

**70. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.
XVIII. Octammine. — Volumwirkung des Anions.**

(Mitbearbeitet von Hrn. E. Rosenberg.)

(Eingegangen am 8. Januar 1918.)

Die Fähigkeit zur Nebervalenzbindung eine Raumfrage. — Schon wiederholt habe ich im Laufe der Untersuchungen über die Natur der Nebenvalenzen¹⁾ auf die große Bedeutung hingewiesen, die der räumliche Umfang der Molekülteile für die Bildungsmöglichkeit von Anlagerungsverbindungen besitzt. Bei komplexen Verbindungen war diese Bedeutung so groß, daß vielfach aus der Raumerfüllung ihrer Einzelbestandteile die Beständigkeit des Komplexes theoretisch vorausberechnet werden konnte. Dies traf bei Berücksichtigung der Größe des Neutralteils ebensowohl zu, wie bei der des kationischen Kernes. Noch nicht erwiesen war sie für die Größe des Anions.

Abnorme Anlagerungsfähigkeit des Kations bei abnorm großem Anion. — Im Folgenden wird nun gezeigt werden, daß bei räumlich sehr großem Anion auch eine ganz besonders starke Additionsfähigkeit des Kations für Neutralteile vorliegt. Nur recht wenig Fälle sind bisher bekannt, in denen sich mehr als sechs Moleküle Ammoniak um ein Metallatom zu gruppieren vermögen²⁾. Ihre Zahl läßt sich aber außerordentlich vermehren, wenn man Ammoniakate von Salzen herstellt, deren Anion-Volumen das des Kations sehr erheblich übertrifft. Hierzu geeignet sind z. B. eine ganze Reihe von Salzen organisch-aromatischer Säuren, wie der Benzoesäure, der Naphthoyl-benzoesäure, der Sulfanilsäure, der β -Naphthalin-sulfosäure, ihres Dibromderivates usw., die im Folgenden beschrieben werden. In ihnen nimmt der Säurerest einen soviel größeren Raum ein, als das Metallatom, daß im Raumgitter des Krystalls, in dem jedes Metallatom gemäß den Überlegungen von Pfeiffer³⁾ zwischen je acht Säurereste eingebaut ist, um die Metallatome herum Höhlen entstehen müssen, die von Ammoniakmolekülen ausgefüllt werden können, wenn überhaupt das Metallatom zu dem Ammoniakmolekül Affinität besitzt. Je größer die Höhle ist, um so bequemer können die Ammoniakmoleküle in ihr Platz finden, d. h.

¹⁾ XVII. Mitteilung: B. 51, 130 [1918].

²⁾ Vergl. A. Werner, Neuere Anschauungen, 1913, 54; Ephraim und Millmann, B. 50, 537 [1917].

³⁾ Z. a. Ch. 92, 376

dem Salz eingelagert werden¹⁾. Die chemische Affinität kommt hier erst zur Geltung durch die günstigen räumlichen Verhältnisse.

Auf diese Weise läßt sich der gar nicht seltene und scheinbar paradoxe Fall verstehen, daß durch Absättigung von Nebenvalenzen eines Salzes seine Fähigkeit, neue Nebenvalenzen zu betätigen, nicht vermindert oder gar erschöpft wird, sondern sich im Gegenteil vergrößert hat. So vermögen z. B. höchsthydratisierte Salze noch mehrere Moleküle Hexamethylentetramin aufzunehmen²⁾, oder, umgekehrt ausgedrückt, wird das Salz-molekül durch Belastung mit einigen so voluminösen Neutralteilen, wie das Hexamethylentetramin es ist, befähigt, ungewöhnlich große Wassermengen aufzunehmen, größere, als es ohne die Belastung mit dem Amin zu binden vermochte. Wie das Hexamethylentetramin wirkt auch das umfangreiche Kaffein-Molekül³⁾, ferner vermag Anilin in das Kaliumjodid-Molekül einzutreten, wenn dies sein Anion durch Aufnahme weiterer Jodatome (Polyjodidbildung) vergrößert hat⁴⁾. In die gleiche Klasse von Erscheinungen gehört auch die Stabilisierung von an sich existenzunfähigen Salzen durch Einbau des Kations in einen Komplex, z. B. des Cuprijodides durch Belastung des Cupriatoms mit Ammoniak-Molekülen, des Cuprithiosulfats⁵⁾, der an sich unbeständigen Schwermetallnitrite durch ähnlichen Einbau⁶⁾ u. a. m.⁷⁾. Eine elektrochemische Erklärung anzunehmen, wie dies bisher zuweilen geschah, ist sicherlich nicht am Platze, wie in den vorhergehenden Arbeiten bereits wiederholt dargetan wurde; überdies würde sie immer nur zur elektrischen Neutralisation, nicht zur Überneutralisation hinführen.

In zahlreichen dieser Fälle ist die von einem Einzel-Ion betätigte Nebenvalenzzahl auf acht gestiegen; welcher Konfiguration das üb-

¹⁾ Selbstverständlich soll damit nicht gesagt werden, daß es sich bei der Einlagerung von Neutralteilen nur um eine mechanische Einschachtelung derselben handelt. Dem widerspricht schon die Ausdehnung, die bei der Einlagerung der Neutralteile eintritt.

²⁾ Barbieri und Calzolari, R. A. L. [5] 19, II, 584; 20, I, 119, 161, 164; Z. a. Ch. 71, 347.

³⁾ Calzolari, G. 42, II, 15; R. A. L. [5] 22, I, 787.

⁴⁾ Moore und Thomas, Am. Soc. 36, 1928.

⁵⁾ Rossi, G. 42, II, 185.

⁶⁾ Scagliarini, R. A. L. [5] 21, II, 88, 151; 22, II, 506; G. 43, II, 452, 457, 461.

⁷⁾ Der Wassergehalt sehr wasserreicher Salze, wie Soda, Borax, Glaubersalz usw., der in der Hauptsache innerhalb eines kleinen Temperatur-Intervalls austreibbar ist, verdankt sein Auftreten wohl auch der Unterstützung der chemischen Bindung durch die mechanischen Verhältnisse.

liche Octaederschema hier Platz zu machen hat, soll vorerst unerörtert bleiben. Es ist aber von vornherein anzunehmen, daß die Änderung der Verteilung der chemischen Kräfte im Molekül bei Einlagerung des siebenten und achten Neutralteils keine sehr wesentliche ist, denn die Farbänderung¹⁾ beim Übergang von Hexammin in Octammin ist nur gering, wenigstens für das bloße Auge; sie wird nie zu einem völligen Farbenumschlag, wie etwa beim Übergang vom Tetrammin zum Hexammin.

Wiederholt habe ich gezeigt, daß die Säurestärke des Anions keinen maßgebenden Einfluß auf die Additionsfähigkeit des Kations besitzt oder höchstens nur insofern einen indirekten, als sie selbst durch andere Faktoren, wie Volumgröße des Säurerestes bedingt ist. So darf man sich auch nicht darüber wundern, daß die relativ schwachen aromatischen Säuren imstande sind, die Ammoniak-Addition mehr zu fördern, als die starken Mineralsäuren. Dennoch war zu beweisen, daß die Ammoniak-Addition ausschließlich am Metallatom und nicht nur am Säurerest vor sich geht. Daß der Benzolkern, auch in dem Zustande, der ihm in den Salzen der Carbon- und Sulfonsäuren zukommt, nicht imstande ist, Ammoniak zu addieren, ergibt sich aus der Unfähigkeit der Alkalisalze der fraglichen Säuren zur Ammoniak-Aufnahme. Daß es aber auch auf die Art des Einbaues des Metalls in die Benzolkerne ankommt, ergibt sich daraus, daß Benzoate zwar imstande sind, acht Moleküle Ammoniak aufzunehmen, Phthalate und die noch umfangreicheren Naphthalate aber nicht. In den Benzoaten ist ja auch jedes zweiwertige Metallatom von zwei, in den Phthalaten und Naphthalaten aber nur von einem Benzolkern begleitet²⁾.

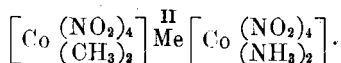
Ebenso wenig spezifisch wie die Gegenwart des Benzolkerns für die Bildung von Octamminen ist, ist es die der Carboxylgruppe, denn auch die Salze der Sulfonsäuren vermögen Octammine zu bilden. Die benzolsulfosauren Salze sind zwar hierzu nicht befähigt, wohl aber die der β -Naphthalin-sulfosäure, wie ja überhaupt die räumliche Wirkung des Naphthalinkerns eine noch größere sein muß, als

¹⁾ Vergl. z. B. A. Hantzsch, B. 50, 1413 [1917].

²⁾ Bei den Salzen mit anorganischen Säuren nimmt die Fähigkeit zur Komplexbildung im allgemeinen mit steigender Valenz des Metalles zu, z. B. addieren Kobalti- und Chromsalze stärker als Kobalto- und Chromverbindungen. In der höheren Stufe ist eben die Zahl und somit der Gesamtumfang der Säurereste verglichen mit dem des Metalls bedeutender, als in der niederen Stufe. Eine andere sterische Erklärung vergl. Ephraim und Millmann, B. 50, 530 [1917].

die des Benzolkerns. Ob im allgemeinen die Derivate des Carboxylrestes die Addition mehr begünstigen, als die des Sulfosäurerestes, muß erst die weitere Untersuchung lehren.

