

201. Fritz Ephraim: Über die Ammoniakate von Metallsulfaten.

(Eingegangen am 15. April 1926.)

Nach der Methode der gleitenden Temperaturen¹⁾, die sich allen anderen als überlegen erwiesen hat, wurde nunmehr die Existenz der in der folgenden Tabelle mit + bezeichneten Ammoniak-Additionsverbindungen der Metallsulfate festgestellt und ihr Existenz-Gebiet ermittelt²⁾:

	6	5	4	3	2	1	1/2 Mol. NH ₃
BeSO ₄ ..	—	—	—	—	+	+	—
NiSO ₄ ..	+	—	+	—	+	+(?)	+
CoSO ₄ ..	+	—	+	+	+	—	+
FeSO ₄ ..	+	—	+	+	+	+	—
MnSO ₄ ..	+	+	—	—	+	—	+
CuSO ₄ ..	—	+	+	—	+	+	—
ZnSO ₄ ..	—	+	+	+	+	+	+
CdSO ₄ ..	+	+	—	—	+	+	—
HgSO ₄ ..	—	—	+	—	+	—	—
SnSO ₄ ..	—	—	+	—	—	+	—

Vom SnSO₄ existieren außerdem noch Verbindungen mit 1.5 und 2.5 Mol. NH₃. Ag₂SO₄ addiert 4 Mol. NH₃, also pro Silberatom deren zwei. Wismutsulfat gibt eine kontinuierliche Reihe fester Lösungen von 0 bis 9 Mol. und unterhalb 0^o jedenfalls noch mehr NH₃. Ferrisulfat schließlich gibt ebenfalls solche festen Lösungen; ihre Zusammensetzung entspricht bei 0^o einem Gehalt von 13 Mol., also etwas mehr als 6 Mol. pro Eisenatom. Hier treten aber die Verbindungen Fe₂(SO₄)₃·6 und 4 NH₃ noch hervor.

Kein Ammoniak addieren die Sulfate von Barium, Strontium, Calcium, Blei, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und einwertigem Thallium. Erst bei recht tiefen Temperaturen addieren die Sulfate von Magnesium, Aluminium und Lithium.

Die Tabelle auf S. 1220 gibt eine Übersicht über die Zerfalls-Temperaturen der einzelnen Ammoniakate. Den Gesamtverlauf überblickt man am besten in den Kurventafeln auf S. 1221 und 1222; die Einzelheiten sind nur aus den im Versuchsteil gegebenen Daten erkennbar.

Betrachtet man die umstehende Tabelle, so hat man den Eindruck einer verwirrenden Vielartigkeit. Kein einziges der zahlreichen Sulfate zeigt einen Abbauverlauf, der mit irgendeinem anderen gleichartig wäre. Dies zeigt sich schon an der Formel der Abbauprodukte und noch mehr an der Lage der Dissoziations-Temperaturen. Bald erfolgt, wie beim Zink, der molekelweise Abbau über sämtliche Stufen, bald überspringt er einmal oder mehrmals eine, wie beim Nickel oder Kobalt, bald überspringt er hintereinander deren mehrere, wie beim Mangan oder Cadmium. Die Stelle solchen Überspringens ist immer verschieden; so kommen beim Nickel die Verbindungen mit fünf und drei, beim Kobalt die mit fünf und einem, beim Kupfer die mit sechs und drei Mol. Ammoniak nicht zustande. Einzig bezüglich der Maximalstufen läßt sich die schon früher beobachtete Wirkung des Atomvolumens des Metalls wieder feststellen: Das kleinstvolumige Metall, das Beryllium, bindet wenig Ammoniak, weil die Bedeckungsmöglich-

¹⁾ Z. a. Ch. 147, 33 [1925].

²⁾ Soweit ältere Angaben über Sulfat-Ammoniakate mit dem Folgenden im Widerspruch stehen, können sie durchweg als weniger zutreffend beurteilt werden.

Zerfalls-Temp. (°)	Zerfalls-Temp. (°)	Zerfalls-Temp. (°)	Zerfalls-Temp. (°)
ZnSO ₄ , 5 → 4 NH ₃ 4 → 3 „ 3 → 2 „ 2 → 1 „ 1 → 0,5 „ 0,5 → 0 „	34—42 109—120 179—181 244 348 407	MnSO ₄ , 6 → 5 NH ₃ 5 → 2 „ 2 → 1 „ 1 → 0,5 „ 0,5 → 0 „	53 70,5 201 < 220 276
NiSO ₄ , 6 → 4 NH ₃ 4 → 2 „ 2 → 0,5 „ 0,5 → 0 „	135—137 177,5 335 > 380	CoSO ₄ , 6 → 4 NH ₃ 4 → 3 „ 3 → 2 „ 2 → 0,5 „ 0,5 → 0 „	—106—116 132—135 136—234 254—257 > 320
CuSO ₄ , 5 → 4 NH ₃ 4 → 2 „ 2 → 1 „ 1 → ? „	93—99 163—166 298 > 360	CdSO ₄ , 6 → 5 NH ₃ 5 → 2 „ 2 → 1 „ 1 → 0 „	61—69 84,5—86 197—202 253
Ag ₂ SO ₄ , 4 → ? NH ₃	> 150	BeSO ₄ , 2 → 1 NH ₃	~ 20—~ 180
Fe ₂ (SO ₄) ₃ , ~ 12 → 6 NH ₃ 6 → 4 „ 4 → ~ 2 NH ₃	~ 20—~ 160 193—198 ~ 200—~ 300	Bi ₂ (SO ₄) ₃ , ~ 9 → ~ 6 NH ₃ ~ 6 → ~ 2 „	~ 20—~ 70 ~ 70—~ 320
		FeSO ₄ , 6 → 4 NH ₃ 4 → 3 „ 3 → 2,5 NH ₃ 2,5 → 2 NH ₃ 2 → 1 „ 1 → 0 „	87—91 110 120—123 123—221 221—222 300—400
		Hg ₂ SO ₄ , 4 → 2 NH ₃ 2 → ? „	75—77 > 328
		SrSO ₄ , 4 → 2,5 NH ₃ 2,5 → 1,5 „ 1,5 → 1 „ 1 → 0 „	40,5—42 142 168 ~ 195—275

