

383. Willy Lange:

Beiträge zur Kenntnis der Kupfer(II)-ammin-Verbindungen.

[Aus d. I. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. August 1926.)

I. Die Koordinations-Zahl des Kupfers im Kupfer-äthylendiaminborfluorid.

Von den komplexen Salzen des 2-wertigen Kupfers mit anorganischen Säuren, die 6 Ammoniak-, 6 Pyridin- oder 3 Äthylendiamin-Moleküle eingelagert haben und nach dem Schema $[\text{Cu}, 6\text{am}]\cdot\text{X}_2$ konstituiert sind, ist eine größere Zahl beschrieben worden¹⁾; das Kupfer liegt hier koordinativ 6-wertig vor²⁾. Ebenso ist es in den 2 Mol. Wasser enthaltenden Tetrammin- oder Di-en-Verbindungen als 6-wertig anzunehmen. Es konnte jedoch noch nicht entschieden werden, ob in den Verbindungen, in denen durch Verlust von 2 Ammin-Molekülen nur 4 Koordinations-Stellen besetzt sind, die Koordinations-Zahl auf 4 reduziert ist, oder ob die Zahl 6 unter anionogener Bindung von Säureresten erhalten bleibt. Allerdings gelangten V. Kohlschütter und P. Pudschies³⁾ beim Studium des Jodids $\text{Cu}_3(\text{NH}_3)_{10}\text{J}_6$ zur Annahme der aufgelösten Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_2, 2([\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{J}]\cdot\text{J})$ mit koordinativ 4-wertigem Kupfer und teilweise anionogen gebundenem Jod; doch nehmen die Kupfer-ammin-halogenide gegenüber den Salzen anderer Säuren eine Sonderstellung ein, so daß für die Verbindungen der anderen Säuren die Möglichkeit der Anwesenheit koordinativ 6-wertigen Kupfers offen bleibt.

Durch systematisches Studium einer größeren Zahl von Verbindungen, unter Ausschluß der Halogenide, wurde versucht, mit Hilfe von Molekulargewichts- und Leitfähigkeits-Bestimmungen in einigen Fällen eine einwandfreie Entscheidung zwischen den Struktur-Möglichkeiten $[\text{Cu}, 4\text{am}]\text{X}_2$ und $[\text{Cu}, 4\text{am}, 2\text{X}]$ zu treffen; doch gelang der Nachweis direkt gebundener Säurereste nicht mit Sicherheit. Die angewendeten Lösungsmittel verdrängen etwaige anionogene Säurereste in den empfindlichen Kupfer-ammin-Verbindungen aus dem Komplex, während sie selbst eingelagert werden, und machen dadurch Messungen unbrauchbar. Es konnte jedoch eine Verbindung der Borfluorwasserstoffsäure dargestellt werden, in der eine Erhaltung der Koordinations-Zahl 6 anzunehmen ist.

Wird ein Ammoniumsalz mit Kupferhydroxyd und wäßriger Äthylendiamin-Lösung umgesetzt, so resultiert im allgemeinen die 2 en-Moleküle enthaltende, krystallwasser-haltige Kupferverbindung der betreffenden Säure. Bei der Anwendung von Ammoniumborfluorid krystallisiert jedoch aus der Lösung auf Zusatz von Alkohol das ammoniak-haltige Kupferborfluorid-di-äthylendiamin-mono-ammin, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2, 2\text{en}, 1\text{NH}_3$, in kobaltblauen Nadeln. Das Ammoniak-Molekül der Verbindung wird in NH_3 -Atmosphäre erst bei 164° abgespalten, geht aber an der Luft oder über Schwefelsäure schon bei Zimmer-Temperatur verloren. Das verbleibende Kupferborfluorid-di-äthylendiamin kann aus Wasser umkrystallisiert

¹⁾ Gmelin-Kraut V, 1 [1909].²⁾ Eingehend untersuchte Werner, Z. a. Ch. 21, 201 [1899], einige 3en-Verbindungen und fand sie nach dem Typus $[\text{Cu}, 3\text{en}]\text{X}_2$ aufgebaut.³⁾ B. 37, 1157 [1904].