Besondere Versuche zeigten, daß diejenigen rein anorganischen Salze zweiwertiger Metalle, deren Hexammine von allen die stabilsten sind, nämlich das Nickeljodid und -bromid, auch bei -20° keine erhöhte Anlagerungsfähigkeit für Ammoniak besitzen. Nach allem wird es daher sehr wahrscheinlich, daß es bei den Salzen von Benzolderivaten die Raumerfüllung ist, die die starke Additionsfähigkeit für Ammoniak hervorruft, und nicht eine spezifisch »chemische« Wirkung des aromatischen Kernes auf das Ammoniak. Der Beweis hierfür erscheint aber erst erbracht, wenn es gelingt, auf Grund dieser Überlegungen anstelle der organischen Radikale auch rein anorganische zu setzen, die mit größter Raumerfüllung auch abnorme Ammoniak-Addition bewirken. Solche Radikale konnten in der Tat aufgefunden werden. Die räumlich umfangreichsten anorganischen Anionen sind solche mit komplexem Bau; unter ihnen müssen wieder die einwertigen die wirkungsvollsten sein, weil sie sich, wie vorhin für Benzoesäure im Gegensatz zur Phthalsäure erörtert, in größter Zahl um das mehrwertige Kation herumgruppieren können. Von diesem Gesichtspunkt aus gelang es in der Tat, anorganische Salze herauszufinden, die pro kationisches Metallatom mehr als sechs Ammoniakmoleküle binden. Es sind dies, soweit die bisherige Untersuchung reicht, die Nitroprussiate, $\left[\text{Fe} \begin{matrix} (\text{CN})_5 \\ \text{NO} \end{matrix} \right] \text{Me}$, die Tetra-*rhodanato*-diammino-chromiverbindungen, $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{CNS})_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right] \text{Me}$ $\left[\text{Cr} \begin{matrix} (\text{CNS})_4 \\ (\text{NH}_3)_2 \end{matrix} \right]$ und die Tetra-*nitrito*-diammino-Kobaltverbindungen,



Leider gibt es nicht sehr viele rein anorganische Verbindungen, die den gestellten Anforderungen völlig entsprechen, weshalb ja auch bisher Octammine zu den Seltenheiten gehörten.

Störung durch innere Komplexbildung. — Auch bei den Derivaten aromatischer Säuren ist das Versuchsmaterial beschränkter, als es auf den ersten Blick scheint. Bei ihnen ist nämlich die Möglichkeit zur Bildung innerer Komplexverbindungen ausgedehnter, als man gewöhnlich annimmt. Das Auftreten innerkomplexer Bindung kann durch Beobachtung der Farbe und der Löslichkeit kontrolliert werden und geht mit anomalem Additionsvermögen der Salze für Ammoniak Hand in Hand. Um daher bessere Anlagerungswirkung zu erzielen, genügt es nicht allein, den Benzol- oder Naphthalinkern

zu vergrößern, sondern die Substituenten müssen so ausgewählt werden, daß sie ihrerseits das Metallatom nicht beeinflussen und einen Teil seiner Nebenvalenz-Energie binden können. Die Substitution mit Halogenatomen, mit Aminogruppen u. a. m., ja sogar mit ketonähnlichen Radikalen, kann zu Störungen in der Verteilung der Valenzwirkung führen. So vermögen z. B. die Salze der *o*-Naphthoylbenzoesäure ebenso wie die der Benzoesäure acht Moleküle Ammoniak zu addieren, aber die Zerfallstemperaturen liegen trotz des vergrößerten Kernes nicht höher, sondern tiefer als die der Benzoate. Zweifellos steht hier nämlich die Ketogruppe in einem engeren Zusammenhang mit dem Metallatom, sie sucht dies an sich zu fesseln und nimmt einen Teil seiner Affinität in Anspruch, die es sonst den Ammoniakmolekülen zuwenden würde. Fast bewiesen wird dies durch die anomale Farbe der Ammoniakate; so ist das Ammin des Kupfersalzes dieser Säure nicht, wie sonst, dunkelblau, sondern fast weiß. das des Nickelsalzes nicht, wie sonst, violett, sondern gleichfalls fast farblos, schwach rosa. Einen gleichen, in seiner Wirkung noch ausgesprocheneren Fall haben wir bei den Salzen der Dibrom-naphthalin- β -sulfosäure; sie vermögen, obwohl gegen die der β -Naphthalin-sulfosäure durch das Volumen von zwei Bromatomen vergrößert, überhaupt nicht mehr acht Ammoniakmoleküle aufzunehmen, sondern nur deren sechs. Das Metall wendet eben einen Teil seiner freien Affinität den Bromatomen zu, innere Komplexe bildend. Schon die überaus geringe Wasserlöslichkeit der Salze spricht für das Vorliegen der inneren Komplexe, ebenso auch hier die abnormale Färbung.

Innere Komplexe liegen ferner vor bei Salzen der Sulfanilsäure, gleichfalls an Farbe und Schwerlöslichkeit erkenntlich. Hier ist das Metall an die Aminogruppe gebunden, aber offenbar weniger intensiv, als an eventuell herantretende Ammoniakmoleküle, denn die Komplexe können aufgespalten werden, die Aminogruppe wirkt dann nur noch raumvergrößernd und unterstützt noch die Anlagerungsfähigkeit des Metalls für Ammoniak, so daß z. B. das sulfanilsaure Nickel noch acht Moleküle Ammoniak aufzunehmen vermag, während benzolsulfosaures Nickel nur deren sechs absorbieren kann.

Bemerkenswert ist schließlich noch das Verhalten der Salze der α -Naphthalin-sulfosäure. Das Nickelsalz vermag nicht mehr als sechs, das Kupfersalz sogar nicht mehr als drei Moleküle Ammoniak aufzunehmen. Hier sind aber schon die wasserhaltigen Salze in der Farbe durchaus anomal, z. B. das Kupfersalz weiß. Auch ihr Krystallwasser-Gehalt ist ungewöhnlich, er beträgt drei Moleküle. Innere Komplexbildung läßt sich hier schwer denken, vielleicht handelt es sich um Polymerisationserscheinungen (Autokomplexbildung).

Volumen des kationischen Metalls und Additionsfähigkeit. — Die früher aufgestellte Regel, daß die Additionsfähigkeit des kationischen Metalls um so größer ist, je kleiner sein Volumen, bewährt sich, wenigstens im großen und ganzen, auch bei der hier untersuchten Verbindungsklasse. So nimmt die Haftfestigkeit des Ammoniaks, gemessen an der Dissoziationstemperatur, mit nur geringen Abweichungen mit steigendem Volumen des Metallatoms ab. Ein vollkommener Parallelismus darf nach den Resultaten früherer Untersuchungen überhaupt nicht erwartet werden, und ein nicht unbedeutender Teil der scheinbaren Abweichungen mag noch davon herrühren, daß die Dissoziationstemperaturen der verschiedenen Salze der gleichen Säure hier ziemlich nahe aneinander liegen, so daß die unvermeidlichen Versuchsfehler¹⁾ die Differenzen überwuchern; ferner daran, daß die Versuchsfehler gerade bei dieser Körperklasse durch Bildung fester Lösungen beim Ab- und Aufbau besonders groß sind. Die folgende Tabelle gibt die Dissoziationstemperaturen der Octamine von Salzen der Benzoesäure und der β -Naphthalin-sulfosäure, nebst den Atomvolumen der salzbildenden Metalle. Man sieht die Tendenz zur Abnahme der Dissoziationstemperatur mit steigendem Atomvolumen, von den Benzozoten fällt nur das Kupfersalz, von den Salzen der β -Naphthalin-sulfosäure nur das Zinksalz soweit aus der Reihe heraus, daß Versuchsfehler nicht mehr völlig dafür verantwortlich gemacht werden können.

In der Tabelle befinden sich die Atomvolumina neben den Elementen in Klammern.

	Ni (6.59)	Co (5.77)	Fe (7.12)	Cu (7.12)
Benzoate	39°	32.5°	7°	— 5.5°
β -Naphthalin-sulfonate	25.5°	18.5°	3.5°	— 1°
		Mn (7.43)	Cd (8.2) ²⁾	Zn (9.19)
Benzoate		10.5°	ca. 3°	— 2.5°
β -Naphthalin-sulfonate		— 6°	—	1.5°

Von Interesse ist, daß es hier nicht nur die Ammoniakate sind, die sich der Regel fügen, sondern fast besser die Hydrate, was damit zusammenhängt, daß die Affinität des Anions zum Wasser, wenigstens bei den Carbonsäuren, sehr gering ist. Am schönsten sieht man den Zusammenhang zwischen Kationgröße und Wassergehalt bei den bei Zimmertemperatur erhaltenen Salzen der Benzoesäure, wie folgende Übersicht zeigt:

¹⁾ Vergl. z. B. im Versuchs-Teil bei Cadmiumbenzoat.

²⁾ Mit diesem Atomvolum reagiert das Cadmium stets in seinen Salzen, während es in metallischer Form das Volumen 12.92 aufweist.

Benzoat von	Ni (6.59)	Co (6.77)	Fe (7.12)	Cu (7.12)
Zahl der Wassermoleküle im Salz	6	4	3	2
Benzoat von	Mn (7.43)	Cd (8.2) ¹⁾	Zn (9.19)	
Zahl der Wassermoleküle im Salz	2	2	0	

Deutlich nimmt hier mit zunehmendem Volumen des Metalls der Wassergehalt ab. In keinem Falle wurde bei den in dieser Arbeit analysierten Salzhydraten ein Abweichen von dieser Reihenfolge festgestellt, aber die Unterschiede werden verwischt, wenn auch das Anion Affinität zum Wasser betätigt, z. B. wenn anstelle der Carboxylgruppe die Sulfonsäuregruppe tritt. So hat z. B. von den Salzen der β -Naphthalin-sulfosäure das Nickelsalz zwar noch die größte Menge von Wassermolekülen, nämlich deren neun, aber alle anderen Salze haben unter einander gleich viel, nämlich deren sechs.