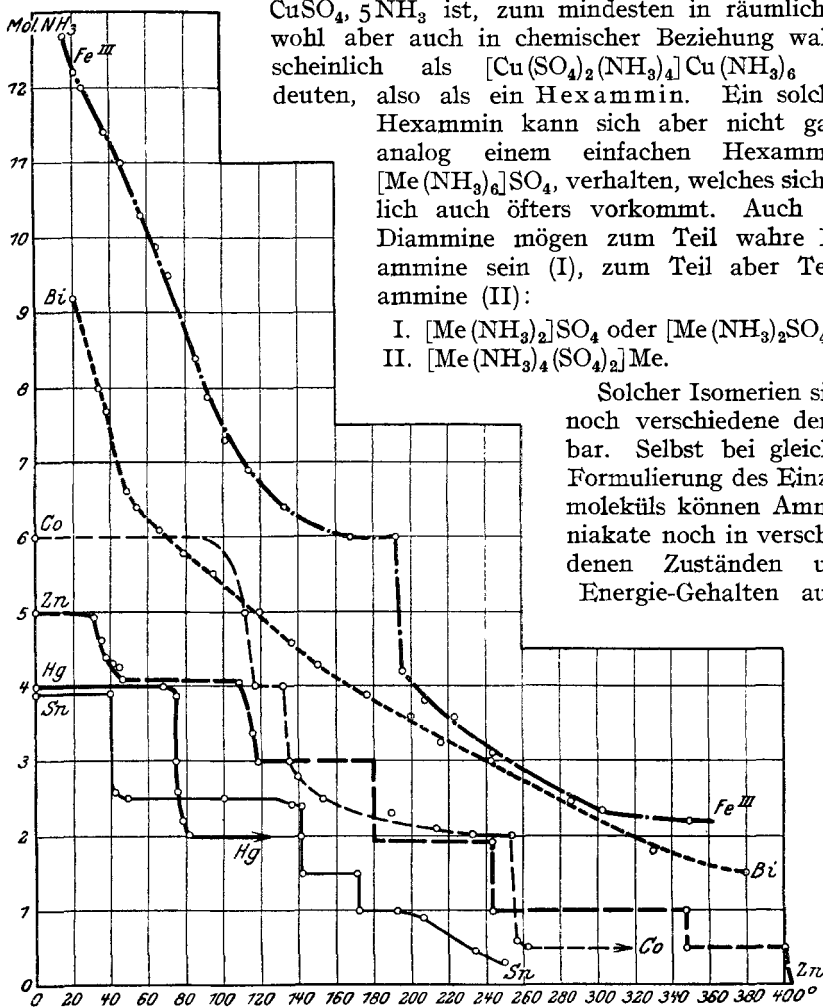
keit³⁾ hier noch gering ist. Die Metalle Nickel, Kobalt, Mangan, Kupfer, Eisen, Zink und Cadmium, die ebenfalls kleine Atomvolumina haben, aber doch schon von solcher Größe sind, daß genügende Bedeckungsmöglichkeit besteht, haben das Maximum der Ammoniak-Moleküle addiert, nämlich 2¹/₂ bis 3 pro Valenz. Die noch größeren, wie Zinn oder Quecksilber, können nur noch 2 Mol. Ammoniak pro Valenz aufnehmen, und die größten, nämlich Blei, die Erdalkalien und Alkalien, sind nicht oder kaum noch zur Addition befähigt, weil zwar die Bindungsmöglichkeit räumlich gegeben wäre, aber die Bindungsfestigkeit gering ist³⁾. Nicht im Einklang hiermit ist die geringe Additionsfähigkeit des Magnesiums, die im Zusammenhang mit der der anderen Erdalkalien und Alkalien darauf hindeutet, daß nicht nur die Größe des Atoms, sondern auch seine Gruppenzugehörigkeit, also die Zahl der Außen-elektronen, bei der Addition eine Rolle spielt.

³⁾ Z. a. Ch. 147, 28 [1925].

Kompliziert wird die ganze Betrachtung noch dadurch, daß die Zahl der aus der Bruttoformel folgenden Ammoniak-Moleküle nicht mit derjenigen identisch zu sein braucht, die an ein Metallatom gebunden ist. Die Existenz der Verbindungen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Ammoniak, ebensowohl diejenige mit 5 Mol., weist darauf hin, daß die Formeln des Gesamtkomplexes mindestens zu verdoppeln sind. Eine Verbindung wie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{NH}_3$ ist, zum mindesten in räumlicher, wohl aber auch in chemischer Beziehung wahrscheinlich als $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cu}(\text{NH}_3)_6$ zu deuten, also als ein Hexammin. Ein solches Hexammin kann sich aber nicht ganz analog einem einfachen Hexammin, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, verhalten, welches sicherlich auch öfters vorkommt. Auch die Diammine mögen zum Teil wahre Diammine sein (I), zum Teil aber Tetrammine (II):

I. $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ oder $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4]$,
 II. $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)_2]\text{Me}$.

Solcher Isomerien sind noch verschiedene denkbar. Selbst bei gleicher Formulierung des Einzelmoleküls können Ammoniakate noch in verschiedenen Zuständen und Energie-Gehalten auf-



treten, die den Vergleich erschweren. Hierauf deutet die für die Einleitung der Ammoniak-Abspaltung oft notwendige Überhitzung (vgl. beim CdSO_4 , MnSO_4 , u. a.), die Centnerszwer und Brušz⁴⁾ neuerdings auch bei der Dissoziation der Carbonate untersucht haben und für die sie die früher von mir vorgeschlagene⁵⁾ Deutung akzeptieren, nach der vor dem Abbau

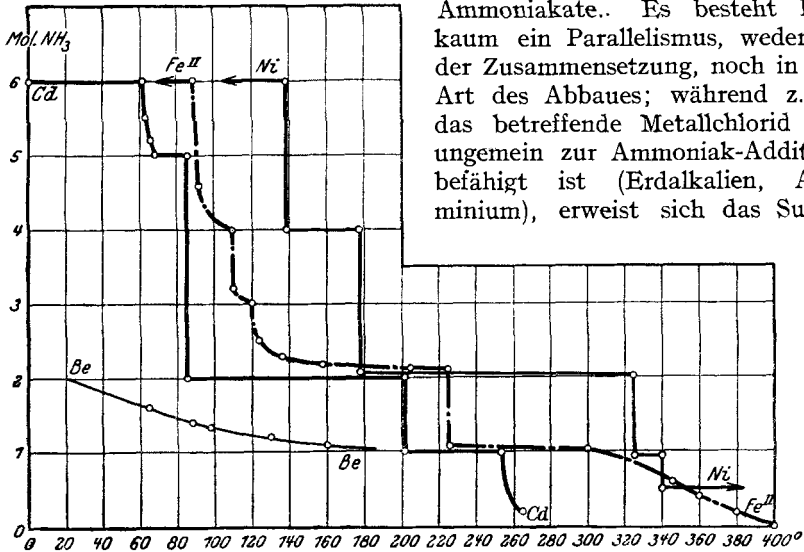
4) Ph. Ch. **119**, 405 [1926].

