

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser **XI**, 5.

---

UNTERSUCHUNGEN ÜBER  
KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN I.

BESTIMMUNG DER KOMPLEXITÄTSKONSTANTEN DER  
AMMINKUPRIIONEN DURCH AMMONIAKTENSIONS-  
MESSUNGEN UND DURCH LÖSLICHKEITSBESTIM-  
MUNGEN MIT BASISCHEM KUPRINITRAT  
(GERHARDTIT)

VON

JANNIK BJERRUM



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1931



## 1. Einleitung.

Der tiefblaue Tetramminkomplex des Kupfers ist der Gegenstand vieler Untersuchungen in wässriger Lösung gewesen.

KONOWALOFF<sup>1</sup>, GAUS<sup>2</sup> und LOCKE und FORSSALL<sup>3</sup> haben die Ammoniaktension über ammoniakalischen Kupfersulfatlösungen bestimmt. DAWSON und MC. CRAE<sup>4</sup> haben Verteilungsversuche mit Ammoniak zwischen Chloroform und ammoniakalischen Kupfersalzlösungen ausgeführt, und weiterhin wurden von REYCHLER<sup>5</sup> Gefrierpunktmessungen gemacht.

Diese verschiedenen Methoden führen alle zu dem Ergebnis, dass ammoniakalische Kupfersalzlösungen in der Hauptsache einen Tetramminkomplex enthalten. Die vorliegenden Messungen sind nur im Stande rein stöchiometrische Aufschlüsse über das komplex gebundene Ammoniak zu geben. Aus den Messungen geht hervor, dass neben den Tetrammionen andere Komplexionen vorhanden sein

<sup>1</sup> KONOWALOFF, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **31** (1899) 910.

<sup>2</sup> GAUS, Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 259.

<sup>3</sup> LOCKE u. FORSSALL, Amer. chem. Journ. **31** (1904) 268.

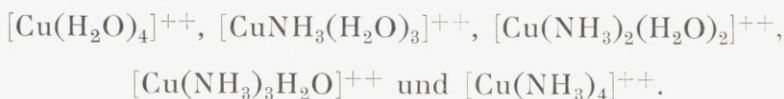
<sup>4</sup> DAWSON u. MC. CRAE, Journ. chem. Soc. **77** (1900) 1243.

<sup>5</sup> REYCHLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **28** (1895) 556.

müssen; auf Grund des vorliegenden Materials lassen sich jedoch nur schwer Schlüsse auf die Zusammensetzung dieser anderen Ionen und auf ihr gegenseitiges Gleichgewicht ziehen. Die Messungen sind teils nicht genügend genau, teils wurden sie über ein so eng begrenztes Konzentrationsgebiet hin ausgeführt, dass das komplex gebundene Ammoniak nur von ungefähr 3,5 bis 4 Mol. pro Kupferatom variiert.

Dass keine Lösungen mit weniger als ungefähr 3.5 Mol. komplex gebundenen Ammoniaks untersucht worden sind, liegt sicher daran, dass Lösungen mit einer geringen Ammoniakkonzentration in wässriger Lösung nicht haltbar sind, indem sich basische Niederschläge bilden. Drängt man aber die Hydroxylionenkonzentration mit einem Ammoniumsalz zurück, so ist es möglich, haltbare Lösungen mit willkürlichen Verhältnissen zwischen Kupfer und Ammoniak herzustellen. Auf solche Weise ist es in dieser Arbeit gelungen Lösungen mit ammoniakarmen Komplexen zu untersuchen.

Nach WERNER hat man Grund zu erwarten, dass die Bildung des Tetramminkomplexes über folgende Aquoamminionen vor sich geht:



Man weiss, dass sich das Gleichgewicht zwischen diesen Ionen augenblicklich einstellt. Setzt man einer Kupfersulfatlösung Ammoniak zu, so nimmt die Lösung ja augenblicklich die charakteristische tiefblaue Farbe an. Diese Gleichgewichte sind einer Untersuchung in einem ammoniumhaltigen Medium, in dem die Ammoniakkonzentration sich unbegrenzt variieren lässt, zugänglich. Die Verhältnisse

wurden in einem konstanten Medium, das aus einer 2-molaren Ammoniumnitratlösung bestand, untersucht, indem ständig mit geringer Kupfer- und Ammoniakkonzentration gearbeitet wurde.