werden und hat die Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2, 2 \text{en}$. Die Substanz gleicht in der Farbe vollkommen dem wasser-freien Chrom(III)-chlorid. Im allgemeinen krystallisiert sie in schiefen, vierseitigen Tafeln, doch wurden zuweilen zu Sternen angeordnete Prismen beobachtet. In Ammoniak-Atmosphäre wird bei Zimmer-Temperatur wieder genau 1 Mol. Ammoniak aufgenommen, und die rote Farbe geht in kobaltblau über. Dieser auffallende Farbenwechsel kann zwanglos derart erklärt werden, daß die rote en-Verbindung, für welche die Konstitution $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2, 2 \text{en}]$ und ein Molekülgitter angenommen werden soll, durch Aufnahme von Ammoniak in das blaue Ammoniakat übergeht, wobei durch Verdrängung von Säureresten aus dem Molekül ein Ionengitter entsteht. Dabei kann zwischen den möglichen Formeln $[\text{Cu}, 2 \text{en}, \text{NH}_3, \text{BF}_4]$, BF_4 und $[\text{Cu}, 2 \text{en}, 2 \text{BF}_4]$, $[\text{Cu}, 2 \text{en}, 2 \text{NH}_3](\text{BF}_4)_2$ keine Entscheidung getroffen werden.

Beide beschriebenen Verbindungen lösen sich in Aceton, doch erfolgt bald, besonders beim Erwärmen, Reaktion des Acetons mit dem Ammin unter Farbänderung der Flüssigkeit. Die Aceton-Lösungen sind für physikalisch-chemische Untersuchungen unbrauchbar, da das Aceton als Ligand, wenn auch nur locker gebunden, in das Molekül eintritt.

Die anderen dargestellten Borfluorid-Verbindungen brauchen hier nicht beschrieben zu werden; es sei erwähnt, daß sich auch das wasserfreie Tetrammin $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2, 4 \text{NH}_3$ in Aceton löst; dagegen wird seine Löslichkeit durch Aufnahme von 2 Krystallwasser-Molekülen aufgehoben. Tetra-ammoniakat und en-Verbindung schmelzen ohne Zersetzung und krystallisieren, wenn nicht überhitzt, unverändert wieder aus. Die Schmelzen sollen auf ihre Leitfähigkeit hin noch untersucht werden.

2. Krystallwasser-Gehalt der Tetrammin-Verbindungen.

Beistehende Tabelle gibt an, mit welchem Krystallwasser-Gehalt einige Tetrammin- und Di-en-Verbindungen aus wäßriger Lösung krystallisieren. Die Ammoniakate enthalten meist 2 Mol. Wasser, oder sie sind wasser-frei. Das Sulfat mit 1 Mol. bildet eine Ausnahme. Die en-Salze krystallisieren

Anion	NO_3	ClO_3	JO_3	ClO_4	SO_3F	BF_4	NH_4SO_3	Cr_2O_7	SO_4	SeO_4
4 NH_3	— ⁴⁾	—	2	2 ⁶⁾	2 ⁷⁾	2	—	2 ⁸⁾	1	2
2 en	2 ⁵⁾	—	2	1/2	1/2 ⁷⁾	—	1	— ⁸⁾	2 ⁹⁾	—

mit 2 oder 1/2 Mol. Wasser, oder sie sind ebenfalls wasser-frei. Das Amidosulfonat mit 1 Wasser-Molekül bildet vielleicht aus dem Grunde eine Ausnahme, weil der Stickstoff eines Sulfonsäure-Restes durch Nebenvalenzen an das Kupfer gebunden sein kann. Hierauf deutet auch die abweichende Farbe (bischofslila) des Salzes hin.

Zu beachten ist die Färbung der Äthylendiamin-Salze. Nitrat und Jodat mit 2 Mol. Wasser sind dunkelviolet, Perchlorat und Fluor-

⁴⁾ Gmelin-Kraut V, 1, 805.

⁵⁾ H. Großmann und B. Schüick, Z. a. Ch. 50, 15 [1906].

⁶⁾ Roscoe, A. 121, 355 [1862].

⁷⁾ W. Traube (Dissertat. von W. Langc, Berlin 1923, S. 39).