5) B. **52**, 943 [1919].

eine Umwandlung der ursprünglichen Modifikation in eine andere, leichter zerfallende, erfolgen muß.

Die Tatsache, daß es sich hier vielfach um Salze von Sulfatosäuren handelt, erklärt wohl auch das gänzlich verschiedene Verhalten der Sulfat-

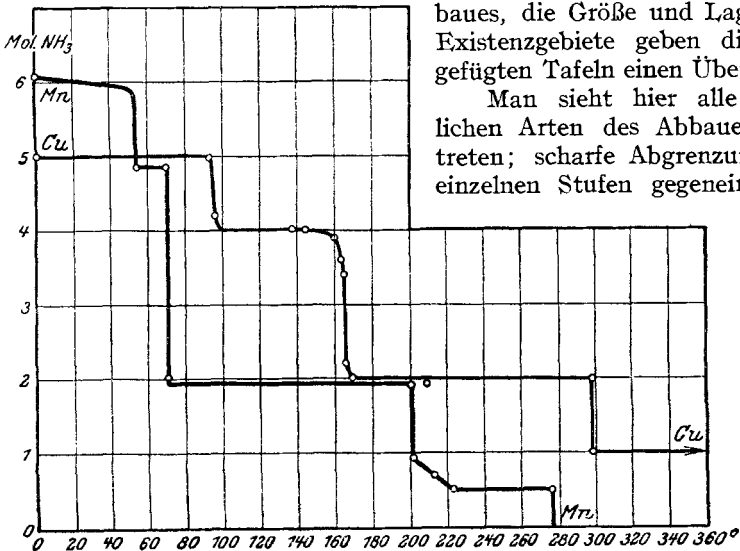
Ammoniakate und der Halogenid-Ammoniakate. Es besteht hier kaum ein Parallelismus, weder in der Zusammensetzung, noch in der Art des Abbaues; während z. B. das betreffende Metallchlorid oft ungemein zur Ammoniak-Addition befähigt ist (Erdalkalien, Aluminium), erweist sich das Sulfat



dazu unfähig. Schon bei der Wasser-Addition zeigt sich diese Verschiedenheit, aber bei der des Ammoniaks ist sie noch größer. Es folgt hieraus, daß auch für die Temperaturen des Abbaues eine Beziehung zwischen den Sulfaten und Halogeniden nicht erkennbar ist.

Über den Verlauf des Abbaues, die Größe und Lage der Existenzgebiete geben die beigefügten Tafeln einen Überblick:

Man sieht hier alle möglichen Arten des Abbaues vertreten; scharfe Abgrenzung der einzelnen Stufen gegeneinander



beim Nickel und Cadmium, Wechsel von scharfem Abbau mit gleitendem Übergang beim Kobalt, völligen Übergang und Verschwimmen der einzelnen Stufen beim Wismut. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß die Arten der Ammoniak-Bindung verschiedene sind; auf den Unterschied zwischen Packungs-Ammoniak und enger koordiniertem Ammoniak habe ich schon wiederholt hingewiesen, das Auftreten „fester Lösungen“ auch bei nicht sehr hohem Ammoniak-Gehalt deutet darauf hin, daß auch bei Verbindungen von nicht hoher Koordinationszahl schon Packungs-Ammoniak beteiligt sein kann. Es wird die nächste Aufgabe sein, die verschiedenen Arten der Ammoniak-Bindung näher zu studieren.

Beschreibung der Versuche.

Cadmiumsulfat mit Ammoniak.

4.26 g CdSO_4 addierten bei -21° 2.09 g NH_3 ; ber. für 6 NH_3 : 2.09 g. Das Hexammin blieb unverändert bis 61° . Hier erfolgte reichlich NH_3 -Entwicklung; der Rückstand enthielt bei:

Temp. ($^\circ$)	63	65	67
g NH_3	1.93	1.81	1.75
Mol. NH_3	5.5	5.2	5.0

Wiederentwicklung setzte bei 86° ein und ging bald bis auf 84.5° zurück, um später wieder bis auf 86° zu steigen. Der Rückstand enthielt dann noch 0.69 g, entspr. 2.0 Mol. NH_3 . — Wiederentwicklung setzte bei 197° ein, verlief aber bemerkenswerter Weise selbst bei 210° nur langsam. Dennoch war der Abbau zum Monammin schon wenig über 200° vollendet, die Substanz enthielt dort noch 0.34 g, entspr. 1.0 Mol. NH_3 . — Das letzte Mol. NH_3 entwich von 253° an, jedoch kam die Entwicklung erst in Gang, nachdem auf 275° überhitzt worden war. Sie verlief sehr langsam, doch wurde die Minimaltemperatur von 253° lange Zeit beobachtet. Später stieg sie etwas; der Rückstand zeigte z. B. bei 262° noch einen Gehalt von 0.08 g NH_3 , entspr. 0.2 Mol.; es scheint aber nicht, daß eine definierte Zwischenstufe zwischen dem Monammin und dem ammoniak-freien Salz besteht. Die Temperaturen beginnenden Abbaues liegen also für:

$\text{CdSO}_4, 6\text{NH}_3$	$\text{CdSO}_4, 5\text{NH}_3$	$\text{CdSO}_4, 2\text{NH}_3$	$\text{CdSO}_4, \text{NH}_3$
bei 61°	84.5°	197°	253°

Kupfersulfat mit Ammoniak.

5.27 g CuSO_4 addierten in der Kältemischung 2.80 g NH_3 , entspr. 5.0 Mol. Ammoniak-Entwicklung setzte bei 93° ein, der NH_3 -Gehalt betrug bei 96° noch 2.36 g, entspr. 4.2 Mol., kurz darüber nur noch 4.0 Mol. Bei einer früheren Untersuchung⁶⁾ war dieser Zersetzungspunkt zu etwas über 99° gefunden worden; die Ursache dieser kleinen Abweichung liegt wohl in einer Verschiedenheit der fast unvermeidlich in der Substanz enthaltenen geringen Wassermenge, die auch die Farbe des Ammoniakates beeinflusst, die für das Pentammin von hell ultramarinblau bis purpurbau wechselt.