Es liegt kein Grund zu der Annahme vor, dass die grosse Salzkonzentration das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Ammincomplexen besonders verschieben kann. Da die Komplexe alle die gleiche elektrische Ladung besitzen und alle gleich gebaut sind, muss der Einfluss auf sie alle ungefähr gleich stark sein.

Als Ammoniumsalz wurde Ammoniumnitrat vor anderen Ammoniumsalzen gewählt, weil bei ihm nur eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Nitratokomplexen besteht. Das Ammoniumperchlorat hat in dieser Richtung noch bessere Eigenschaften, ist aber nicht genügend leichtlöslich. Die Verwendung von Ammoniumchlorid wäre ein Fehlgriff, da in 2-molarer Ammoniumchloridlösung bereits Chlorokomplexe in gewissem Umfang gebildet sind. Das zeigt sich darin, dass die Farbe der Lösungen schwach grünlich wird, wenn die Ammoniakkonzentration nicht gross ist.

Die Farbe in 2-molarem Ammoniumnitrat ändert sich mit steigender Ammoniakkonzentration verhältnismässig gleichmässig von der hellblauen Farbe des Kupriions nach der intensiv dunkelblauen des Tetramminions.

In dieser Arbeit wurden Bestimmungen der Ammoniak-tension über Lösungen, in denen das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer von 0,5 bis über 4 variiert, ausgeführt. Auf Grund dieser Messungen wurden die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der Aquoamminkuprionen bestimmt. Weiterhin wurden einige Löslichkeitsbestimmungen mit basischem Kuprinitrat (Gerhardt) aus-

geführt, die eine wertvolle Bestätigung für die gefundenen Gleichgewichtskonstanten geben. Endlich wurden die gefundenen Gleichgewichtskonstanten noch auf verdünnte Salzlösungen umgerechnet, worauf es möglich war sie mit den durch die Litteratur bekannten Messungen zu vergleichen.

## 2. Bestimmung der Ammoniak-tension über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat.

### a. Die Methode.

Bei der Messung der Ammoniak-tensionen wurde in der Hauptsache die gleiche Methode benutzt, die KONOWALOFF, GAUS, sowie LOCKE u. FORSSALL benutzt haben. Man schickt eine bekannte Luftmenge mit solcher Geschwindigkeit durch die komplexe Salzlösung, dass ein Gleichgewicht in Bezug auf das Ammoniak zwischen der Luft und der Lösung eintritt. Indem man die Luft durch titrierte Säure leitet, absorbiert man das Ammoniak und bestimmt es durch Titration.

Die Methode erwies sich als ausgezeichnet geeignet zur Messung der sehr geringen Ammoniak-tensionen, die über Lösungen vorhanden sind, in denen das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer sehr klein ist. So ist z. B. die Ammoniak-tension über einer Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Ammoniak pro Kupferatom nur ca.  $\frac{1}{2} \cdot 10^{-6}$  Atm., d. h. es handelt sich darum ungefähr 250 Liter Luft durch die Lösung zu schicken, um 2—3 cm<sup>3</sup> 0,002-n Säure titrieren zu können.

In Fig. 1 ist eine schematische Zeichnung des benutzten Apparats gegeben.

Zur Messung der grossen Luftmengen wurde ein Spirometer von 150 Liter verwandt. Der notwendige Überdruck,

um die Luft durch die Lösungen zu schicken, wurde durch Gewichte erzeugt. Zur Justierung der Skala am Spirometer wurde die Spirometerluft in Anteilen von 5 Litern über Wasser aufgefangen. Das Spirometer hatte eine kleine Undichtigkeit, die bei der angewandten Versuchsbelastung recht konstant 0,2 Liter in 24 Stunden betrug, und für die eine Korrektur angebracht wurde. Bei den Messungen der kleinsten Ammoniak tensionen war der Spirometerinhalt nicht gross genug *Spirometer*

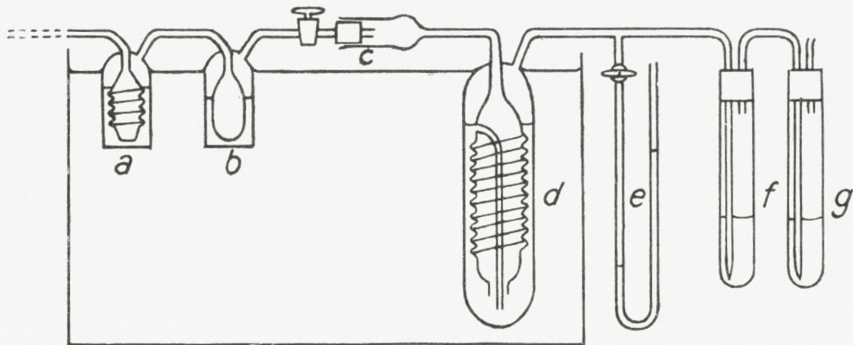


Fig. 1.