Eine neue Unterschreitungserscheinung. — Die Bestimmung der Stabilität der Verbindungen geschah wieder durch Feststellung der Ammoniak-Tension. Zu den hierbei auftretenden, schon in früheren Arbeiten beschriebenen Gleichgewichtsstörungen²⁾ trat hier noch eine neue Erscheinung, die darin bestand, daß sich die Ammoniak-Anlagerung erst bei wesentlich tieferer Temperatur vollziehen ließ, als die nachherige Abspaltung. Einmal hergestellt, waren also die Ammoniakate auch bei Temperaturen beständig, bei denen sie noch nicht zu entstehen vermochten. So besitzt z. B. das Kobalt-octaminbenzoat eine wohldefinierte Dissoziationstemperatur von 32.5°; es gelingt aber nicht, oder höchstens überaus langsam, bei Zimmertemperatur oder selbst bei 0° mehr als sechs Moleküle Ammoniak an wasserfreies Kobaltbenzoat anzulagern. Dagegen erfolgt in einer Kältemischung die Absorption zweier weiterer Moleküle rapide, und diese bleiben dann, einmal eingeführt, bis zu 32.5° in der Substanz haften. Läßt man sie entweichen, so ist der nunmehr aufgelockerte Rückstand befähigt, das Ammoniak schon wenig unterhalb 32.5° derart vollkommen zurückzuabsorbieren, daß das Gleichgewicht völlig reversibel erscheint. Auf diese Erscheinung wird später noch einzugehen sein.

Versuche.

Von den im Folgenden beschriebenen Salzhydraten sind einige schon bekannt, besonders die der Benzoate. Die früheren Autoren legten aber meist nur geringen Wert auf die genaue Bestimmung des Wassergehaltes, so daß für unsere Zwecke eine Revision auch der schon beschriebenen Verbindungen notwendig war. Die entwässerten

¹⁾ s. Anm. 2 zu Seite 649.

²⁾ z. B. die Bildung fester Lösungen, zu der besonders die Ammoniakate der Nickelverbindungen hervorragend befähigt sind.

sowie die mit Ammoniak beladenen Salze wurden bisher nicht beschrieben.

Benzoate.

Vermischt man die Lösungen von Natriumbenzoat und von Schwermetallsalzen, so bleibt die Flüssigkeit auch bei stärkerer Konzentration zunächst vollkommen klar. Erst nach einigen Minuten beginnt eine geringe Trübung aufzutreten, deren Menge sich stundenlang vermehrt. Erwärmen scheint die Ausscheidung zu begünstigen. Einmal ausgefällt, sind diese Verbindungen dann recht schwer löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht derjenigen normaler Salze, aber es handelt sich möglicherweise um polymerisierte bzw. komplexe Verbindungen, dem Typus entsprechend, den Weinland und Spanagel¹⁾ für die basischen Benzoate dreiwertiger Metalle aufgestellt haben. Für solche Komplexbildung spricht einerseits die Langsamkeit des Entstehens, andererseits die sehr matte Farbe dieser Benzoate; in der Mutterlauge erscheinen auch diejenigen mit gefärbten Metallionen fast weiß, erst nach dem Filtrieren lassen sie eine Eigenfarbe erkennen. Sie sind undeutlich krystallisiert, unter dem Mikroskop erkennt man dünne Blättchen, die zuweilen zu Nadeln verlängert sind.

Nickelsalz. — Das aus hellgrünen Blättchen bestehende Nickelsalz, dessen Abscheidung nach etwa 10 Minuten beginnt und nach einer Stunde beendet ist, enthält 6 Moleküle Wasser, während es in der Literatur als Trihydrat geführt wird. Von diesen entweichen bei 110—115° nur 4—5 Moleküle, nach dem Trocknen bei 150° ist die Verbindung wasserfrei. Sie ist dann viel heller, als in wasserhaltigem Zustande.

0.3726 g Subst.: 0.2666 g Nickel-Dimethylglyoxim. — 1.0372 g Subst.: 0.2728 g H₂O bei 150°.

Ni(C₇H₅O₂)₂, 6H₂O. Ber. Ni 14.43, H₂O 26.40.

Gef. » 14.53, » 26.31.

Bei der Behandlung mit Ammoniakgas wird die Verbindung blau, etwas violettstichig, später wird sie fast weiß mit einem schwach grauen Schein. Unter Abkühlung mit Schnee absorbierte sie etwas mehr als 6 Moleküle Ammoniak, in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung um ganzen 8 Moleküle.

4.60 g Ni(C₇H₅O₂)₂ addierten bei —18° 2 g Ammoniak; ber. für 8 Mol. 2.05 g. Die Tensionsmessung dieser Substanz ergab:

Temp.:	—16	—13	—10.5	—7	—2	—1.5 ²⁾
Druck:	232	277	340	475	713	760 mm.

¹⁾ B. 49, 1003 [1916].

²⁾ Alle Werte für Atmosphärendruck sind extrapoliert.

Bei allmählichem Entzug von Ammoniak sank der Druck regelmäßig. Schließlich wurde folgende Kurve erhalten, die sich dann auch bei Entzug von mehr Ammoniak nicht mehr stark änderte, so daß ich geneigt bin, die anfänglichen höheren Druckwerte auf Absorption eines Ammoniak-Überschusses zurückzuführen, die folgende Kurve aber als die der reinen Substanz zu betrachten:

Temp .	15	25	30	35	38	39°
Druck:	267	377	500	611	720	760 mm.

Als nunmehr noch ebensoviel Ammoniak entzogen wurde, als zur Erreichung dieser Kurve aus der ersten notwendig war, betrug die Temperatur des Rückstandes bei Atmosphärendruck 43°, also nur 4° mehr. Dieser Rückstand enthielt, wie eine Analyse zeigte, noch etwas mehr als 6 Moleküle Ammoniak.

Bei den anfänglich hohen Drucken spielt vielleicht auch eine labile Form eine Rolle, denn als einmal bei 16° der Druck 345 mm festgestellt war, und die Substanz über Nacht unberührt stehen blieb, war der Druck zurückgegangen und erreichte erst bei 24.5° wieder dieselbe Höhe, wie am Vortage bei 16°. Diese Labilität kann ebensowohl in einer Veränderung der Teilchengröße wie in derjenigen der Molekularkonstitution begründet sein.

Kobaltsalz. — Die Farbe des hydratischen Kobaltbenzoates ist grau und zeigt nur einen geringen Stich ins Rosa. Das Salz ist nicht gemäß der Literatur ein Di-, sondern ein Tetrahydrat. Es verliert alles Wasser bei 115° und färbt sich dabei prachtvoll blauviolett.

6.4237 g Subst.: 1.1778 g H₂O. — 0.2200 g Subst.: 0.0996 g CoSO₄.

Co(C₇H₅O₂)₂, 4H₂O. Ber. Co 15.80, H₂O 19.30.

Gef. » 17.23, » 18.34.

Beim Behandeln mit Ammoniakgas nimmt die Verbindung schnell Sandfarbe an.

5.17 g entwässerter Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.81 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.76 g. In Kältemischung addierten sie im ganzen 2.35 g; ber. für 8 Mol. 2.34 g. Die mit dieser Substanz aufgenommene Tensionskurve verlief erst schräg: bei -14° betrug der Druck 114 mm, bei 21° aber erst 640 mm. Dieser Verlauf ist auf einen geringen Überschub von Ammoniak in der Substanz zurückzuführen. Nach Absaugen von nur wenig Ammoniak wurde dann folgende Kurve erhalten:

Temp.:	5.5	12.5	22.5	31.5	32.5°
Druck:	122	230	416	714	760 mm.

Dieser Druck von 760 mm bei 32.5° wurde dann immer wieder erhalten, auch wenn weitere Ammoniakmengen aus der Substanz abgesaugt worden waren. Der Abbau erfolgt also fast gänzlich ohne die Erscheinung der Bildung fester Lösungen. Als nach häufigem Absaugen die Druckeinstellung nur noch langsam erfolgte, so daß

erkennbar war, daß die Substanz sich der Erschöpfung näherte, wurde ihr Ammoniakgehalt durch Wägung zu 1.24 g festgestellt; einem Gehalt von 4 Molekülen hätten 1.17 g entsprochen. Daraus ist zu schließen, daß das Octammin direkt zum Tetrammin abgebaut wird, oder aber, daß das Hexammin einen Druck besitzt, der dem des Octammins fast gleichkommt. Um so eigenartiger ist, daß die Synthese bei Zimmertemperatur nur bis zum Hexammin geführt hatte.

Kupfersalz. — Die höchst eigentümlichen Farbenerscheinungen, die bei der Behandlung von wasserfreiem Kupferbenzoat mit Ammoniakgas auftreten, wurden schon von Ephraim und Bolle¹⁾ studiert. Das bei 150° getrocknete Salz ist wasserfrei.

0.3500 g Sbst.: 0.0730 g Cu.

$\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$. Ber. Cu 20.90. Gef. Cu 20.85.

Das wasserfreie, pfaublau bis grüne Salz färbt sich beim Behandeln mit Ammoniakgas zuerst violett, dann kupferrot, darauf dunkelblau, weiterhin wird es über graublau wieder grün, schließlich ist die Substanz fast grau und enthält dann 8 Moleküle Ammoniak.