Bei 140° begann Wiederentwicklung von NH_3 , doch stieg die Minimaltemperatur sehr rasch, und erst oberhalb 160° setzte dauernde Entwicklung ein. Der Rückstand enthielt bei:

⁶⁾ B. 42, 940 [1919].

Temp. (°)	163	165	166	169
g NH ₃	2.01	1.92	1.26	1.55
Mol. NH ₃	3.6	3.4	2.2	2.0,

so daß also der Hauptabbau bei 166° verläuft. Die Farbe stellt bis zum Gehalt von 3 Mol. ein mittleres Blau dar, wird dann heller blau, beginnt bei 2.3 Mol. grünlich zu werden und ist bei 2 Mol. türkisgrün. Das im Folgenden beschriebene Monammin ist rein grün. Es entsteht scharf bei 298°, wo der NH₃-Gehalt auf 0.60 g, entspr. 1.0 Mol., sinkt.

Der Abbau des Monammins läßt sich bei Atmosphärendruck leider nicht mehr beobachten, da das Ammoniak reduzierend wirkt. Bis 360° fand keine Ammoniak-Entwicklung mehr statt; hier begann aber Gas-Entwicklung unter starker Zersetzung des Rückstandes (Schwarzfärbung), die, einmal eingeleitet, sich bis etwa 320° zurückverfolgen ließ. Der schwarze Rückstand gibt bei Behandlung mit Wasser gelbes Cuprohydroxyd und mit Salzsäure reichlich Cuprochlorid.

Hydratisches Kupfersulfat mit Ammoniak.

4.46 g CuSO₄, 5 H₂O addierten bei Zimmertemperatur 1.73 g NH₃, entspr. 5.8 Mol. Das entstehende Produkt war aber etwas feucht, so daß anzunehmen ist, daß das Ammoniak nicht nur addiert ist, sondern daß ein Teil des Krystallwassers aus dem Salz durch das Ammoniak verdrängt ist. Es wurde daher das wasser-ärmere Trihydrat zur Addition benutzt und bei der Ammoniak-Zuleitung durch sehr langsame Vereinigung mit dem Gase dafür Sorge getragen, daß nicht durch lokale Überhitzung Austritt von tropfbarem Wasser erfolgte. Das Trihydrat läßt sich am sichersten nach folgender Vorschrift rasch und in vollkommener Reinheit gewinnen: Völlig trocknes Pentahydrat im Überschuß wird mit einigen Hundert Kubikzentimetern Methylalkohol 1/4 Stde. geschüttelt und dann sofort filtriert. Die filtrierte Lösung wird in schon vorbereitetes Wasser von 50° eingestellt und darin langsam abgekühlt. Nach 15 Stdn. wird das ausgeschiedene Trihydrat abfiltriert, auf Ton abgepreßt und 5 Stdn. im Exsiccator über Calciumchlorid aufbewahrt. Das blaßblau-grünliche, feinkrystallinische Pulver besitzt genau die gewünschte Zusammensetzung.

6.35 g desselben absorbierten in einer Kältemischung sehr viel Ammoniak, bildeten aber damit eine feucht-klumpige, dunkelblaue Masse, die wohl keine einheitliche Verbindung darstellte. Auch nach Erwärmen auf 0°, wo noch 3.77 g NH₃, entspr. 7.5 Mol. darin enthalten waren, war die Feuchtigkeit noch nicht ganz verschwunden. Als aber nunmehr auf Zimmertemperatur erwärmt wurde, wobei viel Ammoniak entwich, ließ sich von Feuchtigkeit im Rückstand kaum noch etwas bemerken; derselbe bildete einen schwarzblauen, harten Kuchen mit 2.98%, entspr. 6 Mol. NH₃. Mit steigender Temperatur entwich dann noch mehr Ammoniak, besonders viel von etwa 32° ab. Bei 40° war auch eine kleine Menge Wasser entwichen und der Rückstand besaß noch eine Gewichtszunahme von 2.33 g, entspr. 4.8 Mol. NH₃; sehr wahrscheinlich lag hier also eine Verbindung der Formel CuSO₄, 3 H₂O, 5 NH₃ vor. Bei 75° betrug die Gewichtsvermehrung noch 1.91 g, entspr. 3.8 Mol. NH₃; es war nur wenig Wasser mit fortgegangen, die Substanz war immer noch dunkelblau, fast schwarzblau und trocken. Daß das erste Produkt nahezu 3 g Flüssigkeit enthalten haben soll, war nach dem Augenschein ausgeschlossen. Es besteht kaum ein Zweifel, daß das Kupfersulfat mehr als 5 Neutralteile aufgenommen hatte.

Zinksulfat mit Ammoniak.

6.26 g ZnSO₄ addierten bei -17° 3.34 g NH₃, entspr. 5.0 Mol. Diese Substanz zeigte bis 20° keinen Ammoniak-Verlust, von 20-30° eine deutliche, aber sehr geringe Entwicklung, die sich von 31° etwas steigerte. Dauernd wurde sie bei 34°. Die Substanz enthielt dann bei:

Temp. (°) ...	35.5	37	40.5	42	45.5
g NH ₃	3.06	2.92	2.84	2.72	2.64
Mol. NH ₃	4.65	4.4	4.3	4.1	4.0,

worauf sich das Gewicht bis 109° nicht änderte. Dann erfolgte neue Entwicklung; der Rückstand enthielt bei:

Temp. (°)	114	116.5	119
g NH ₃	2.44	2.25	2.00
Mol. NH ₃	3.7	3.4	3.0

Abermaliger Ammoniak-Verlust setzte bei 180° ein, um sich dann schon bei 179° fortzusetzen und bei 181° ein vorläufiges Ende zu erreichen. Der Ammoniak-Gehalt betrug dann noch 1.37 g, entspr. 2.08 Mol. Die Hauptentwicklung war bei 179° erfolgt. Nun trat abermals eine Entwicklungspause ein; der Wiederbeginn lag bei 244°, jedoch erfolgte er erst nach erheblicher Überhitzung, führte dann aber scharf bei dieser Temperatur bis zu einem Gehalt von 0.66 g, entspr. 1 Mol. NH₃. Eine neue Abbaustufe zeigte sich bei 348°; die Entwicklung blieb scharf bei dieser Temperatur, wurde jedoch zuletzt sehr langsam. Sie führte zu einem noch 0.32 g, entspr. 0.5 Mol. NH₃ enthaltenden Ammoniakat. Dieses schließlich begann bei 403° zu zerfallen. Die Zerfallstemperatur stieg bald bis 407° und verblieb hier, bis das Ammoniak nahezu völlig ausgetrieben war; noch bei einem Gehalt von 0.1 Mol. konnte diese Entwicklungs-Temperatur beobachtet werden.

