. Ammoniak.

Wasserfreies Kupferacetat addierte, gemäß den Angaben der Literatur, 4 Moleküle Ammoniak; ein ammoniakreicheres Produkt soll nach Horn¹⁾ erst unterhalb -22° beständig sein.

Temp.:	0	24.5	37	44	51	58	65	73	78°.
Druck:	5	45	99	157	237	332	435	617	770 mm.

Kupferoxalat mit 5 Mol. Ammoniak.

Die bereits von Horn beschriebene hellblaue Verbindung zeigt langsamere Druckeinstellung als die anderen Ammine.

Temp.:	7	23.5	33	36°.
Druck:	7	212	528	665 mm.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

76. Paul Freytag: Über einige Abkömmlinge der α -Aminomethyl-essigsäure und α -Amino-diäthyl-essigsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. März 1915.)

In der Reihe der α -Aminoketone der Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CRR}_1 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in welcher R und R_1 Alkyl bedeutet, ist bisher nur das niedrigste Glied $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (V.) durch die Untersuchungen S. Gabriels²⁾ bekannt; es wurde bereitet aus α -Amino-isobuttersäure (I.) auf einem Wege, dessen Verlauf aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

- | | | | |
|------|--|--|---------------|
| I. | $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; | + Phthalsäureanhydrid | \rightarrow |
| II. | $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$; | + PCl_5 | \rightarrow |
| III. | $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COCl}$; | + C_6H_6 ; AlCl_3 | \rightarrow |
| IV. | $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; | + HCl | \rightarrow |
| V. | $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. | | |

Im Nachstehenden beschreibe ich Versuche, zwei homologe Aminosäuren, d. i.:

- α -Amino-diäthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, und
 α -Amino-methyl-äthyl-essigsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$,

ähnlichen Umsetzungen zu unterwerfen.

Die Reaktionen nahmen im allgemeinen den erwarteten Verlauf. Es sei aber bemerkt, daß eine dem Körper IV entsprechende Ver-

¹⁾ Am. 35, 279 [1906]; 39, 195, 506 [1908].

²⁾ B. 44, 60 [1911].