3.11 g Sbst. addierten in	Zimmer- temperatur	Eis	Kälte- mischung	
g Ammoniak	0.71	1.01	1.41	
Mol. Ammoniak	4.1	5.8	8.1	
Tensionsbestimmung: Temp.:	—17	—15	—12	—10°
Druck:	438	470	530	572 mm

Die Kurve liegt etwas schräger als normal; nach zweimaligem Absaugen von Ammoniak aus dem Apparat wurde aber dann bei —8° der Druck 630 mm gefunden, der sehr gut auf die normale Fortsetzung der ersten Kurve fällt; man kann daher annehmen, daß die untersten Punkte der ersten Kurve durch einen kleinen Überschuß des Octammins an Ammoniak eine zu hohe Lage aufweisen, und daß das reine Octammin bei —5.5° Atmosphärendruck besitzt. In der Tat wurde nach abermals zweimaligem Absaugen von Ammoniak die Kurve noch fast erreicht, erst bei weiterem Entfernen von Ammoniak sank der Druck erheblich; das Salz war nunmehr blau geworden, bestand aus dem Hexammin und zeigte folgende Tension, die auch nach wiederholtem Abpumpen von Ammoniak immer wieder erhalten wurde:

Temp.:	—7	0	2	5	12	12.5	14°
Druck:	143	331	367	449	675	693	760 mm.

¹⁾ B. 48, 1776 [1915]; daselbst ein Rechenfehler bei der Formelaufstellung; die gefundenen Werte führen nicht zum Tri-, Tetra- und Pentammin, sondern zum Tetra-, Hexa- und Octammin (ber. 0.73—1.10—1.46 g NH_3).

Zur Tensionsmessung des roten Tetrammins wurde wasserfreies Salz bei Zimmertemperatur mit Ammoniak gesättigt. Die Messung ergab:

Temp.:	44	55	66	72	81	82.5°
Druck:	75	180	354	478	705	760 mm.

Auch bei diesem Ammin stellten sich die Drucke nach Entfernung von etwas Ammoniak vollkommen wieder her. Das bei 100° erhältliche violette Diammin schließlich zeigte folgende Druckwerte:

Temp.:	123	153	175	180	183 ¹⁾
Druck:	51	170	470	650	760 mm

Nach Absaugen stellte sich der Druck nicht völlig wieder in früherer Höhe ein; die Substanz war bereits geschmolzen, und Benzoesäure begann zu sublimieren.

Mangansalz. — Statt des in der Literatur aufgeführten Tetrahydrates erhielt ich das Dihydrat. Es ist weiß, mit einem Stich ins Rosa; bei 120° verliert es rasch alles Krystallwasser und sieht dann bedeutend stärker rosa aus.

6.080 g Sbst. verloren 0.6980 g H₂O.

Mn(C₇H₅O₂)₂, 2 H₂O. Ber. H₂O 10.81. Gef. H₂O 11.50.

Die Addition von Ammoniak verlief bei dieser Substanz besonders langsam; einige Partikeln entzogen sich bis zuletzt der Reaktion und blieben in der sandfarbenen Masse des Ammoniakates in Form hellerer Körnchen sichtbar. Daher entspricht die in der Kältemischung aufgenommene Ammoniakmenge nicht ganz 8 Molekülen. 5.548 g Sbst. addierten nämlich 2.33 g Ammoniak; 8 Moleküle hätten 2.53 g erfordert.

Die mit diesem nicht völlig gesättigten Salz aufgenommene Isochore stellte sich jedoch ganz unverändert wieder her, wenn der Substanz Ammoniak entzogen wurde. Der Mangel an völliger Sättigung ist also für die Druckbestimmung ohne Bedeutung. Der Druck betrug bei

Temp.:	-10	0	9	10	10.5°
Druck:	226	398	650	720	760 mm.

Zinksalz. — Im Gegensatz zu anderen Benzoaten entsteht der Niederschlag von Zinkbenzoat beim Vermischen von Lösungen des Natriumbenzoates mit Zinksulfat sofort. Er besteht aus millimetergroßen, wasserhellen Prismen, die teilweise zu längeren Stäbchen zusammengewachsen sind und unter dem Mikroskop wie behaart aussehen. Die Verbindung wird in der Literatur wahrscheinlich mit Recht als wasserfrei geführt, eine Probe derselben verlor bei 140°

¹⁾ Ohne Thermometer-Korrektur.

2.8 % Wasser, während 3.3 % einem halben Molekül entsprechen würden.

In Eis nahm das entwässerte Salz 4 Moleküle Ammoniak auf, in einer Kältemischung wurden dann nochmals 4 Moleküle addiert.

5.25 g Sbst. addierten 2.35 g Ammoniak; ber. für 8 Mol. 2.32 g.

Die Tensionskurven stellten sich auch nach der Entfernung von Ammoniak unverändert wieder her; nach Absaugen von je 2 Molekülen traten leidlich deutliche Sprünge ein, die das Vorhandensein einer neuen Abbaustufe anzeigten. Zwischen dem Tetra- und Diammin wurden auch schrägliegende Kurven angetroffen, auf feste Lösungen deutend. Die Tensionen waren folgende:

Octammin: Temp.:	—19	—15	—13	—10	—7	—2.5	—2°
Druck:	263	310	401	480	585	760	804 mm.
Hexammin: Temp.:	5	10	12.5	15	18°		
Druck:	350	405	460	550	745		mm.
Tetrammin: Temp.:	26	35	45	50	55	57°	
Druck:	92	175	345	480	665	760	mm.
Diammin: Temp.:	135	153	169	182	188	190°	
Druck:	107	166	295	535	714	760	mm.

Cadmiumsalz. — Das sich allmählich ausscheidende Cadmiumbenzoat bildet glasglänzende, durchsichtige, gleichwinklige Blättchen und enthält, wie bereits bekannt, 2 Moleküle Wasser. Das entwässerte Salz addierte bei Zimmertemperatur fast 4 Moleküle, in Eis im ganzen fast 6 Moleküle, in der Kältemischung fast 8 Moleküle Ammoniak.

6.0 g addierten 2.29 g Ammoniak, entsprechend 7.9 Mol.

Die Messung ergab:

Temp.:	—15	—10	0	5	6°
Druck:	356	388	555	715	760 mm.

Als nunmehr die Substanz zwei Tage in Eis stehen geblieben war und dann der Gefäßinhalt zweimal abgepumpt worden war, ergab sich folgende Kurve:

Temp.:	—19	—10	—8	—6	0	1.5°
Druck:	251	367	425	480	685	760 mm.

Die Kurve erreicht bemerkenswerterweise trotz des geringeren Ammoniakgehaltes der Substanz früher Atmosphärendruck, als die erste. Der Grund hierfür kann nur in einer Kornvergrößerung während des Stehens gesehen werden, und man kann hier deutlich erkennen, welche Abweichungen bei den Messungen in Kauf genommen werden müssen, die noch nicht einmal als Versuchsfehler bezeichnet werden können.

Als besondere Individuen machten sich beim Abbau dann wieder das Hexa-, Tetra- und Diammin geltend; zwischen Tetra- und Diammin wurden auch flache Kurven beobachtet.

Hexammin.	Temp.:	0	5	7	10	14	17	17.5°
	Druck:	240	340	388	470	600	724	760 mm.
Tetrammin.	Temp.:	23	28	33	40	42°		
	Druck:	241	334	440	665	760 mm.		
Diammin.	Temp.:	158	168	174	180	182°		
	Druck:	255	435	550	700	755 mm.		

Ferrosalz. — Das Ferrobenzoat krystallisiert aus der wäßrigen Lösung in harten Gruppen hellgrüner Prismen. Etwa entstehende braune Flocken von Nebenprodukten können durch Schlämmen leicht entfernt werden.

4.9130 g Subst. verloren beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 140° 0.754 g. $\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 15.34. Gef. H_2O 15.35.

4.159 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 0.92 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.95 g. In der Kältemischung addierten sie im ganzen 1.75 g; ber. 8 Mol. 1.89 g. Die Druckmessung ergab:

Temp.:	—8	—5	1	6	10.5°
Druck:	276	343	440	550	720 mm.

Bei jedesmaligem Absaugen sank der Druck etwas. Daher ist der Wert für Atmosphärendruck von den untersten Kurvenpunkten aus zu extrapolieren, wobei er auf etwa 7° fallen würde. Als die Substanz noch etwa 6 Moleküle Ammoniak enthielt, zeigte sie bei 14° einen Druck von 470 mm.

Benzol-sulfosaure Salze.

Die benzol-sulfosauren Salze der zweiwertigen Schwermetalle sind in Wasser sehr leicht löslich, besonders in der Wärme. Sie können daher durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz nicht gewonnen werden. Zu ihrer Darstellung wurde eine ziemlich konzentrierte, wäßrige Lösung der freien Benzol-sulfosäure mit dem Metallcarbonat versetzt, solange sich dieses noch löste. Die auch nach der Sättigung sauer reagierende Flüssigkeit wurde, wenn nötig, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und erkalten gelassen.

Die ziemlich intensiv grüne Lösung des Kupfersalzes ergibt hierbei mikroskopische Prismen, die sich zu größeren Blättern aneinander lagern. Das Nickelsalz bildet mikroskopische Blättchen von rhombischem Umriß, das Zinksalz krystallisiert ähnlich; letzteres scheint von den dreien die geringste Löslichkeit zu besitzen. Die Farbe des Kupfersalzes besteht in einem sehr hellen Grünlichblau, das sich dem Weiß nähert; auf Ton gestrichen, ist es stark seiden-

glänzend; entwässert, ist es in der Hitze hellgrün, in der Kälte hellgelb, schwach grünlich. Getrocknet läßt es sich sehr leicht pulverisieren, ebenso wie das Zinksalz, das, an der Luft getrocknet, leicht zu einem zarten, weißen Pulver zerfällt. Das Nickelsalz ist hellgrün, seidenglänzend, und wird beim Entwässern hellgelb. Die Zartheit der Farben dieser Salze erinnert an den Farbton der entsprechenden Benzoate. Alle drei Verbindungen enthalten 6 Moleküle Krystallwasser. Sie verwittern offenbar bereits beim Liegen an der Luft und zeigen daher sämtlich bei der Analyse einen etwas zu kleinen Wassergehalt; die Formel kann aber durch die geringe Differenz nicht in Frage gestellt werden.