Es sind also hier nicht weniger als sechs verschiedene Ammoniakate mit meist recht scharfen Zerfallspunkten zu beobachten: Das 5-Ammin zerfällt im wesentlichen von 34—45°, das 4-Ammin von 109—119°, das 3-Ammin bei 179—181°, das 2- und 1-Ammin scharf bei 244° bzw. 348°, das 1/2-Ammin schließlich, bei 403° beginnend, hauptsächlich bei 407°.

Es mag erwähnt werden, daß ein weniger scharf entwässertes, immerhin nahezu wasserfreies Zinksulfat in der Kälte einen kleinen Mehrgehalt von Ammoniak zeigte, der beim Erwärmen bis auf Zimmer-Temperatur allmählich abgegeben wurde. In solchen Substanzen waren die Abbau-Temperaturen vom 5- zum 4-Ammin und vom 4- zum 3-Ammin ein wenig erniedrigt; die erstere liegt hauptsächlich bei 34°, die letztere bei 111°. Man sieht also, daß große Fehler durch einen Gehalt von wenig Wasser nicht entstehen.

Nickelsulfat mit Ammoniak.

Nickelhexammin wurde dargestellt durch Fällen einer wäßrigen Nickelsulfat-Lösung mit konz. Ammoniak und Alkohol, darauffolgendes Erhitzen im Ammoniak-Strom auf 300°, zwecks Vertreibung der letzten Wassermengen, und nachheriges Sättigen mit Ammoniakgas in der Kälte.

2.28 g des hellvioletten NiSO₄, 6NH₃ verloren beim Erhitzen, besonders gegen 100° sehr kleine Mengen von NH₃, die ihre Gegenwart wohl den noch vorhandenen Wasserspuren verdankten. Deutliche Ammoniak-Entwicklung setzte dann bei 137° ein; die Minimaltemperatur sank bald auf 135°, um schließlich wieder auf 137° zu steigen. Der Ammoniak-Verlust betrug 0.31 g, entspr. 2.0 Mol. Das hinterbleibende Tetrammin war hellblau. Weitere Ammoniak-Entwicklung vollzog sich bei 177.5° jedoch erst nach Überhitzung bis auf 190°. Der gesamte Ammoniak-Verlust betrug hier 0.61 g, entspr. 4.0 Mol. Es war also ein Diammin hinterblieben. Dieses war hellgrün, in der Hitze hellgelb. Nach Überhitzen auf 350° trat bei 338°, dann sinkend bis 325° wieder NH₃-Entwicklung ein, bis ein Gesamtverlust von 0.77 g NH₃, entspr. 5.1 Mol., erreicht war, so daß der Rückstand noch

0.9 (1?) Mol. NH_3 enthielt. Der Rückstand war gelbgrün. Bei 340° war der Verlust bis auf 0.83 g, entspr. 5.5 Mol., zu steigern, so daß noch ein Halbammin, $\text{NiSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$, vorlag. Ob das Monammin eine bestimmte Abbaustufe darstellt oder ob das Diammin direkt zu Halbammin zerfällt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, doch hat letztere Annahme einige Wahrscheinlichkeit. Jedenfalls erfolgt die Hauptentwicklung für beide Stufen nicht weit von 335° entfernt.

Bis 380° fand dann nur unbedeutende Ammoniak-Entwicklung statt; hier beginnt nun die Substanz sich unter Graufärbung in unerwünschter Weise zu zersetzen, wobei sich Nickelsulfid bildet. Der Rückstand gab beim Behandeln mit Natronlauge noch Ammoniak.

Das Nickelhexamminsulfat zerfällt also bei $135-137^\circ$ zum Tetrammin, dies bei 177.5° zum Diammin, letzteres nahe bei 335° zum Halbammin, wobei jedoch bei 325° vielleicht Monammin entsteht.

Kobaltsulfat mit Ammoniak.

Hydratisches Kobaltsulfat läßt sich durch bloße Wärme-Anwendung nicht oder nur schwierig entwässern, ohne gleichzeitig Schwefelsäure zu verlieren. Das wasserfreie Salz erhält man aber in bekannter Weise durch Abrauchen des hydratischen mit konz. Schwefelsäure. Dieses Salz, das ja auch von Wasser nicht leicht gelöst wird, wird von Ammoniakgas nur sehr langsam angegriffen. Nach 14 Stdn. war das dunkelviolette Salz zwar hellrosa geworden und schon völlig zu einem staubfeinen Pulver zerfallen, hatte aber erst 1 Mol. NH_3 aufgenommen. Nach weiteren 24 Stdn. war erst ein zweites Ammoniak-Molekül absorbiert, das Volumen war immer noch gering. Viel schneller, aber dennoch nicht sofort, erfolgt die Ammoniak-Aufnahme, wenn flüssiges Ammoniak auf dem Salze kondensiert wird. Läßt man dies dann verdunsten, so erweist sich der Rückstand als Hexammin; immerhin mußte das Verfahren dreimal wiederholt werden, wobei das flüssige Ammoniak stets einige Stunden über der Substanz belassen wurde, bis das Maximum von Ammoniak angelagert war. Nach der ersten Operation waren nicht ganz fünf, nach der zweiten etwa 5.7, erst nach der dritten 6 Mol. Ammoniak aufgenommen. Bemerkenswert ist, daß der durch Eintrocknen des Ammoniaks erhaltene Rückstand kleinvolumig war, aber beim Schütteln sein Volumen ganz bedeutend vermehrte. Die bekannte enorme Weiträumigkeit der Hexamine scheint also einem elektrischen Abstoßungs-Phänomen ihren Ursprung zu verdanken. Es scheint übrigens bei tiefer Temperatur noch ein höheres als das Hexammin zu bestehen, denn einerseits ist die Farbe des Produktes bei tiefen Temperaturen braun, während sie bei Zimmertemperatur rein hellrosa, wie Manganosulfid, ist; andererseits entwickeln sich auch nach Verschwinden des tropfbarflüssigen Ammoniaks und nach dem Pulvrigwerden der Substanz noch erhebliche Ammoniak-Mengen, die wohl nicht nur durch Oberflächenwirkung adsorbiert sind.

2.13 g CoSO_4 hatten nach erwähnter Vorbehandlung und Erwärmung auf 0° 1.43 g, entspr. 6.0 Mol. Ammoniak aufgenommen. Beim Erwärmen trat sehr langsame Ammoniak-Abgabe ein, die von etwa 90° an stärker wurde. Der Rückstand enthielt dann bei:

Temp. (°)	106	112	118
g NH ₃	1.34	1.19	0.97
Mol. NH ₃	5.7	5.0	4.1.

