

tritt eine solche katalytische Beschleunigung durch Wasserstoff-Ionen bei der Verseifung der Alkylschwefelsäuren (zweite Stufe der Verseifung der Alkylsulfate) auf<sup>1)</sup>.

Wien, I. Chem. Laboratorium der Universität.

**35. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.  
XX.<sup>2)</sup>: Ammoniakate von Cupro- und Lithiumsalzen.**

(Eingegangen am 21. September 1918.)

In der Hoffnung, bei der Untersuchung der Ammoniakate von Salzen einwertiger Metalle auf besonders einfache Verhältnisse zu stoßen, habe ich der kürzlich veröffentlichten Untersuchung über die Stabilität der Silbersalz-Ammoniakate<sup>2)</sup> eine solche der Ammoniakate von Auro-, Cupro-, Thallo- und Lithiumsalzen folgen lassen. Diese Hoffnung blieb insofern völlig unerfüllt, als die Ammoniakate eines jeden der fünf untersuchten Metalle ein anderes Bild der Stabilitätsreihenfolge zeigten.

Umgrenzt man die Betrachtung zunächst auf die Ammoniakate der Halogenosalze, denen sich übrigens die anderen Salze im Verhalten anschließen, so zeigt sich Folgendes:

Lithiumsalze bilden maximal Tetrammine. Sie folgen in der Reihenfolge ihrer Beständigkeit den Regeln, die früher für die Mehrzahl der Salze zweiwertiger Metalle aufgefunden wurden, indem die Stabilität vom Chlorid zum Jodid steigt. Die gleiche Reihenfolge halten die Triammine des Lithiumchlorids und -bromids inne, bei ihnen ist aber die Differenz der Zersetzungstemperaturen bereits geringer geworden. Noch geringer ist diese Differenz bei den Diamminen, und bei den Monamminen hat sich die Reihenfolge umgekehrt. Dieses ganze Verhalten ist dem bei den Salzen zweiwertiger Metalle beobachteten durchaus ähnlich.

Silbersalze bilden maximal nur Triammine. Ihre Stabilität ist gerade entgegengesetzt derjenigen der Lithiumsalze: sie sinkt vom Chlorid zum Jodid.

Cuprosalze bilden gleichfalls Triammine. Die Stabilität der drei Triammine des Cuprojodids, -bromids und -chlorids ist fast identisch<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Kremann, M. 31, 165, 256 [1910]; Drushel und Linhart, C. 1911, II, 526; Linhart, C. 1912, II, 1726; Zawidzki und Zaykowski, Bull. Acad. Cracov. Sér. A, 1916, 75.

<sup>2)</sup> XIX. Mitteilung: B. 51, 706 [1918].

<sup>3)</sup> Die Dissoziationstemperaturen der Cuprihalogenid-hexamminsalze liegen gleichfalls sehr nahe beieinander; vergl. Ephraim und Bolle, B. 48, 1770 [1915].

Aurossalze bilden bei Zimmertemperatur keine Triammine, sondern maximal Diammine, können also mit den vorigen überhaupt nicht direkt verglichen werden. Thallosalze schließlich lagern gar kein Ammoniak an. —

Daß die Thallosalze keine Ammoniakate bilden, kann mit dem hohen Atomvolumen des Metalls (17.2) in Zusammenhang gebracht werden, da solches sich immer als hinderlich für die Ammoniak-Anlagerung erwiesen hat. Da ferner das Verhalten der Lithiumsalze, an dem der zweiwertigen Metalle gemessen, regulär erscheint, so bleiben als besonders bemerkenswert die Ammoniakate von Kupfer, Silber und Gold. Es ist auffällig, daß es sich hier um solche Metalle handelt, die schwerlösliche, teilweise amorphe, jedenfalls also zur Polymerisation neigende Halogenide bilden. Aber die Ausnahmestellung erstreckt sich nicht nur auf die Ammoniakate der schwerlöslichen Salze; auch bei denen der leichtlöslichen Silbersalze finden wir die umgekehrte Stabilitätsreihenfolge, verglichen mit den Ammoniakaten der Salze zweiwertiger Metalle. Der Grund für das ungleiche Verhalten liegt vielmehr wohl darin, daß die früheren Vergleichen sich stets auf Hexammine bezogen, während solche hier nicht erhältlich sind; die zum Vergleich stehenden maximalen Additionsprodukte besitzen gemäß ihrem niederen Ammoniakgehalt auch eine andere Molekül-Architektur.