Nickelsalz. — 6.2034 g Subst. verloren bei 150° 1.2994 g Wasser; bei 120° waren schnell nur etwa zwei Drittel dieser Menge entwichen.

Ni(C₆H₅SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 22.48. Gef. H₂O 20.94.

Bei der Behandlung mit Ammoniak erfolgt die Anlagerung sehr prompt, über eine blaue, schnell verschwindende Zwischenstufe bildet sich rasch das violette Hexammin.

4.81 g Subst. addierten bei Zimmertemperatur 1.24 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.32 g. In der Kältemischung wurden nur noch etwa 0.1 g Ammoniak aufgenommen, die bei Zimmertemperatur wieder entwichen. Das ist weniger als ein halbes Molekül, immerhin eine Andeutung für die Existenz eines höheren als das Hexammin. Die Farbe verlor dabei etwas ihren rötlichen Stich und wurde mehr blauviolett. Das Hexammin zeigte folgende Tension:

Temp.:	123	140.5	144.5	145.5°
Druck:	242	570	725	760 mm.

Nach kräftigem Absaugen stellte sich der Druck unverändert wieder her.

Kupfersalz. — 0.3508 g Subst.: 0.0732 g H₂O. — 3.9336 g Subst.: 0.8124 g H₂O.

Cu(C₆H₅SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 22.24. Gef. H₂O 20.87, 20.65.

Die Abgabe des Wassers erfolgt leicht und vollständig bei 115°. Die Ammoniak-Anlagerung vollzieht sich schnell. Sie führt bei Zimmertemperatur nur zu einem Pentammin und geht auch in einer Kältemischung nicht weiter. Das Pentammin ist smalteblau.

5.63 g Subst. addierten 1.18 g Ammoniak; ber. für 5 Mol. 1.20 g.

Zinksalz. — 7.4850 g Subst.: 1.5710 g H₂O.

Zn(C₆H₅SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 22.15. Gef. H₂O 20.99.

Die Ammoniak-Addition vollzieht sich langsamer, wie bei den vorigen Verbindungen; sie führt bei Zimmertemperatur nur zum Tetrammin.

5.87 g Subst. addierten 1.01 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 1.05 g.

In einer Kältemischung wurden bei —12° dann noch weitere 0.26 g Ammoniak aufgenommen, genau einem Molekül entsprechend,

so daß hier das Pentammin entsteht. Bei Zimmertemperatur verliert es wieder ein Ammoniakmolekül.

Sulfanilsaure Salze.

Kupfersalz. — Sulfanilsaures Kupfer fällt als gelber Niederschlag, der beim Absaugen olivgrün wird und nach dem Trocknen bei 100° in der Hitze dunkelbraun, in der Kälte olivbraun erscheint.

4.54 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.91 g Ammoniak; 5 Mol. hätten 0.94 g erfordert. In der Kältemischung wurden im ganzen 1.14 g aufgenommen; ber. für 6 Mol. 1.13 g.

Die Tensionskurve der Substanz lag schräg, bei -20° wurde ein Druck von 250 mm, bei 18° erst ein solcher von 594 mm beobachtet. Nach dem Absaugen sank der Druck immer beträchtlich, und es traten schrägliegende Kurven auf. Dabei entstand aus dem blau gefärbten Hexammin ein Produkt von schiefergrauer Farbe, wie sie bisher noch bei keinem Kupfersalz-Ammoniakat beobachtet worden ist. Aus der Schwerlöslichkeit des ammoniakfreien Kupfersalzes, sowie aus seiner abnormen Farbe muß geschlossen werden, daß hier ein inneres Komplexsalz vorliegt, offenbar durch Bindung des Kupferatoms an die Aminogruppe. Ist nun auch das Pentammin noch abnorm gefärbt, so ist auch in ihm der innere Komplex noch nicht gelöst, und der hohe Ammoniakdruck des Hexammins deutet darauf hin, daß selbst hier noch das Kupferatom Beziehungen zur *para*-ständigen Aminogruppe besitzt.

Nickelsalz. — Beim Vermischen konzentrierter Lösungen von sulfanilsaurem Natrium mit Nickelnitrat bleibt die Flüssigkeit völlig klar; erst beim Erwärmen tritt ein reichlicher krystallinischer Niederschlag ein, der sich beim Abkühlen noch vermehrt. Aus verdünnter Lösung fällt die Verbindung auch in der Hitze nicht. Das Salz ist hell blaugrün und krystallisiert in Prismen; in entwässertem Zustande ist es gelbgrün. Es ist wesentlich leichter löslich, als das des Kupfers, daher sicher weniger stark innerkomplex und in Übereinstimmung damit stärker zur Ammoniak-Addition befähigt.

9.419 g Sbst. (160°): 1.394 g H_2O . — 1.0260 g Sbst.: 0.1530 g H_2O . — 5.5179 g Sbst. (110°): 0.7851 g H_2O .

$Ni(C_6H_6NSO_3)_2, 4H_2O$. Ber. H_2O 15.79. Gef. H_2O 14.8, 15.0, 14.24.

6.08 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.59 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.54 g. In der Kältemischung wurden im ganzen 2.12 g aufgenommen; ber. für 8 Mol. 2.06 g. Das Octammin ist hellviolett, etwas rötlich, das Hexammin besitzt ähnliche Farbe. Die Druckmessung ergab bei -15° einen Druck von 630 mm; als einmal abgesaugt worden war, ergab sich folgende Kurve:

Temp.:	-13	-10	-7	-5	-3°
Druck:	327	397	460	515	671 mm

Bei jedesmaligem Absaugen sank der Druck. Als festgestellt kann gelten, daß ein Octamin existiert, das bereits erheblich unter 0° Atmosphärendruck besitzt.

Phthalate.

Kupfersalz. — Es ist wasserfrei, hellblau, bei scharfem Trocknen wird es etwas fahler.

3.14 g Sbst. addierten in einer Kältemischung 1.35 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 140 g. Ein Octamin ist oberhalb -20° nicht erhältlich.

Nickelsalz. — Die Lösung von Nickelphtalat, aus Phtalsäure und Nickelcarbonat dargestellt, trocknet zu einem dicken Sirup ein, der schließlich glasig erstarrt. Beim Reiben zerfällt dieses Glas leicht zu einem leuchtend grünen Pulver; es enthält 2 Moleküle Wasser.

4.5243 g Sbst. verloren bei 120° 0.5609 g H₂O und färbten sich dabei gelbgrün. Bei 160° fand keine weitere Gewichtsabnahme statt.

NiC₈H₄O₄, 2H₂O. Ber. H₂O 13.66. Gef. H₂O 12.40.

Als Folge des unkrystallisierten Zustandes der Substanz erfolgte die Ammoniak-Aufnahme äußerst langsam. Es waren bei Zimmertemperatur angelagert nach

Stunden:	3	15	50	80	320	750
Mol. Ammoniak:	1	2	3	4	5	5.7

Die Ammoniak-Addition schritt dann noch weiter fort, aber mit größter Langsamkeit. Bei -20° addierte diese, in der Zusammensetzung dem Hexamin nahe kommende Substanz dann in einigen Stunden noch etwa 0.5 Molekül Ammoniak, die bei Zimmertemperatur schnell wieder entwichen. Es scheint somit Tendenz vorhanden zu sein, daß das Hexamin bei niedriger Temperatur noch etwas Ammoniak aufnimmt, ohne sich dabei in eine stöchiometrisch höhere Ammoniakverbindung zu verwandeln. Vielmehr handelt es sich wohl nur um eine Gewichtszunahme infolge Bildung fester Lösung.

3.040 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur in 750 Stunden 1.28 g Ammoniak; in der Kältemischung dann noch 0.12 g Ammoniak.

Trinitro-benzoat.

Kupfersalz. — Die Lösung der Trinitro-benzoessäure setzt sich mit Kupfercarbonat aus mechanischen Gründen nur mangelhaft um. Schüttelt man aber berechnete Mengen der Säure in Wasser mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Kupferhydroxyd, so geht dies anfangs klar in Lösung, und ziemlich plötzlich erfolgt dann Bildung eines hellblauen, krystallinisch-körnigen Niederschlages, der in kaltem Wasser

wenig löslich ist und sich beim Kochen mit Wasser zersetzt. Die lufttrockne Verbindung enthält 2 Moleküle Wasser.

0.4050 g Sbst.: 0.0535 g CuO, 0.0230 g H₂O.

Cu C₁₄ H₄ O₁₆ N₆, 2 H₂O. Ber. Cu 10.40, H₂O 5.89.

Gef. » 10.57, » 5.68.