nug. Das Spirometer musste von neuem gefüllt, und es mussten noch 150 Liter durch die Kupferammoniaklösung geschickt werden, um die Neutralisation von so viel Säure zu erreichen, dass eine gute Titration ausgeführt werden konnte.

In der mit starker Natriumhydroxydlösung beschickten Friedrich'schen Waschflasche (a) wurde die Luft vom Kohlendioxyd befreit. Die Entfernung des Kohlendioxyds ist wichtig, da es sonst im Stande ist, einen Teil des Ammoniaks in der komplexen Kupferlösung zu neutralisieren. Weniger wichtig ist der Absorptionsapparat (b), der eine 0,1-n salzsaure, 2-molare Ammoniumnitratlösung enthält, um eventuelles Ammoniak in der Spirometerluft zu entfernen und der Luft die Wasserdampftension der Komplex-

lösung zu geben. Nachdem die Luft einen Wattepfropfen (*c*) passiert hat, wird sie endlich durch eine grosse Friedrich'sche Waschflasche (*d*) mit der Kupferlösung geleitet. Die Friedrich'sche Waschflasche, in der die Luft in innigen Kontakt mit der Lösung kommt, fasst  $75 \text{ cm}^3$  und ist in einem Thermostaten angebracht, der auf  $0,01$  Grad reguliert. Die Versuchstemperatur betrug stets  $17,84^\circ$ .<sup>1</sup> Wo die Luft die Friedrich'sche Waschflasche verlässt ist ein Wasser-manometer (*e*) angebracht, um den Druck, bei dem die Luft ins Gleichgewicht mit der Lösung gekommen ist, genau zu kennen.

In den kleinen Waschflaschen (*f*) und (*g*), die paraffiniert sind und eine titrierte Menge Salzsäure enthalten, wird das mitgeführte Ammoniak aufgenommen. Die Salzsäure ist je nach der Grösse der Tension  $0,01$ - oder  $0,002$ -n. Es ist erlaubt zur Absorption des Ammoniaks Salzsäure zu nehmen, da die Tension des Chlorwasserstoffs über  $0,002$ -n Salzsäure mindestens  $500$  Mal geringer<sup>2</sup> als die kleinste Ammoniak-tension, die ich gemessen habe (ca.  $0,0005 \text{ mm Hg}$ ), wahrscheinlich jedoch noch weit geringer ist. Das Ammoniak wird immer vollständig in (*f*) aufgenommen. Bei der Titration der Salzsäure in (*g*) zeigte es sich stets, dass diese völlig unverändert war.

### b. Die Lösungen.

Die Kupferammoniaklösungen wurden aus Stammlösungen von Kupfernitrat, Ammoniakwasser und  $10$ -molarem Ammoniumnitrat mit Hilfe von Pipetten und Messkolben, die durch Auswägen mit Wasser justiert waren, hergestellt.

<sup>1</sup> Infolge eines zu spät entdeckten Fehlers am Thermometer war die Temperatur nicht genau  $18^\circ$ .

<sup>2</sup> Aus dem Chlorwasserstoffdruck über  $2$ -molarer Salzsäure, der nach LANDOLT-BÖRNSTEIN  $0,00117 \text{ mm Hg}$  bei  $25^\circ$  beträgt, berechnet.



Zur Herstellung der Lösungen wurde immer ausgekochtes Wasser genommen.

Das Kupfernitrat stammte von Kahlbaum.

In den Stammlösungen des Kupfernitrats wurde das Kupfer durch elektrolytische Ausfällung in ammoniakalischer Lösung bestimmt.<sup>1</sup> Das Kupfer wurde auf einer Platinschale oder auf einem Platinnetz ausgeschieden. Die Analysengenauigkeit betrug ungefähr 0,2 %.

Das benutzte Ammoniakwasser war eine Handelsware, die sich bei der Prüfung mit Kalkwasser als kohlenstofffrei erwies.