Bei höherem Erhitzen wurde die Ammoniak-Entwicklung sehr langsam, um bei 133° wieder stark zu werden und bis 135° bedeutend zu bleiben. Hier enthielt der Rückstand noch 0.78 g, entspr. 3.0 Mol. NH₃. Nunmehr vollzog sich der Abbau bei immer steigender Temperatur weiter, anfangs noch leidlich rasch, später immer langsamer. Der Rückstand enthielt bei:

Temp. (°)	140	153	189	214	232
g NH ₃	0.67	0.60	0.55	0.50	0.47
Mol. NH ₃	2.8	2.5	2.3	2.1	2.05

Erneuter Abbau vollzog sich bei 254°; die Temperatur stieg noch ein wenig, Hauptentwicklung fand bis 257° statt. Bei 265° enthielt der Rückstand noch 0.12 g NH₃, entspr. 0.5 Mol. NH₃. Bei 320° war dieser Ammoniak-Gehalt noch nicht entwichen.

Die Farbe war bis zur Zusammensetzung des Triammins rein rosa, beim Diammin leuchtend violett; zum Schluß schien sie wieder etwas heller geworden. Bei keinem Ammoniakat dieser Reihe verläuft der Abbau so sichtbar über feste Lösungen wie hier. Derjenige vom Hexammin zum Tetrammin vollzieht sich im wesentlichen zwischen 90° und 120°, wobei der Hauptverlust zwischen 106° und 116° eintritt. Der Abbau vom Tetrammin zum Triammin verläuft schärfer, hauptsächlich zwischen 132° und 135°. Derjenige zum Diammin zieht sich von 135—254° hin derart, daß die Hauptmenge zuerst entweicht, so daß eine Abgabe von 0.5 Mol. innerhalb etwa 18°, diejenige eines weiteren Viertel Mol. innerhalb etwa 40°, die des letzten Viertel Mol. innerhalb etwa 60° erfolgt. Darauf werden 1½ weitere Moleküle wieder in kürzerem Intervall, hauptsächlich zwischen 254° und 257°, abgegeben. Das letzte halbe Mol. haftet noch bei hoher Temperatur.

Ferrosulfat mit Ammoniak.

3.02 g FeSO₄ absorbierten 2.01 g NH₃, entspr. 5.95 Mol. NH₃. Von dieser Substanz wurden für den Abbaueversuch 4.97 g angewendet. Dieselben begannen bei 87° NH₃ zu entwickeln. Der NH₃-Verlust betrug bei 91° 0.47 g, entspr. 1.4 Mol. Bei weiterem Erhitzen setzte er sich viel langsamer fort und hatte bei 109° 2 Mol. erreicht. Nunmehr fand, im wesentlichen bei 110°, wieder stärkere Gasentwicklung statt, so daß bei dieser Temperatur schon im ganzen 0.93 g, entspr. 2.8 Mol. NH₃ abgegeben waren, worauf dann bis 120° zwar noch merkliche, aber viel geringere Ammoniak-Abgabe stattfand, die wohl bis zum Triammin führte. Ähnlich wie bei der Kobaltverbindung trat bei weiterer Temperatur-Erhöhung Abbau zum Diammin über eine etwa 100° umfassende Reihe fester Lösungen statt, derart aber, daß innerhalb der ersten 3° bereits ein halbes Mol., der Rest mit steigender Temperatur zunächst immer langsamer, zum Schluß wieder etwas schneller abgegeben wurde. Der Rückstand hatte verloren bei:

Temp. (°)	120	123	135	158	205	217
g NH ₃	1.02	1.16	1.22	1.26	1.30	1.35
Mol. NH ₃	3.0	3.5	3.7	3.8	3.9	4.0.

Scharfer Abbau trat nunmehr bei 221—222° ein. Der Verlust betrug hier im ganzen 1.69 g, entspr. 5.0 Mol., es war also das Monammin er-

reicht, das bis 300° völlig konstant blieb. Es zerfiel zwischen 300° und 400° in einer Reihe fester Lösungen. Der Verlust betrug bei:

Temp. (°)	345	361	385	400
g NH ₃	1.82	1.87	1.95	1.99
Mol. NH ₃	5.4	5.6	5.8	6.0.

Das hinterbleibende Ferrosulfat war auch nach Austreibung des gesamten Ammoniaks noch auffallend voluminös. Die Färbung, die bei mittlerem Ammoniak-Gehalt etwas bräunlich gewesen war, war nach Vertreibung der letzten Anteile fast völlig verschwunden. Sie war möglicherweise durch sehr geringe Spuren von Ferrisalz bedingt.

Im gesamten läßt sich sagen, daß der Abbau von Hexammin zu Tetrammin zwischen 87° und 91° erfolgt, derart aber, daß das letzte halbe Mol. erst zwischen 91° und 110° abgegeben wird. Der Abbau vom Tetrammin zum Triammin vollzieht sich dann bei 110°, doch wird auch hier das letzte halbe Mol. noch bei etwas höherer Temperatur zurückgehalten. Ebenso zerfällt das Triammin zum Diammin zwischen 120° und 123° in der Weise, daß das letzte halbe Mol. noch hartnäckig, zum Teil bis 221°, zurückgehalten wird. Der Abbau des Diammins zum Monammin vollzieht sich aber ohne Verbleiben eines Restes scharf bei 221–222°. Das Monammin schließlich verliert sein Ammoniak völlig über eine Reihe fester Lösungen von 300–400°.

Manganosulfat mit Ammoniak.