Es dürfte übrigens nicht zufällig sein, daß gerade von den Salzen der einwertigen Metalle die Nebenvalenzzahl sechs nicht erreicht wird. Eine Durchsicht der in der Literatur beschriebenen Verbindungen zeigt, daß steigende Hauptvalenz die Steigerung der Anzahl der angelagerten Neutralteile begünstigt. Abnorm hohe Hydrate finden sich zwar nicht ausschließlich, aber doch überwiegend bei den Salzen hochwertiger, mindestens dreiwertiger Metalle; solche sind auch geneigt, besonders große Ammoniakmengen aufzunehmen<sup>1)</sup>. Ferner leiten sich z. B. die Heteropolysäuren, in denen die Nebenvalenzzahl sechs besonders oft überschritten wird — wenn man nicht etwas künstlich durch Annahme von »Doppelmolekülen« eine Reduktion auf die Sechszahl vornimmt —, durchweg von Kernatomen höherer Wertigkeit ab usw. Daher kann es nicht wundernehmen, daß Elemente von besonders niedriger Wertigkeit, d. h. einwertige, nur geringe Tendenz zeigen, eine hohe Zahl von Neutralteilen zu koordinieren und daß somit bei den hier bearbeiteten Metallsalzen der Hexammintypus nicht erreicht wird. Auf die Theorie dieser Verhältnisse wird erst nach Vorliegen eines größeren Untersuchungsmaterials einzugehen sein.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

## Versuche.

## Cuproverbindungen.

Tensionsmessungen liegen bereits vor für die Ammoniakate der Cuprohalogenide<sup>1)</sup> Eine Wiederholung derselben bei den Triamminverbindungen konnte aber deren Richtigkeit nur für das Jodid annähernd bestätigen. Atmosphärendruck wird erreicht vom

	Chlorid	Bromid	Jodid
nach Lloyds Messungen bei . . .	89.5°	96.5°	51.6°
nach meinen Messungen bei . . .	46.3°	49.3°	50°

Lloyds Resultate sind bereits insofern unwahrscheinlich, als nach ihnen die Tension des Bromides geringer ist, als die des Chlorids und Jodids, während sonst eine Mittelstellung beobachtet wird.

Cupro-triammin-chlorid. — 3.46 g CuCl addierten bei 0° 1.78 g NH<sub>3</sub>; ber. für 3 Mol. 1.78 g. Die Druckmessung ergab:

Temp.:	15	28.5	34.5	42.2	44.5	45	47°
Druck:	152	320	432	625	705	721	786 mm.

Nach wiederholtem Absaugen von Ammoniak stellte sich der Druck völlig unverändert wieder ein.

Cupro-triammin-bromid. — Richards und Merigold<sup>2)</sup> beschreiben die Verbindung als schwarze, harte, klumpige Masse bezw. schwarzes Pulver, einen Überschuß von Ammoniak aufnehmend. Diese Beschreibung trifft nicht zu. Nach Lloyd ist die Verbindung grün; ich erhielt sie als hellgrünes Pulver.

4.49 g CuBr addierten bei 0° 1.57 g NH<sub>3</sub>; ber. für 3 Mol. 1.59 g. Die Druckmessung ergab:

Temp.:	13.5	32	40.5	49°
Druck:	120	330	510	740 mm.

Auch diese Verbindung kann einen beträchtlichen Teil ihres Ammoniaks abgeben, ohne daß Druckverringerung eintritt.

Cupro-triammin-jodid. — Das Triammin ist nicht, wie Lloyd angibt, hellgrün, sondern besitzt fast die gleiche weiße Farbe, wie das Cuprojodid, mit einem Stich ins Graue. Es ist möglich, daß die grünliche Farbe des Triamminbromides und -chlorides nur einer sehr geringen Oxydation ihren Ursprung verdankt.

5.38 g CuJ addierten bei 0° 1.46 g NH<sub>3</sub>; ber. für 3NH<sub>3</sub> 1.43 g. Die Druckmessung ergab:

Temp.:	17	30.2	43.5	49°
Druck:	132	282	562	730 mm.

<sup>1)</sup> Lloyd, Journ. phys. Chem. 12, 398 [1908].

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 17, 245 [1898].

Nach wiederholtem Absaugen stieg der Druck immer wieder auf die gleiche Höhe. Druckerniedrigung trat erst ein, als die Substanz 0.98 g Ammoniak verloren hatte; zwei Molekülen würden 0.95 g entsprechen, die nächste Abbaustufe scheint also das Monammin zu sein, während Lloyd die Verbindung  $2\text{CuJ}, 3\text{NH}_3$  als Abbauprodukt gefunden hat.