⁸⁾ N. Parravano und A. Pasta, G. 37, II 252 [1907].

⁹⁾ A. Werner und Spruck, Z. a. Ch. 21, 233 [1899].

sulfonat mit $\frac{1}{2}$ Mol. haben eine hellrotviolette Farbe, während die wasserfreie Borfluorid-Verbindung rot gefärbt ist. Die Farbabstufung kann auf den Einfluß anionogen gebundener Säurereste in wasser-armen oder wasser-freien Verbindungen zurückgeführt werden.

3. Farbe der Verbindungen mit wechselndem Ammin-Gehalt.

Kupfer-3-en-Salze sind rein blau gefärbt¹⁰⁾. Beim starken Verdünnen mit Wasser zerfallen sie bekanntlich unter Ersatz eines en-Moleküls durch Wasser in freies Äthylendiamin und in 2-en-Salze. Wie eben gezeigt wurde, schwankt deren Farbe zwischen rot und violett. Auch mit viel Wasser zerfallen sie nicht weiter, im Gegensatz zu den Tetra-ammoniakaten. Wird die violette Lösung eines 2-en-Salzes, deren Farbe unabhängig vom Anion ist und nur vom Verdünnungsgrad abhängt, mit einer Säure titriert, so ist die Lösung nach Zugabe von 2 Säure-Äquivalenten auf 1 Mol. des Salzes rein blau gefärbt. Jetzt ist die Mono-en-Verbindung in Lösung, die auch beim Eindunsten der Flüssigkeit auskrystallisiert. Mono-äthylendiamin-salze wurden zuerst von Grossmann und Schück¹¹⁾ als blaue Verbindungen beschrieben. Sie wurden durch Zusammenbringen der berechneten Mengen der Komponenten dargestellt.

Bei den Ammoniakaten ist der geschilderte Farbwechsel bisher wohl nur bei den von F. Ephraim untersuchten Benzoaten beobachtet worden¹²⁾. Dort ist das 6-Ammin blau, das 4-Ammin rot und das 2-Ammin wieder blau gefärbt. Die Ammoniakate anorganischer Säuren sind sonst schwarzblau, blau oder purpurblau gefärbt, Diammine zuweilen grün.

4. Verhalten der Kupfer-ammoniakate über Schwefelsäure.

Werden Kupfer-ammoniakate über Schwefelsäure in das Vakuum gebracht, so verlieren sie ihr Krystallwasser und überschüssiges Ammoniak und ergeben Tetra-ammoniakate der Zusammensetzung $\text{CuX}_2, 4\text{NH}_3$ ¹³⁾. Eine Ausnahme machen die Halogenide, bei denen erst das grüne Diammin $\text{CuX}_2, 2\text{NH}_3$ unter den Versuchsbedingungen beständig ist. Die wasserfreien Tetrammine sind blau gefärbt und durchweg mehr oder weniger violettstichig.

5. Vergleich der Perchlorate, Fluorsulfonate und Borfluoride.

Aus der obenstehenden Tabelle kann entnommen werden, daß Chlorsäure und Jodsäure, die nach der Formel und der Zusammensetzung verwandt sein müßten, Kupfer-ammin-Verbindungen mit vollkommen abweichendem Wasser-Gehalt liefern; auch hieraus kann auf die schon bekannte strukturelle Verschiedenheit der Säuren geschlossen werden. Andererseits krystallisieren Perchlorate, Fluorsulfonate und Borfluoride in fast übereinstimmender Zusammensetzung. Hieraus und aus dem weiteren Verhalten wurde auf weitgehende Ähnlichkeit der Säuren geschlossen, und daraufhin

¹⁰⁾ Werner, Z. a. Ch. **21**, 207 [1899].

¹¹⁾ Z. a. Ch. **50**, 11 [1906]. ¹²⁾ B. **51**, 653 [1918].