4.86 g entwässerte Substanz addierten schon bei Zimmertemperatur 1.33 g Ammoniak; ber. für 10 Mol. 1.44 g

Bei der Ammoniak-Aufnahme färbte sich die Substanz zuerst rotbraun, dann dunkelbraun, fast schwarz. Die Trinitro-benzoesäure vermag auch mit Hilfe ihrer Nitrogruppen Ammoniak zu addieren¹⁾, sie nimmt schon bei Zimmertemperatur mehr als ein, bei 0° sogar 4 Moleküle des Gases auf²⁾. Von den 10 Ammoniakmolekülen, die das Kupfersalz absorbierte, geht daher nur ein Teil auf Rechnung des Kupferatoms, dessen Aufnahmefähigkeit immerhin bedeutend sein muß. Auf Tensionsmessungen wurde hier wegen der komplizierten Konstitutionsverhältnisse verzichtet.

o-Naphthoyl-benzoesäure Salze.

Die Lösung des Natriumsalzes der *o*-Naphthoyl-benzoesäure gibt mit Nickel-, Kupfer- und Zinksalzen sehr dicke, voluminöse Fällungen, die auch nach Wochen nicht sichtbar kristallinisch werden, aber doch mikrokristallin zu sein scheinen, da sie sich recht gut filtrieren und auswaschen lassen. Das Zinksalz fällt häufig zuerst in Form eines Öles aus, das bald und plötzlich zu einer festen Masse erstarrt, die sehr leicht zerfällt und scheinbar dicke Flocken bildet. Getrocknet zerfällt es zu einem äußerst feinen Pulver. Das Kupfersalz ist hell grünblau, das Nickelsalz fast weiß, ganz schwach cremefarben. Auf Ton an der Luft getrocknet, wird es hell sandgelb, bei 115° verändert es seine Farbe kaum, ebenso wie das Kupfersalz, das beim Trocknen nur ein wenig blauer wird. Alle drei Verbindungen werden, entwässert, beim Reiben stark elektrisch, besonders das Kupfersalz, das sich in enge Röhren deshalb kaum einfüllen läßt. Beim Zusammentreffen mit Ammoniakgas verschwindet diese Elektrizität sofort. In Wasser sind die Salze nur sehr wenig löslich.

Auffällig sind die Farbenänderungen, die die Salze bei der Behandlung mit Ammoniakgas erleiden; sie verlaufen in ganz anderer Weise, als gewöhnlich bei Kupfer- und Nickelsalzen. Das Kupfersalz wird statt dunkelblau heller, fast weiß; das Nickelsalz wird nicht, wie gewöhnlich, grün oder violett, sondern bleibt gleichfalls sehr hell und

¹⁾ Hantzsch und Kissel, B. 32, 3143 [1899].

²⁾ Korczyński, Anz. Akad. Krakau 1908, 633; C. 1908, II 2009.

nimmt einen Stich ins Rosa an. Die Additionsverbindungen enthalten also nicht die gewöhnlichen Metall-Ammoniak-Komplexe, sondern sind andersartig komplex, wahrscheinlich in der Weise, daß das Metallatom mit dem Sauerstoff der Ketogruppe in Bindung getreten ist. Hierbei müßte allerdings ein Siebenerring entstanden sein.

Nickelsalz. — Das aus wäßriger Lösung erhaltene und an der Luft getrocknete Nickelsalz enthält 10 Moleküle Wasser. Es ist möglich, daß ein Teil davon nur in absorbierter Form vorhanden ist; eine Entscheidung darüber ist schwer zu treffen, da auch das chemisch gebundene Wasser sehr leicht entweicht.

0.3740 g Sbst. (110°): 0.0805 g H₂O. — 7.1218 g Sbst.: 1.5155 g H₂O.

Ni(C₁₈H₁₁O₃)₂, 10 H₂O. Ber. H₂O 22.81. Gef. H₂O 21.53, 22.68.

5.63 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 0.93 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 0.94 g. In der Kältemischung wurden im ganzen 1.23 g Ammoniak aufgenommen; ber. für 8 Mol. 1.26 g. Die Tension des Octamins war folgende:

Temp.:	−7	−5	−1	4	8,5	12	16	18°
Druck:	146	180	235	310	370	480	650	736 mm.

Beim Absaugen sank der Druck. Atmosphärendruck für die völlig gesättigte Verbindung kann zu etwa 15° extrapoliert werden.

Kupfersalz. — Das lufttrockne Salz enthielt 6, das exsiccator-trockne 4 Moleküle Wasser; das entwässerte Salz nimmt an der Luft schnell wieder an Gewicht zu. Für die Wasserbestimmung gelten die beim Nickelsalz geäußerten Bedenken.

0.2367 g Sbst. (lufttrocken): 0.0352 g H₂O. — 3.8208 g (exsiccator-trocken): 0.3562 g H₂O.

Cu(C₁₈H₁₁O₃)₂, 6 H₂O. Ber. H₂O 14.97. Gef. H₂O 14.85.

Cu(C₁₈H₁₁O₃)₂, 4 H₂O. » » 10.50. » » 9.32.

10.62 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.46 g Ammoniak; ber. für 5 Mol. 1.47 g. In Eis fand Gewichtszunahme statt, in Kältemischung betrug die angelagerte Ammoniakmenge 2.28 g; ber. für 8 Mol. 2.35 g. Die Tensionsmessung ergab:

Temp.:	−18	−0.5	2°
Druck:	190	675	775 mm

Die Kurve verläuft regulär, beim Absaugen sank der Druck etwas.

Zinksalz. — Die Unsicherheit bei der Wasserbestimmung in dem lufttrocknen Zinksalz ist noch größer, als beim Nickel- und Kupfersalz, da es wasserärmer ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach enthält es 2 Moleküle Wasser. Die entwässerte Substanz zieht leicht wieder Wasser an. Oberhalb 115° kann die Verbindung nicht getrocknet werden, da sie sich unter Bräunung zersetzt. Die Addition von Am-

moniak in der Kältemischung kam 8 Molekülen sehr nahe. Dieses Ammoniakat zeigte folgende Drucke:

Temp.:	—18	—14	—12.5	—8	—6°
Druck:	280	390	430	600	760 mm.

Beim ersten Absaugen sank der Druck nur wenig, bei wiederholtem stärker.

Naphthalsäure Salze.

Kupfersalz. — Vermischt man berechnete Mengen kalter, wäßriger Lösungen von naphthalsaurem Natrium und Kupfersulfat, so entsteht sofort ein hellgrüner, amorpher Niederschlag, der schon nach wenigen Sekunden in Krystalle von der Farbe des Schweinfurter Grüns übergeht. Diese setzten sich besonders leicht an Reibflächen an und erscheinen unter dem Mikroskop als durchsichtige Körner. Als bald aber beginnt eine zweite Umwandlung; es erscheinen hellblaue Krystalle, unter dem Mikroskop als lange, feine Nadeln kenntlich, und innerhalb einer Viertelstunde sind die grünen Körner aufgezehrt und die blauen Nadeln als einziges Produkt vorhanden. Aus dem äußerlichen Vergleich mit dem körnigen Zinksalz darf vermutet werden, daß es sich bei dem körnigen Kupfersalz um die wasserfreie Form gehandelt hat. Das naphthalsäure Kupfer ist in Wasser recht schwer löslich, Kochen verträgt es nicht ohne Zersetzung. Es enthält 4 Moleküle Wasser und verliert diese leicht oberhalb 100°, indem es in ein olivgrünes Pulver übergeht.

0.7422 g Sbst. (115°): 0.1414 g H₂O.

CuC₁₂H₆O₄, 4H₂O. Ber. H₂O 20.63. Gef. H₂O 20.14.

4.31 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.06 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 1.06 g. Das Tetrammin ist hell-schiefergrau. 4.85 g dieser Substanz addierten bei —19° 0.45 g Ammoniak; ber. für 2 Mol. 0.44 g. Weitere Ammoniak-Aufnahme fand bei dieser Temperatur nicht statt; das Hexammin besitzt sehr ähnliche Farbe wie das Tetrammin, vielleicht mit einem deutlicheren Stich ins Grünliche. Die Tension des Hexamins ist hoch, es zerfällt schon bei 0° vollkommen.

Zinksalz. — Mischt man die Lösungen des naphthalsauren Natriums und des Zinksulfats, so bleibt die Flüssigkeit einige Minuten klar und krystallisiert dann plötzlich, besonders an Reibstellen. Das naphthalsäure Zink bildet einen schweren, in Wasser schwer löslichen Niederschlag, der kein Krystallwasser enthält und unter dem Mikroskop die Form durchsichtiger Krystallkörner zeigt. Bei Zimmertemperatur addiert das Salz nur 2 Moleküle Ammoniak, bei —19° noch zwei andere, die es dann bei Zimmertemperatur allmählich wieder abgibt. Die Tetramminstufe konnte hier also nicht überschritten werden.

4.000 g Sbst. verbrauchten 45 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure.

$Zn C_{12} H_6 O_4, 4 NH_3$. Ber. NH_3 19.57. Gef. NH_3 19.13.

α -Naphthalin-sulfosaure Salze.

Die Salze sind sehr leicht löslich und lassen sich daher nicht durch doppelte Umsetzung des Natriumsalzes mit dem Schwermetallsalz erhalten. Sie wurden durch Fällung der Lösung des Bleisalzes mit Schwermetallsulfat dargestellt. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft, worauf beim Erkalten so reichliche Krystallausscheidung eintrat, daß die Flüssigkeit zu einer ziemlich dicken Paste erstarrte. Die einzelnen Kryställchen sind schlecht ausgebildet, sie sind in feuchtem Zustande schwach seidenglänzend, auf Ton leicht zu trocknen. Die Farben sind noch heller, als die aller anderen hier beschriebenen Nickel- und Kupfersalze. Das Kupfersalz ist fast schneeweiß, obwohl seine Lösung tief grün ist; entwässert, wird es nur schwach gelbbraun. Diese anomale Färbung deutet auf eine Komplexbildung, die, wie sich zeigt, die Aufnahme von Ammoniak sehr erschwert. Auch das Nickelsalz ist sehr hell, immerhin deutlich grün gefärbt, auffällig durch seinen niedrigen Wassergehalt. Entwässert ist es hellgelb. Die Farben der Ammoniakate sind nicht weniger abnorm, die Nickelammine sind fast rein weiß, das Kupferdiammin hat die Farbe des Chromoxyds, das Triammin hat fast die gleiche Farbe, ist aber etwas bläulicher.