Cupro-diammin-rhodanid. — Das Cuprorhodanid wird im Ammoniakstrom nach vorübergehender, geringer Grünlichfärbung wieder fast weiß, bei langer Behandlung dann hellgelbbraun. Richards und Merigold haben auch hier ein schwarzes Pulver erhalten, das übrigens mindestens  $2\frac{1}{2}$  Moleküle Ammoniak pro Kupferatom enthalten soll. Schwarzwerden und Zusammenklumpen der Masse, wie sie es beschreiben, tritt aber nur an Stellen ein, die der Oxydation ausgesetzt sind.

4.79 g Cu(CNS) addierten bei  $-5^\circ$  1.36 g  $\text{NH}_3$ ; ber. für 2 Mol. 1.34 g. Auf die Tensionsmessung wurde verzichtet, da ein Triammin nicht erhalten wurde.

Beim Cuprocyamid konnte die Beobachtung von Schiff und Becchi<sup>1)</sup> bestätigt werden, daß die Ammoniak-Aufnahme mit derjenigen eines Moleküles begrenzt ist. Der Vollständigkeit halber soll erwähnt werden, daß das Cupronitrat, nach Sloan<sup>2)</sup> aus verflüssigtem Ammoniak kristallisiert, gleichfalls nur zwei Moleküle des Gases aufnimmt.

### Lithiumverbindungen.

Für Lithiumchlorid und -bromid hat Bonnefoi<sup>3)</sup> eine ausführliche Untersuchung über das Verhalten gegen Ammoniak und gegen organische Amine veröffentlicht. Sie lagern im Maximum vier Moleküle Ammoniak an; das Tetramminchlorid dissoziiert bei  $12^\circ$ , das Bromid bei  $53.8^\circ$ . Andere Lithiumverbindungen scheinen noch nicht auf ihr Verhalten gegen Ammoniak geprüft worden zu sein.

Lithium-tetrammin-jodid. — 4.18 g Lithiumjodid addierten bei Zimmertemperatur 2.13 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 2.12 g.

Die Tensionskurve ergab zuerst ziemlich hohe Werte, z. B. 330 mm bei  $57^\circ$ ; als abgekühlt wurde, erfolgt die Resorption des Ammoniaks sehr schnell und ohne daß Ammoniak entfernt worden wäre, erwies sich nun der Druck bei der Neuaufnahme als wesentlich geringer. Es handelt sich dabei vielleicht um das Auftreten zweier verschiedener Modifikationen. Die stabile Form zeigte folgende Drucke:

Temp.:	15	65	75	83	87	90.5 <sup>o</sup>
Druck:	6	163	310	485	611	744 mm.

Bei jedesmaligem Absaugen von Ammoniak sank der Druck dann ein wenig. Die Masse war dann in der Wärme halb geschmolzen und wurde

<sup>1)</sup> A. 138, 29 [1866].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 32, 972 [1910].

<sup>3)</sup> A. ch. [7] 23, 353.

um so flüssiger, je mehr Ammoniak entzogen wurde. Beim Abkühlen erstarrte sie jedoch wieder strahlig.

**Lithiumnitrat mit Ammoniak.** — 4.74 g Lithiumnitrat addierten bei Zimmertemperatur 3.58 g Ammoniak; ber. für 3 Mol. 3.65 g. Die Ammoniakaufnahme vollzog sich nur langsam, die Substanz wurde dabei feucht, schließlich vollkommen flüssig; in einer Kältemischung wurde diese Flüssigkeit dicker, konnte aber nicht zum Erstarren gebracht werden, nahm darin auch noch etwas Ammoniak auf, jedoch nicht einem 4. Molekül entsprechend. Die Verhältnisse scheinen hier ähnlich zu liegen wie beim Ammoniumnitrat, das bekanntlich mit Ammoniak gleichfalls eine Flüssigkeit, aber keine wohldefinierte Verbindung ergibt. Daher wurde von einer Tensionsmessung Abstand genommen. Sichergestellt ist jedoch — und dies ist wesentlich —, daß ein etwa existierendes Lithiumtetramminnitrat höheren Druck besitzt als das entsprechende Chlorid.

**Lithiumsulfat mit Ammoniak.** — Entwässertes Lithiumsulfat nimmt nur geringe Mengen von Ammoniak auf, ohne dabei feucht zu werden. In einem Falle betrug die Ammoniakaufnahme etwas mehr als ein halbes Molekül. Beim Liegen an der Luft wurde das Gas wieder abgegeben.