3.36 g wasserfreies MnSO₄ addierten bei –18° 2.32 g, entsprechend 6.1 Mol. NH₃. Mit steigender Temperatur wurden sehr geringe Mengen Ammoniak abgegeben, derart, daß der Ammoniak-Gehalt bei 50° noch 2.22 g, entsprechend 5.9 Mol., betrug. Reichliche Entwicklung vollzog sich nun scharf bei 53°, wo bis zu einem Gehalt von 1.85 g, d. h. 4.9 Mol. Ammoniak, abgebaut werden konnte. Nunmehr erfolgte erst neues Auftreten von Ammoniak bei 74°; je länger aber die Ammoniak-Entwicklung vor sich ging, um so tiefer sank die minimale Entwicklungs-Temperatur, bis sie schließlich bei 70.5° Halt machte. Diese Steigerung des Druckes war beim Ammoniakat des Manganosulfates bereits früher⁷⁾ beobachtet worden. Es hinterblieben schließlich bei 70.5° noch 0.75 g NH₃, entsprechend 2 Mol. — Die nächste Abbaustufe wurde bei 209° gefunden, doch war es nötig, zum Eintritt bis auf 230° zu überhitzen. Auch hier sank die Temperatur mit fortschreitender Entwicklung, und zwar bis auf 201°, wo noch ein Rückstand von 0.33 g NH₃, entsprechend 0.9 Mol. NH₃ hinterblieb. Zur weiteren Austreibung von NH₃ war Temperatur-Erhöhung nötig; Der Rückstand enthielt bei 213° noch 0.23 g, d. h. 0.7 Mol., und bei etwa 222° noch 0.19 g, d. h. 0.5 Mol. NH₃. Ob das Monammin als Zwischenstufe definiert ist, bleibt fraglich; die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie beim Eisensalz. — Die Abgabe des letzten halben Mol. begann bei 293° und ließ sich dann bis 276° zurückverfolgen, wo die Substanz das anfängliche Gewicht wieder annahm, also gänzlich ammoniak-frei wurde.

Es erfolgt also, wenn man von den eine Überhitzung bedeutenden Einleitungs-Temperaturen absieht, der Abbau vom Hexammin zum Pentammin bei 53°, Pentammin zum Diammin bei 70.5°, der vom Diammin

⁷⁾ Ph. Ch. 83, 211 [1913].

zum Halbammin bei 201° , wobei jedoch die letzten Anteile erst bei etwas höherer Temperatur, bis etwa 220° , entweichen, schließlich der von Halbammin zum ammoniak-freien Salz bei 276° .

Stannosulfat mit Ammoniak.

Die Addition des Ammoniaks erfolgt nur sehr langsam. Von der Einströmungsstelle des Gases aus bildet sich im Laufe einiger Tage eine immer dicker werdende Schicht von schwefelgelbem Additionsprodukt aus. Da während der Operation doch das ganze Gefäß mit Ammoniak gefüllt ist, so deutet diese Erscheinung darauf, daß die Addition unter der begünstigenden Einwirkung einer im zugeführten Ammoniakgas befindlichen Verunreinigung (Wasser?) erfolgt. Schüttelt man die Masse durcheinander, so erfolgt die Einwirkung gleichwohl nur von der Einströmungsstelle aus. Nach Beendigung der Addition sind die Krystalle zu einem sehr feinen, gelben Pulver zerfallen. Die Aufschwellung ist nicht sehr stark.

Für 4.66 g SnSO_4 betrug die aufgenommene Ammoniak-Menge:

nach Tagen .	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{4}$	1	2	3	4	5	10
g NH_3	0.28	0.36	0.77	1.04	1.22	1.29	1.34	1.43

entsprechend 3.9 Mol. NH_3 . Nach Überhitzung auf etwa 55° begann die Ammoniak-Entwicklung bei 41.5° , um später auf 40.5° zu sinken. Hier blieb sie sehr lange konstant, schließlich aber erfolgte sie erst mit steigender Temperatur. Die Rückstände enthielten bei:

Temp. ($^{\circ}$)	42	49	74	100	136
g NH_3	0.97	0.91	0.90	0.90	0.87
Mol. NH_3	2.6	2.5	2.5	2.5	2.35

Immer noch war die Verbindung unverändert gelb. Bei 142° trat neue Gas-Entwicklung ein, das Gewicht des addierten Ammoniaks sank auf 0.65 g, entsprechend etwa 1.7 Mol., bei 164° enthielt das Produkt noch 1.5 Mol. NH_3 . Dieser Entzug von 1 Mol. NH_3 genügte, es völlig farblos werden zu lassen. — Ein neuer Abbaupunkt zeigte sich bei 168° ; nachdem die Temperatur beginnender Entwicklung bis 172° gestiegen war, betrug der Ammoniak-Gehalt noch 0.39 g, d. h. 1.0 Mol. Weiterer Ammoniak-Verlust trat erst von 193° an ein; über eine Reihe fester Lösungen gestaltete sich der Ammoniak-Verlust wie folgt:

Temp. ($^{\circ}$)	206	235	250
g NH_3	0.33	0.15	0.11
Mol. NH_3	0.9	0.4	0.3.

Stannosulfat addiert also bei Zimmertemperatur 4 Mol. Ammoniak. Es verliert zwischen 40.5° und 42° davon fast 1.5. Das entstehende SnSO_4 , 2.5NH_3 wird bei 142° zu SnSO_4 , 1.5NH_3 . Bei $168-172^{\circ}$ entsteht SnSO_4 , 1NH_3 ; dies verliert von 190° an sein Ammoniak über eine Reihe fester Lösungen hin. — Die Verbindungen mit 2.5 und 4NH_3 sind gelb, die mit 1 und 1.5NH_3 sind weiß.

Mercurisulfat mit Ammoniak.

4.03 g HgSO_4 addierten bei -20° rasch 0.91 g NH_3 , entsprechend 4 Mol. Gas-Entwicklung erfolgt hauptsächlich bei 75° , nachdem schon von 68° an etwas NH_3 weggegangen war. Der Rückstand enthielt bei:

Temp. (°) ...	75	76	79	82
g NH ₃	0.71	0.61	0.52	0.45
Mol. NH ₃ ...	3	2.6	2.2	2.0

Weitere Gas-Entwicklung erfolgte erst von 320° ab, jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung; es destilliert ein wenig Flüssigkeit, der Rückstand sintert zu einem Kuchen zusammen, aus dem sich beim Ausziehen mit Wasser metallisches Quecksilber ausscheidet.

Es existiert also ein Tetrammin, das bei 74° bzw. in den letzten Anteilen etwas darüber, zu Diammin abgebaut wird, welches seinerseits erst bei sehr hoher Temperatur und nicht ohne gleichzeitige Reduktion zerfällt.

Berylliumsulfat mit Ammoniak.

1.78 g BeSO₄ addierten bei Zimmertemperatur 0.57 g NH₃, entsprechend 2 Mol. Der Abbau von Monammin erfolgte über eine Reihe fester Lösungen. Der Rückstand enthielt bei:

Temp. (°)	65	88	98	130	160	234
g NH ₃	0.46	0.41	0.39	0.35	0.32	0.285
Mol. NH ₃ ...	1.59	1.41	1.34	1.20	1.1	1.0.