¹³⁾ Mendelejeff, B. **3**, 422 [1870], gab zwar an, daß Kupfersulfat-pentammin über Schwefelsäure kein Ammoniak abgibt, doch trifft diese Angabe, wie die Nachprüfung zeigt, nicht zu. Tetrammine entstehen also, abgesehen von den Halogeniden, ohne Ausnahme.

angestellte Untersuchungen lieferten interessante Ergebnisse¹⁴⁾. Während alle anderen Kupfer(II)-ammin-salze nur wasser- und pyridin-löslich sind, lösen sich die entwässerten Tetra-ammoniakate auch in Aceton, ebenso die krystallisierten en-Verbindungen, obgleich zwei von ihnen wasser-haltig sind. Die Äthylendiamin-Salze lagern leicht, auch in wäßriger Lösung, 1 Mol. Ammoniak an, was bei Salzen anderer Säuren, auch beim wasser-frei krystallisierenden Chlorat, nicht beobachtet werden konnte, und auch diese Verbindungen, von denen Perchlorat und Fluorsulfonat noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthalten, lösen sich in Aceton.

Die Fähigkeit der en-Verbindungen der drei Säuren, sich in Aceton zu lösen, ist verbunden mit dem Vermögen, Ammoniak zu ebenfalls löslichen Verbindungen zu addieren. Auch die wasser-freien Tetra-ammoniakate lösen sich in Aceton.

Perchlorsäure, Fluorsulfon- und Borfluorwasserstoffsäure geben schwer-lösliche Nitronsalze, deren Löslichkeit mit steigendem Anionen-Volumen von der Perchlorsäure zur Borfluorwasserstoffsäure ansteigt. Da der Aufbau der Säuren vollkommen gleichartig ist und die Anionen-Volumina sehr ähnlich sind, liegen die Schmelzpunkte der Nitronsalze sehr nahe, und zwar fallen sie vom Perchlorat¹⁵⁾ (225.5⁰) über Fluorsulfonat¹⁶⁾ (225⁰) zum Borfluorid (224.5⁰). Während sich so das verschiedene Volumen der Säuren nur wenig bemerkbar macht, krystallisiert das en-Borfluorid (mit dem größten Säurerest) wasser-frei, während Perchlorat und Fluorsulfonat noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser besitzen. Die Löslichkeit der en-Salze steigt vom Perchlorat zum Borfluorid.

Beschreibung der Versuche.

Zur Bestimmung der Borfluorwasserstoffsäure in den dargestellten Verbindungen wurde das Nitronsalz benutzt. Schwach grüne Nadeln vom Schmp. 224.5⁰ (unkorr.); Löslichkeit in Wasser von 16⁰ 1:3000.

0.2544 g Subst.: 32.02 ccm N (23⁰, 733 mm). — C₂₀H₁₆N₄, HBF₄. Ber. N 14.01. Gef. N 14.00.

Durch Anwendung eisgekühlter Lösungen und durch Anwesenheit von überschüssigem Nitronacetat wird die Löslichkeit des Salzes in Wasser stark verringert; durch Kontroll-Bestimmungen wurde festgestellt, daß unter den Analysen-Bedingungen nach beendetem Auswaschen 18.9 mg Nitron-borfluorid in Lösung blieben; diese wurden zu den gefundenen Gewichten addiert. Zur Analyse wurde so verfahren, daß die ca. 200 mg BF₄ enthaltende Substanz in Wasser gelöst und zunächst von Kupfer befreit wurde; die Lösung wurde auf 80 ccm gebracht, schwach essigsauer gemacht und mit 20 ccm einer schwach sauren Lösung von 1.3 g Nitronacetat versetzt. Nach 2-stdg. Stehen in Eis wurde filtriert, mit 20 ccm eiskaltem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser in kleinen Portionen gewaschen und schließlich bei 105⁰ gewichtskonstant gemacht. Das Verfahren liefert bei sorgfältigem Arbeiten gute Resultate und wird zurzeit zur Untersuchung der Umsetzung zwischen Flußsäure und Borsäure angewandt.

Kupferborfluorid-5-ammin- $\frac{1}{2}$ -hydrat, Cu(BF₄)₂, 5NH₃, $\frac{1}{2}$ H₂O.

3.9 g Kupferhydroxyd (1 Mol.) und 8.4 g Ammoniumborfluorid (2 Mol.) werden mit 70 ccm 25-proz. Ammoniak bis zur Lösung erwärmt;

¹⁴⁾ Die Säuren liefern vollkommen analoge anorganische und organische Derivate, worüber später berichtet werden soll.