Nickelsalz.

7.7638 g Sbst.: 0.8016 g H_2O .

$Ni(C_{10} H_7 SO_3)_2, 3 H_2O$. Ber. H_2O 10.26. Gef. H_2O 10.31.

6.87 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 0.93 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.98 g. In Eis fand keine wesentliche Gewichtszunahme statt. In der Kältemischung betrug die Gesamtaufnahme 1.20 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.23 g. Bei Zimmertemperatur wurden 2 Moleküle Ammoniak wieder abgegeben.

Kupfersalz.

6.1088 g Sbst.: 0.6174 g H_2O .

$Cu(C_{10} H_7 SO_3)_2, 3 H_2O$. Ber. H_2O 10.16. Gef. H_2O 10.17.

5.47 g entwässertes Salz addierten bei Zimmertemperatur 0.33 g, in Eis 0.36 g Ammoniak; ber. für 2 Mol. 0.39 g. In der Kältemischung wurden im ganzen 0.60 g aufgenommen; ber. für 3 Mol. 0.59 g. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur entwichen wieder 0.20 g.

Es liegt nahe, das Kupfer- wie das Nickelsalz für bimolekular zu halten. Ihre Hydrate wären dann als Hexahydrate zu betrachten, das

Ammoniakat des Nickels wäre ein Octammin, das des Kupfers ein Hexammin.

β -Naphthalin-sulfosaure Salze.

Die Salze wurden durch Fällen einer 10-prozentigen Lösung des naphthalin-sulfosauren Natriums mit einer konzentrierten Lösung des Schwermetallsalzes dargestellt. Sie fallen sofort und in reichlicher Menge aus; ist die Verdünnung größer, so erscheinen sie erst nach einigen Sekunden. Das Nickel-, Mangan- und Zinksalz bildet zuerst einen höchst voluminösen Niederschlag, der aber in wenigen Sekunden krystallinisch wird und sein Volumen vermindert. Er besteht dann aus seidenglänzenden, schimmernden Blättchen, die unter dem Mikroskop keine genau erkennbare Krystallform zeigen. Beim Kupfersalz wurde die primäre Bildung des voluminösen Körpers nicht mit Bestimmtheit wahrgenommen, seine Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop nicht blättrig, sondern körnig. Das Ferrosalz fällt sofort in Form undeutlicher Blättchen aus. Die Farben der Verbindungen sind sehr hell, die des Kupfersalzes blau, des Nickelsalzes grün, des Kobalt- und Mangansalzes fast farblos. Entwässert sind das Nickel- und das Kupfersalz gelblichgrün, das Kobaltsalz schwach rosa, das Mangansalz farblos. Die Wasserbestimmung wurde mit lufttrocknen Substanzen durch Erhitzen auf 140—150° ausgeführt.

Nickelsalz.

1.0372 g Sbst.: 0.2614 g H₂O. — 0.4582 g Sbst. (zu $\frac{2}{3}$ entwässert): 0.2616 g Dimethylglyoxim.

Ni(C₁₀H₇SO₃)₂, 9H₂O. Ber. H₂O 25.5. Gef. H₂O 25.2.

Ni(C₁₀H₇SO₃)₂, 3H₂O. Ber. Ni 11.2. Gef. Ni 11.6.

9.24 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 1.96 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.99 g. In der Kältemischung wurden im ganzen 2.62 g aufgenommen; ber. für 8 Mol. 2.65 g.

Das Hexammin ist fast weiß, das Octammin ganz hellviolett, von der Farbe der meisten Nickelhexamminverbindungen. Es ergab zuerst eine schrägliegende Tensionskurve, die bei —18° 175 mm und bei +12° erst 750 mm Druck zeigte; schon nach einmaligem Absaugen von Ammoniak wurde dann folgende Kurve erhalten, die sich auch bei weiterem Ammoniak-Entzug immer wieder einstellte und somit dem reinen Octammin entspricht:

Temp.:	5	13	19	25	26°
Druck:	230	375	535	745	775 mm.

Als nach mehrfachem Absaugen der Druck schließlich merklich sank, besaß die Substanz wieder die fast weiße Farbe des Hexamins, dem sie auch in ihrem Gewicht entsprach.

Kobaltsalz.

5.2734 g Sbst.: 1.0090 g H₂O.

Co(C₁₀H₇SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 18.6. Gef. H₂O 19.1.

4.24 g wasserfreie Substanz addierten bei Zimmertemperatur unter Erhitzung und Aufschwellen etwa 6 Mol. Ammoniak, nämlich 0.87 g statt 0.92 g. In Eis wurde kaum mehr, in einer Kältemischung dagegen rasch weiter addiert. Im ganzen wurden 1.20 g Ammoniak aufgenommen, während 8 Mol. 1.22 g entsprechen. Die Tensionsbestimmung ergab:

Temp.:	—10	—5	0	5	11	18	18.5°
Druck:	241	285	340	395	470	720	760 mm.

Nach dem Absaugen traten schrägliegende Kurven auf.

Kupfersalz. — Das aus konzentrierter Lösung gefällte Salz ist wesentlich dunkler, als das aus verdünnter. Die Analyse führt aber zu gleichen Zahlen.

0.5960 g dunkle Sbst.: 0.1000 g H₂O. — 0.5120 g helle Sbst.: 0.0840 g H₂O.

Cu(C₁₀H₇SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 18.4. Gef. H₂O 16.8, 16.4.

3.89 g Sbst. addierten in einer Kältemischung 1.08 g Ammoniak; ber. für 8 Mol. 1.10 g. Die Tensionsbestimmung ergab:

Temp.:	—19	—10	—5	0	4	7.5°
Druck:	220	340	405	508	590	685 mm.

Die Kurve verläuft etwas schräger als normal. Durch Extrapolation aus den unteren Werten würde sich Atmosphärendruck zu etwa —1° ergeben. Beim Absaugen wurden zunächst Substanzen erhalten, die schräge Kurven ergaben. Eine ziemlich normale Kurve, die später auftrat, mag dem Hexammin angehören:

Temp.:	66	73	79	79.5°
Druck:	455	593	732	760 mm.

Zinksalz.

0.4714 g Sbst.: 0.0800 g H₂O.

Zn(C₁₀H₇SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 18.4. Gef. H₂O 17.0.

2.515 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur 0.36 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.35 g. Größere Mengen wurden auch unter Eiskühlung nicht aufgenommen. Dagegen wurden in der Kältemischung im ganzen 0.74 g absorbiert; ber. für 8 Mol. 0.72 g. Die Druckmessung ergab folgende Punkte, die sich auch nach Entfernung von Ammoniak wieder einstellten:

Temp.:	—19	—15	—7.5	—4	0	1.5°
Druck:	207	255	360	450	640	760 mm.

Cadmiumsalsz.

0.5980 g Sbst.: 0.0946 g H₂O. — 0.5034 g entwässerte Sbst.: 0.1962 g CdSO₄.

Cd(C₁₀H₇SO₃)₂, 6H₂O. Ber. H₂O 17.0. Gef. H₂O 15.8.

Cd(C₁₀H₇SO₃)₂. Ber. Cd 21.3. Gef. Cd 20.9.

3.54 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.59 g, in der Kältemischung im ganzen 0.69 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 0.69 g. — 9.25 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 1.38 g, in der Kältemischung im ganzen 1.78 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.80 g. Es entsteht hier also kein Octammin, sondern nur ein Hexammin. Andeutungen für die Existenz eines Octamins finden sich darin, daß die mit der ersten Substanz aufgenommene Tensionskurve sehr schräg liegt; sie beginnt bei -10° mit 122 mm und erreicht bei 52° erst 681 mm. Bei der zweiten Substanz lag die erste Kurve entsprechend der angewandten größeren Substanzmenge weniger schräg. Schon nach geringem Absaugen wurde dann folgende Kurve erhalten, die ziemlich normal verläuft und sich nach Entfernung von mehr Ammoniak wieder einstellt, also einer definierten Verbindung, wohl dem Hexammin, zuzuschreiben ist:

Temp.:	52	61	73	78	86	89	90.5°.
Druck:	170	250	401	495	625	703	760 mm.

Ferrosalz.

7.5010 g Sbst.: 1.3680 g H_2O .

$Fe(C_{10}H_7SO_3)_2, 6H_2O$. Ber. H_2O 18.40. Gef. H_2O 18.24.

5.41 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur etwa 5.5 Mol. Ammoniak, in Kältemischung im ganzen 1.60 g, entsprechend 7.8 Mol. Die Tension betrug:

Temp.:	-21	-8	-6.5°
Druck:	409	685	739 mm.

Nach jedesmaligem Absaugen sank dann der Druck. Wird der unterste Kurvenpunkt als zur Kurve der reinen Substanz gehörig betrachtet, so besitzt die Verbindung Atmosphärendruck bei -10° .

Manganosalz.

10.6861 g Sbst.: 1.9907 g H_2O .

$Mn(C_{10}H_7SO_3)_2, 6H_2O$. Ber. H_2O 18.58. Gef. H_2O 18.60.