Bei weiterem Erhitzen trat Sinterung ein, möglicherweise begleitet von Ammonolyse. Der Rest wog bei 296° noch 0.20 g und bei 400° 0.19 g mehr als die Ausgangssubstanz, was einem Ammoniak-Gehalt von 0.7 bzw. 0.66 Mol. entsprechen würde.

Silbersulfat mit Ammoniak.

4.03 g Ag₂SO₄ addierten bei -21° 0.89 g NH₃. Ber. für 4 Mol. 0.90 g. Pro Silberatom wurden also zwei Ammoniak-Moleküle aufgenommen. Die Verbindung zeigte bei 150° noch keinerlei Anzeichen von Zersetzung. Höheres Erhitzen wurde wegen der Explosionsgefahr vermieden.

Wismutsulfat mit Ammoniak.

Die Addition erfolgt zuerst ziemlich schnell, braucht aber zur Vervollständigung mehrere Tage, was schon auf das Auftreten fester Lösungen hindeutet. Die Volum-Zunahme bei der Ammoniak-Addition ist gering. Der thermische Abbau führt ohne irgendeinen Haltepunkt über ein lückenloses Gebiet fester Lösungen. Immerhin fällt die Kurve bis zu einem Gehalt von 6 Mol. Ammoniak merklich steiler ab als später. Bei 380° ist bereits merkliche Reduktion eingetreten, kenntlich an der Graufärbung des Rückstandes.

5.12 g Bi₂(SO₄)₃ hatten bei 20° 9.2 Mol. NH₃, d. h. 1.13 g, addiert. Der beim Erwärmen verbleibende NH₃-Gehalt betrug bei:

Temp. (°) ...	34	38	49	55	66	80	95	120	136	150	177
g NH ₃	0.97	0.92	0.81	0.79	0.74	0.71	0.68	0.61	0.57	0.53	0.47
Mol. NH ₃ ...	8.0	7.7	6.6	6.4	6.1	5.8	5.5	5.0	4.6	4.3	3.9
Temp. (°)	200	217	243	286	330	380					
g NH ₃	0.44	0.40	0.36	0.30	0.22	0.18					
Mol. NH ₃ ...	3.6	3.25	3.0	2.44	1.8	1.5.					

Ferrisulfat mit Ammoniak.

Die Art der Addition des Ammoniakgases an wasserfreies Ferrisulfat ist in verschiedener Hinsicht bemerkenswert; sie führt zu ausgesprochenen Pseudomorphosen des ursprünglichen Salzes. Das Ferrisalz, dargestellt durch Eintragen von FeSO₄, 7H₂O in konz. Schwefelsäure, Abrauchen eines

erheblichen Teiles derselben und Auswaschen mit Wasser, bildet hellviolette, seidenglänzende Blättchen, die von Wasser nur äußerst langsam gelöst werden. Diese wandeln sich mit Natronlauge oder Ammoniak sehr schnell in ein Ferrihydroxyd um, das nicht nur die Form, sondern auch den Hochglanz der ursprünglichen Substanz noch in schöner Weise zeigt und in Salzsäure bemerkenswert schwer löslich ist. Es handelt sich hier um eine topochemische Bildung des Hydroxydes, wie sie Kohlschütter an zahlreichen Beispielen kennen gelehrt hat.

Auch das Ammoniakat entsteht hier in dieser ortgebundenen Weise. Während sonst die Ammoniakate eine oft unmäßig aufgeschwollene und staubige Form zeigen, bleibt hier während der Ammoniak-Anlagerung die Form der Blättchen sehr gut erhalten, das Volum vergrößert sich nur mäßig, und der Glanz bleibt lange unverändert. Erst bei Aufnahme der letzten Ammoniak-Portionen werden die scharfen Umrisse der Blättchen etwas verzerrt, sie erscheinen unter der Lupe gequollen, jedoch immer noch seidenglänzend. Die Farbe war nach Aufnahme von 3 Mol. hellbraun, mit etwa 9 Mol. zimtbraun und wurde mit weiterer Ammoniak-Aufnahme heller, schließlich rehbraun. Sehr bemerkenswert ist auch, daß wasserfreies Ferrisulfat während eines 16-stdg. Aufenthaltes in flüssigem Ammoniak sich nicht veränderte: als das Ammoniak bei Zimmertemperatur zum Entweichen gebracht wurde, hatte die Substanz ihr Ausgangsgewicht nicht verändert, während andere Ammoniakate gerade mit flüssigem Ammoniak besonders schnell entstehen.

4.02 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ hatten nach einem Tage 4 Mol. NH_3 aufgenommen, nach zwei Tagen 7 Mol., nach drei Tagen 9.5 Mol. und so allmählich steigend, bis nach sechs Tagen mit 2.20 g NH_3 , entsprechend 13.0 Mol. praktisch Konstanz erreicht war.

Der Abbau verlief wie folgt. Es enthielt der Rückstand bei:

Temp. (°) ...	15	21	25	36.5	46	57	65	72	86	91.5	101
g NH_3	2.14	2.06	2.01	1.92	1.85	1.75	1.67	1.59	1.41	1.32	1.22
Mol. NH_3 ...	12.7	12.2	12.0	11.4	11.0	10.3	9.9	9.5	8.4	7.9	7.3

Temp. (°) ...	113	133	168	196	208	224	244	302	350	368	425
g NH_3	1.15	1.07	1.00	0.66	0.59	0.56	0.47	0.34	0.32	0.19	0.12
Mol. NH_3 ...	6.9	6.4	6.0	4.2	3.8	3.6	3.1	2.3	2.2	1.1	0.7

Während die Farbe bis 350° braun geblieben war, wurde sie oberhalb dieser Temperatur wieder hell, schließlich fast weiß. Im Gegensatz zum Ausgangsprodukt löste sich der abgebaute Körper höchst leicht in Wasser mit brauner Farbe. Die Lösung gab beim Kochen kein Ammoniak, wohl aber nach Zusatz von Natronlauge, enthielt also Ammoniumsalz. Im Einklang damit war der mit Natronlauge erhaltene Niederschlag schwarz, es hatte sich also Ferrosalz gebildet.

Die Betrachtung der Abbau-Kurve zeigt ein Gebiet fester Lösungen von etwas mehr als 12 Mol. NH_3 bis zu 6 Mol. NH_3 zwischen 0° und etwas über 100°. Dann erfolgt nur geringer Abbau, bei 193° aber entweichen 2 Mol. NH_3 ziemlich scharf, und es folgt abermals ein Gebiet fester Lösungen, das zwischen 200° und 300° vom Tetrammin zum Diammin führt.

Bern, Anorgan. Laborat. d. Universität.