¹⁵⁾ M. Busch, B. 38, 860 [1905].

¹⁶⁾ W. Traube und E. Reubke, B. 54, 1620 [1921].

die aus dem eisgekühltem Filtrat abgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Alkohol und Äther gewaschen und schnell durch einen trocknen Luftstrom von ca. 5° getrocknet; hellblaue Tafeln, die an der Luft verwitern; Ausbeute 10 g¹⁷⁾.

Das Ammoniak wurde nach Destillation mit Natronlauge titriert.

0.5748 g Sbst.: 0.1107 g Cu. — 0.3137 g Sbst.: 47.52 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.3524 g Sbst.: 0.8468 g Nitronborfluorid.

Cu(BF₄)₂, 5NH₃, $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. Cu 19.18, NH₃ 25.70, BF₄ 52.40.
Gef. „ 19.26, „ 25.80, „ 52.29.

Kupferborfluorid-4-ammin, Cu(BF₄)₂, 4NH₃,

entsteht aus der vorigen Verbindung durch Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure; blaues, violettstichiges Pulver, in Aceton löslich; Schmp. 188° (unkorr.) ohne Zersetzung.

0.3116 g Sbst.: 0.0649 g Cu. — 0.3358 g Sbst.: 43.92 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.3676 g Sbst.: 0.9572 g Nitronborfluorid.

Cu(BF₄)₂, 4NH₃. Ber. Cu 20.82, NH₃ 22.33, BF₄ 56.87.
Gef. „ 20.84, „ 22.28, „ 56.66.

Beim Umkrystallisieren der Verbindung aus wenig Wasser von 30° wird

Kupferborfluorid-4-ammin-2-hydrat, Cu(BF₄)₂, 4NH₃, 2H₂O, in dunkelblauen, undeutlichen Krystallen erhalten.

0.3951 g Sbst.: 0.0738 g Cu. — 0.3271 g Sbst.: 38.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl. — 0.3606 g Sbst.: 0.8396 g Nitronborfluorid.

Cu(BF₄)₂, 4NH₃, 2H₂O. Ber. Cu 18.62, NH₃ 19.96, BF₄ 50.86.
Gef. „ 18.69, „ 19.81, „ 50.66.

Durch Behandlung des 4-Ammins mit Ammoniak und durch thermischen Abbau unter Benutzung der Versuchsanordnung von F. Ephraim¹⁸⁾ wurden das hellblaue 6-Ammin und das etwas dunklere 5-Ammin erhalten. Das Hexammin spaltet von 12° an Ammoniak ab; bei ca. 170° ist die Zusammensetzung des 5-Ammins erreicht, das sich von 195° an zersetzt.

Kupferborfluorid-2-äthylendiamin-1-ammin, Cu(BF₄)₂, 2en, 1NH₃.

Die Lösung von 1.0 g Kupferhydroxyd (1 Mol.) und 2.0 g Ammoniumborfluorid (2 Mol.) in 12 g 10-proz. Äthylendiamin-Lösung (2 Mol.) wird mit 60 ccm Alkohol versetzt und in Eis gestellt; die erhaltenen Krystalle werden mit Alkohol und Äther gewaschen und schnell getrocknet. Ausbeute 2.3 g. Hellblaue Nadeln, teilweise zu Sternen vereinigt; acetone-löslich; das NH₃-Molekül geht an der Luft verloren, wird in Ammoniak-Atmosphäre dagegen erst bei 164° abgegeben.

0.4806 g Sbst.: 0.0816 g Cu. — 1.3585 g Sbst.: 36.80 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.

Cu(BF₄)₂, 2en, 1NH₃. Ber. Cu 16.97, NH₃ 4.55. Gef. Cu 16.98, NH₃ 4.61.

Verliert die Substanz ihr Ammoniak an der Luft oder über Schwefelsäure, so hinterbleibt

Kupferborfluorid-2-äthylendiamin, Cu(BF₄)₂, 2en.