**Lithiumchlorat mit Ammoniak.** — Das Chlorat verhält sich ähnlich wie das Nitrat. Das mit Ammoniak entstehende Produkt ist dünnflüssig und erstarrt in einer Kältemischung nicht.

1.45 g  $\text{LiClO}_2$  addierten bei Zimmertemperatur 0.90 g, bei  $-7^\circ$  0.92 g  $\text{NH}_3$ ; 3 Mol. hätten 0.82 g, 4 Mol. 1.09 g  $\text{NH}_3$  verlangt.

**Lithiumperchlorat mit Ammoniak.** — Gepulvertes Lithiumperchlorat überzieht sich im Ammoniakstrom mit einer klebrigen Haut, die den weiteren Zutritt des Ammoniaks sehr erschwert. Ist die Einwirkung des Gases bis in eine gewisse Tiefe durchgedrungen, so bringt man das Absorptionsgefäß in warmes Wasser, wobei die bereits veränderte Masse schmilzt und einen großen Teil der unveränderten auflöst. Bei andauerndem Schütteln des Gefäßes geht nunmehr die Ammoniakabsorption schnell von statten. Man hält dabei die Temperatur möglichst niedrig, jedoch so, daß die Masse flüssig bleibt. Ist sie bei Zimmertemperatur gesättigt, so hat sie etwa vier Moleküle Ammoniak aufgenommen.

2.95 g  $\text{LiClO}_4$  addierten 1.98 g Ammoniak; ber. für 4 Mol. 1.88 g.

Sobald die Flüssigkeit mehr als drei Moleküle Ammoniak enthält, scheiden sich beim Abkühlen auf Zimmertemperatur wieder feste Partikeln aus. Mit 4 Molekülen Ammoniak läßt sich die nunmehr bei Zimmertemperatur fast völlig feste Masse nicht schmelzen, ohne gleichzeitig Gas abzugeben. Dieses Produkt zeigt am Manometer bei Zimmertemperatur Atmosphärendruck; entzieht man ihm Ammoniak, so sinkt der Druck entsprechend dem Ammoniakverlust, wobei mehr und mehr Verflüssigung eintritt.

Lithiumbenzoat absorbierte bei mehrtägiger Einwirkung von Ammoniakgas bei Zimmertemperatur höchstens Spuren. —

Thallosalze addierten, wie bereits erwähnt, überhaupt kein Ammoniak. Über Ammoniak von Aurosalzen wird in der folgenden Abhandlung berichtet.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

**36. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.  
XXI.: Goldverbindungen; Ammoniakate von Doppelsalzen:  
thermischer Zerfall von Doppelhalogeniden.**

(Eingegangen am 21. September 1918.)

Die vorliegende Untersuchung hatte, im Anschluß an die voranstehende, als erstes Ziel das Studium der Ammoniakate von Aurohalogeniden gehabt. Die großen Schwierigkeiten, die sich bei der Darstellung völlig reiner Aurohaloide einstellten, gaben dann die erste Veranlassung für weiter ausgedehnte Untersuchungen über die Stabilität verschiedener Verbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes. Soweit diese Versuche nur notwendig waren, um Verbindungen als solche kennen zu lernen und ihre Herstellung durch Festlegung der Beständigkeitsgrenzen ihrer Ausgangsmaterialien zu ermöglichen, soll hier auf eine zusammenfassende Besprechung verzichtet und auf die unten beschriebenen Versuche verwiesen werden. Dagegen müssen zwei Punkte vorher kurz erörtert werden, deren Bedeutung außerhalb des speziellen Zweckes der vorliegenden Arbeit liegt.

1. Gibt es Ammoniakate von Auridoppelhalogeniden? Da die Frage zu verneinen ist: gibt es überhaupt Ammoniakate von Doppelsalzen?

Hydrate von Doppelsalzen sind außerordentlich häufig (z. B. Carnallit, Alaun usw.). Ob auch Ammoniakate von Doppelsalzen bekannt oder darstellbar sind, ist zunächst fraglich. Die meisten Doppelsalze, die wir kennen, enthalten als positiveres Metall Alkali. Nun sind aber die Alkalien sehr wenig geneigt, Ammoniak zu addieren. Andererseits hat das Ammoniak die Tendenz, sich, wenn überhaupt, nur an die positivste Stelle des Moleküls anzulagern. Somit besteht von vorn herein wenig Wahrscheinlichkeit, daß Ammoniak sich an Alkali-Doppelsalze addieren wird.

Im negativen Molekülteil findet sich Ammoniak nur in sehr festen Komplexen, wie  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)_4]^-$  oder  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]^-$ . Solche Komplexe entstehen niemals durch direkte Anlagerung von