8.64 g addierten bei Zimmertemperatur 1.86 g Ammoniak; ber. für 6 Mol. 1.86 g. In der Kältemischung wurden im ganzen 2.47 g aufgenommen; ber. für 8 Mol. 2.48 g. Die Druckaufnahme ergab:

Temp.:	-19	-3	1.5	2.5	3.5°
Druck:	135	425	600	680	760 mm.

Die gleiche Kurve stellte sich nach wiederholtem Absaugen wieder ein. Es scheinen aber Andeutungen dafür zu sein, daß ein Abbauprodukt des Octamins, vielleicht das Heptammin, folgende Drucke besitzt:

Temp.:	10	19.5	24.5	29°
Druck:	250	445	585	760 mm.

Kurven dieser Art wurden nämlich nach bedeutendem Absaugen von Ammoniak wiederholt erhalten. Bei Absaugen von mehr Ammoniak sank der Druck dann ziemlich plötzlich, und der Rückstand er-

wies sich, seinem Gewicht nach, als das Hexammin. Er enthielt nämlich 1.85 g Ammoniak; ber. für das Hexammin 1.86 g. Er ergab folgende Kurve, die sich bei erneutem Absaugen immer wieder einstellte:

Temp.:	19	61	75.5	84	90.5	94°
Druck:	18	190	359	510	660	670 mm.

Natriumsalz.

4.17 g entwässerte Substanz addierten bei Zimmertemperatur nur 0.01 g Ammoniak; ein Molekül hätte 0.31 g verlangt. Durch dies Ergebnis wird wahrscheinlich gemacht, daß es nicht der organische Rest ist, der Ammoniak aufnimmt, sondern nur das Metall; denn der gleiche organische Rest, wie in allen früheren Salzen, ist auch im Natriumsalz vorhanden.

Dibrom-naphthalin- β -sulfosaure Salze.

Da das Natriumsalz in Wasser schwerer löslich ist, als die Salze der zweiwertigen Schwermetalle, so kann man diese nicht durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz erhalten. Dagegen erlaubt die sehr geringe Löslichkeit der Schwermetallsalz-Ammoniakate deren Isolierung. Zu der heißen, wäßrigen Lösung des Natriumsalzes in Wasser wird die Lösung des Schwermetallsalzes gesetzt und dann soviel Ammoniak, daß die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Im Falle des Nickelsalzes fällt dabei sofort ein sehr voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, der die Flüssigkeit fast erstarren macht; im Fall des Kupfersalzes ist der Niederschlag in der Hitze gering, scheidet sich aber beim Abkühlen sehr reichlich ab, besonders an mit dem Glasstab geriebenen Stellen. Die Löslichkeit der Verbindungen ist so klein, daß an eine Verwendung in der analytischen Chemie gedacht werden kann. Das Nickelsalz ist perlgrau, mit geringem Stich ins Grünliche; das Kupfersalz ist rotviolett, in der Mutterlauge fast kupferig. Beide Salze enthalten neben Ammoniak noch reichlich Wasser, das Nickelsalz z. B. ist ein Triäquo-triammino-salz. Behandelt man sie bei höherer Temperatur im Ammoniakstrom, so tauschen sie ihr Wasser gegen Ammoniak aus, verändern also dabei ihr Gewicht kaum, während Wasser abdestilliert. Auch die Farbe ändert sich dabei nur wenig. Bei 150° läßt sich diese Entwässerung in wenigen Stunden bewirken, das Nickelsalz ist dann in das Hexammin, das Kupfersalz in das Tetrammin übergegangen. In der Kältemischung lagern diese Verbindungen mehr Ammoniak an, das Nickelsalz wieder fast ohne Änderung der Farbe, das Kupfersalz, indem es sich blauviolett färbt. Dabei geht das Nickelsalz in das Octammin über, das Kupfersalz erreicht bei -20° nicht ganz die Formel des Hexammins. Erwärmt man wieder, so entweicht das in der Kälte

aufgenommene Ammoniak nicht unter konstantem Druck, sondern mit seinem Entweichen vermindert sich der Druck allmählich, es treten also feste Lösungen auf.

Nickelsalz. — Die aus Wasser gefällte Verbindung verträgt längeres Liegen an der Luft ohne wesentliche Veränderung. Eine 24 Stunden auf Ton an der Luft getrocknete Probe enthielt 6.34 % Ammoniak, während das Triquo-triammino-salz 5.71 % erfordert hätte.

8.82 g dieser Substanz wurden bei 150° im Ammoniakstrom behandelt. Trotzdem reichlich Wasser abdestillierte, wog der Rückstand, ohne daß er im Ammoniakstrom abgekühlt wurde, 8.60 g. Die Dissoziationstemperatur des Hexamins liegt also jedenfalls oberhalb 150°. Als es bei Zimmertemperatur weiter mit Ammoniak gesättigt wurde, stieg sein Gewicht nur auf 8.85 g.

0.2172 g dieser Substanz: 14.37 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.5075 g Sbst.: 0.0267 g Ni.

Ni(C₁₀H₅Br₂SO₃)₂, 6NH₃. Ber. Ni 5.45, NH₃ 11.45.
Gef. » 5.26, » 11.25.

8.12 g des Hexamins addierten in Eis sehr wenig, in Kältemischung 0.36 g Ammoniak; ber. für 2 Mol. 0.31 g. Diese Substanz besaß bei -18° einen Druck von 310 mm, bei + 2° einen solchen von 680 mm. Nach je einmaligem Absaugen wurde der gleiche Druck erreicht bei 9°, 35°, 80°. Ich schließe aus diesen Zahlen, daß das reine Octammin etwa bei 0° Atmosphärendruck besitzt.

Kupfersalz. — Das aus wäßriger Lösung ausfallende Aquo-tetrammin wird in gleicher Weise, wie beim Nickelsalz beschrieben, durch Behandeln mit Ammoniak in ein wasserfreies Ammin verwandelt. Dabei entsteht hier das Tetrammin.

0.3580 g Sbst.: 16.7 ccm $\frac{n}{10}$ -H₂SO₄. — 0.4603 g Sbst.: 0.0433 g Cu₂S.

Cu(C₁₀H₅Br₂SO₃)₂, 4NH₃. Ber. Cu 7.37, NH₃ 7.89.
Gef. » 7.56, » 7.96.

In Eis nahmen 5.62 g fast kein, in Kältemischung 0.17 g Ammoniak auf. Zwei Moleküle hätten 0.22 g erfordert. Die Farbe lag zwischen dem Rotviolett des Tetrammins und dem Blau der Hexaminsalze. Ich schließe daraus, daß das Hexammin schon unter -20° zu dissoziieren beginnt, und daß es beim Abbau feste Lösungen bildet. Einige Tensionsversuche bestätigten deren Existenz. Einmal dargestellt, sind sie auch noch bei Zimmertemperatur stabil.

Nitoprussiat.

Zinksalz. — Die lufttrockne Verbindung enthält 8 Moleküle Wasser.

0.3908 g Sbst. verloren bei 100° 0.0652 g H₂O; bei 120° vergrößerte sich der Gewichtsverlust nicht. Die getrocknete Verbindung ist rein weiß, mit einem Stich ins graue.

Zn[Fe(NO)(CN)₅], 3H₂O. Ber. H₂O 16.08. Gef. H₂O 16.69.

3.02 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur 0.71 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.72 g. In einer Kältemischung trat zuerst stundenlang keine Gewichtszunahme mehr ein. Dann addierte der Körper innerhalb 7 Stunden 0.87 g Ammoniak, im gesamt also etwas mehr als 8 Moleküle. Diese Verbindung zeigte folgenden Druck:

Temp.:	—21	—15	—9	—4	—1°
Druck:	286	407	522	627	705 mm.

Nach zweimaligem Absaugen war der Druck bei 0° auf 210 mm gesunken. In Anbetracht dessen und im Hinblick auf die etwas schräge Lage der ersten Kurve glaube ich Atmosphärendruck für die reine Verbindung bei etwa —5° annehmen zu dürfen.

Bei Zimmertemperatur verliert die Verbindung wieder soviel Ammoniak, daß sie in das Tetrammin übergeht:

1.915 g Sbst. verloren 0.29 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 0.31 g.

Über die Tetrarhodanato-diammino-chromiäke und die Tetranitrito-diammin-kobaltverbindungen, die auch erhebliche Mengen von Ammoniak absorbieren, wird in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, die mir für diese und für noch im Gange befindliche Untersuchungen eine reichhaltige Sammlung organischer Säuren zur Verfügung stellte, bin ich zu großem Danke verpflichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

71. Hans Rathsburg: Über einige Fluor-brom-Verbindungen der Ein- und Zweikohlenstoff-Reihe.

[Aus dem Organ.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Danzig.]
(Eingegangen am 18. Januar 1918.)

Die Darstellung einiger einfacher, bisher nicht beschriebener Fluor-brom-Verbindungen ist studiert worden, um weiterhin ihr Verhalten bei Halogen-Entziehung durch Metalle zu prüfen. Es sollte zunächst nur festgestellt werden, wie weit solche Verbindungen ohne Verwendung von Platingefäßen zugänglich sind.

Ein Versuch der Fluorierung von Bromkohlenstoff mit Antimontrifluorid und Brom¹⁾ als Katalysator in einem in ein verschraubtes Eisenrohr eingelegetem Glasrohr, der bei 143° 3 Stdn. lang in Gang gehalten

¹⁾ F. Swarts, Bull. Belg. [3] 34, 307; C. 1897, II 1099; Bull. Belg. [3] 26, 102; B. 26, Ref. 782; C. 1903, I 12; C. 1907, II 1488 (Zusammenfassung).