Wird durch Umfällen aus konz. wäßriger Lösung mit Alkohol in Krystallen von der Farbe des Chrom(III)-chlorids erhalten; schiefe, vierseitige Tafeln,

¹⁷⁾ Kupfer-5-ammine aus wäßriger Lösung werden nur noch vom Chlorid beschrieben; Bouzat, A. ch. [7] 29, 350 [1903].

¹⁸⁾ B. 52, 946 [1919].

zuweilen in zu Sternen angeordneten Prismen; aceton-löslich; Schmp. 243° (unkorr.) ohne Zersetzung.

0.2418 g Sbst.: 0.0428 g Cu. — 0.2126 g Sbst. (verbrannt): 30.00 ccm N (23°, 735 mm).

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, 2 en. Ber. Cu 17.79, N 15.67. Gef. Cu 17.70, N 15.74.

Bei Zimmer-Temperatur nimmt die Substanz genau 1 Mol. Ammoniak auf und geht in die vorige Verbindung über.

Von Pyridin-Verbindungen wurden folgende hergestellt:

$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, 4 py; $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, 4 py, 2 H_2O ; $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, 6 py, 2 H_2O .

Die übrigen, im theoretischen Teil genannten Kupfer-4-ammin-salze wurden hergestellt durch Auflösen der berechneten Mengen von Kupferhydroxyd und Ammoniumsals in überschüssigem Ammoniak oder in der berechneten Menge 10-proz. Äthylendiamin-Lösung unter Erwärmen. Trat beim Abkühlen keine Krystallisation ein, so wurde mit Alkohol gefällt. Die Salze wurden über Schwefelsäure im Vakuum aufbewahrt (Entfernung von Wasser und überschüssigem Ammoniak) und aus Wasser umkrystallisiert, evtl. unter Alkohol-Zusatz.

Kupferchlorat-4-ammin, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, 4 NH_3 ,

fällt zuerst anscheinend als Dihydrat, schiefe geschnittene, blaue Nadeln, die beim Entfernen der anhaftenden Feuchtigkeit verwittern; krystallwasser-freie Substanz hellviolett; sintert von 120° an, schmilzt bei 142–145°, verpufft, wenn höher erhitzt.

0.9115 g Sbst.: 0.1943 g Cu. — $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, 4 NH_3 . Ber. Cu 21.29. Gef. Cu 21.32.

Kupferchlorat-2-äthylendiamin, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, 2 en.

Rotviolette, schiefe geschnittene, viereckige Blättchen und Nadeln, detonieren beim schnellen Erhitzen zwischen 168–173°, ebenso durch Schlag.

0.5426 g Sbst.: 0.0980 g Cu. — $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$, 2 en. Ber. Cu 18.13. Gef. Cu 18.06.

Kupferjodat-4-ammin-2-hydrat, $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$, 4 NH_3 , 2 H_2O .

Hellblaue, schwach violettstichige, körnige Krystalle; ohne bestimmten Schmelzpunkt.

0.9558 g Sbst.: 0.1176 g Cu. — $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$, 4 NH_3 , 2 H_2O . Ber. Cu 12.28. Gef. Cu 12.30.

Aufbewahrung über Schwefelsäure ergibt das blauviolette Tetrammin $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$, 4 NH_3 .

Kupferjodat-2-äthylendiamin-2-hydrat, $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$, 2 en, 2 H_2O .

Rotviolette, undeutliche Krystalle; zersetzen sich beim Erhitzen unter teilweisem Verpuffen.

0.6434 g Sbst.: 0.0714 g Cu. — $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2$, 2 en, 2 H_2O . Ber. Cu 11.16. Gef. Cu 11.10.

Kupferperchlorat-2-äthylendiamin- $\frac{1}{2}$ -hydrat, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 2 en, $\frac{1}{2}$ H_2O , krystallisiert in langen, schiefe geschnittenen, prismatischen Nadeln; rotviolett, aceton-löslich; zersetzt sich über 245° ohne Schmelzpunkt.

0.5959 g Sbst.: 0.0970 g Cu. — $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, 2 en, $\frac{1}{2}$ H_2O . Ber. Cu 16.23. Gef. Cu 16.28.

Einwirkung von Ammoniak bei Zimmer-Temperatur oder Krystallisation aus ammoniak-haltigem Wasser führt zum

Kupferperchlorat-2-äthylendiamin-1-ammin- $\frac{1}{2}$ -hydrat,
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, 2 \text{ en}, 1 \text{ NH}_3, \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$.

3.1129 g der vorigen Verbindung absorbieren 0.1368 g NH_3 , d. h. genau 1 Mol.; aus Wasser in derben, anscheinend hexagonalen Prismen; acetone-löslich; an der Luft geht Ammoniak verloren; von 171° an wird NH_3 entwickelt.

0.6729 g Subst.: 0.1034 g Cu. — 0.6329 g Subst.: 15.36 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.
 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2, 2 \text{ en}, 1 \text{ NH}_3, \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cu 15.55, NH_3 4.17. Gef. Cu 15.38, NH_3 4.13.

Kupferfluorsulfonat-2-äthylendiamin-1-ammin- $\frac{1}{2}$ -hydrat,
 durch Addition von gasförmigem Ammoniak aus dem en-Salz dargestellt;
 blaues Pulver.

0.4368 g Subst.: 0.0673 g Cu. — 0.6742 g Subst.: 16.98 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl.
 $\text{Cu}(\text{SO}_3\text{F})_2, 2 \text{ en}, 1 \text{ NH}_3, \frac{1}{2} \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cu 15.59, NH_3 4.17. Gef. Cu 15.41, NH_3 4.29.

Kupferamidosulfonat-4-ammin, $\text{Cu}(\text{NH}_2.\text{SO}_3)_2, 4 \text{ NH}_3$,
 bildet kobaltblaue, vier- und sechseckige, schiefe Tafeln.
 0.6909 g Subst.: 0.1348 g Cu. — $\text{Cu}(\text{NH}_2.\text{SO}_3)_2, 4 \text{ NH}_3$. Ber. Cu 19.63. Gef. Cu 19.51.

Kupferamidosulfonat-2-äthylendiamin-1-hydrat,
 $\text{Cu}(\text{NH}_2.\text{SO}_3)_2, 2 \text{ en}, 1 \text{ H}_2\text{O}$,
 dünne, schiefe, vierseitige Blättchen, bischofslila; Schmp. 110° unter Wasser-
 Verlust, Schmelzpunkt der wasser-freien Substanz 200° ; rekrystallisiert beim
 Abkühlen unter starker Aufblähung.

0.6098 g Subst.: 0.0982 g Cu. — $\text{Cu}(\text{NH}_2.\text{SO}_3)_2, 2 \text{ en}, 1 \text{ H}_2\text{O}$. Ber. Cu 16.14. Gef. Cu 16.10.

Kupferseleniat-4-ammin-2-hydrat, $\text{CuSeO}_4, 4 \text{ NH}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$.
 Sehr leicht lösliche, himmelblaue Krystalle.

1.1004 g Subst.: 0.1157 g H_2O . — Ber. H_2O 11.59. Gef. H_2O 10.51.

Geht durch Wasser-Verlust über in $\text{CuSeO}_4, 4 \text{ NH}_3$; blauviolett; das
 Tetrammin gibt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, das grüne 2-Ammin.
 1.1720 g Subst.: 0.2734 g Cu. — $\text{CuSeO}_4, 4 \text{ NH}_3$. Ber. Cu 23.12. Gef. Cu 23.33.

Kupferseleniat-2-äthylendiamin, $\text{CuSeO}_4, 2 \text{ en}$.
 Hellviolette, krystalline Substanz von perlen-artigem Glanz.

0.4814 g Subst.: 0.0943 g Cu. — $\text{CuSeO}_4, 2 \text{ en}$. Ber. Cu 19.45. Gef. Cu 19.59.

Anm. bei der Korrektur. Bei erneuter Durchsicht der Literatur
 wurde gefunden, daß die Verbindungen $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2, 4 \text{ NH}_3$ und $\text{Cu}(\text{JO}_3)_2,$
 $4 \text{ NH}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$ schon von F. Ephraim und A. Jahnsen, B. 48, 41 [1915],
 beschrieben wurden.