Das Ammoniumnitrat stammte von Merck oder Kahlbaum. Durch Abwiegen wurde eine 10-molare Lösung hergestellt. Aus dieser starken Lösung konnten durch Abpipettieren mit hinreichender Genauigkeit Lösungen hergestellt werden, die 2-molar in Bezug auf Ammoniumnitrat waren. Stichproben zeigten, dass der Fehler kleiner als 0,5 % war. Besonders wichtig war, dass das angewandte Ammoniumnitrat vollständig neutral war. Die Gültigkeit des HENRY'schen Gesetzes für Ammoniak in 2-molarem Ammoniumnitrat ganz herunter bis zu einer Konzentration von 0,005 (s. Tab. 2) zeigt, dass die Neutralität völlig ausreichend ist, da die kleinste Ammoniakkonzentration, die bei den Komplexlösungen in Anwendung kam, nicht viel kleiner als 0,01 war.

### c. Die Titration.

Die Titration der sehr kleinen, mit der Spirometerluft übergeführten Ammoniakmengen wurde mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Es wurden justierte Mikrobüretten mit paraffiniertem Vorratsgefäss benutzt. Die Titerlösung war gegen

<sup>1</sup> A. CLASSEN, Methoden der analytischen Chemie, 1901, I, S. 79.

Kohlendioxydeinwirkung aus der Luft durch Röhren mit angefeuchtetem Calciumhydroxyd geschützt. Die Titration selbst erfolgte in einem kleinen konischen Kolben in einem Strom von kohlensäurefreier Luft. Als Indikator wurde anfangs Methylrot benutzt, später ausschliesslich Bromkresolpurpur, dessen Umschlagsintervall (5,2—6,8) für den gewünschten Zweck besser geeignet ist. Da der Umschlag bei der Titration mit 0,002-n Titrierflüssigkeiten sich über mehrere Tropfen erstreckt, wurde auf die Farbe titriert, die der Indikator in einer Pufferlösung mit  $p_H = 6,1$ , die der Reaktion in einer 0,001-n Ammoniumchloridlösung entspricht, besass. Mit 0,01-n Titrierflüssigkeiten war der Umschlag so scharf, dass die Titration bis zum theoretischen  $p_H$ -Wert 5,6 nicht nötig war. Es wurde nicht mehr Indikator als notwendig zugesetzt und zwar immer die gleiche Menge (1 Tropfen 0,04 %-iger Bromkresolpurpurlösung auf 10 cm<sup>3</sup>), da der eigene Säureverbrauch des Indikators in den sehr verdünnten Lösungen nicht ganz belanglos ist.

Die Titerlösungen wurden unter Anwendung von Leitfähigkeitswasser hergestellt und in paraffinierten Flaschen aufbewahrt. Die Natriumhydroxydflasche war mit einem Heber versehen und gut gegen die Kohlensäure der Luft geschützt. Durch häufige Nachprüfung wurde festgestellt, dass die Säure- und Basenlösungen sich unverändert hielten.

#### d. Die Tensionsmessungen.

Bei den Tensionsmessungen zeigte es sich, dass die Luft, die durch die Kupferlösungen geschickt wurde, in Beziehung auf das Ammoniak sehr leicht ins Gleichgewicht kommt. Bei einem Luftstrom von 20 Litern in der Stunde kann das Gleichgewicht seine Einstellung noch erreichen. In Tab. 1, Lösung 3, wurde die Tension 0,0348 Mol. Ammoniak in 1 Million Liter mit einem Luftstrom von 20

Litern in der Stunde, die Tension 0,0344 Mol. Ammoniak mit 10 Litern in der Stunde erreicht. Bei den meisten Messungen, die ausgeführt wurden, wurde ein Luftstrom von ungefähr 10 Litern in der Stunde angewandt.

Bei der Berechnung der Versuche wurde berücksichtigt, dass sich die Ammoniakkonzentration unter einer Messung verändert, da die durch die Lösung geleitete Luft eine Ammoniakmenge mit sich führt. Mit Hilfe des bekannten Volumens der Komplexlösung wird die Änderung in der Ammoniakkonzentration berechnet. Als die der Tension entsprechende Ammoniakkonzentration wurde die Mittelkonzentration genommen. Die Korrektur beträgt gewöhnlich weniger als 1 %.

Das Volumen der durchgeleiteten Luftmasse wurde von der Temperatur und dem Druck des Spirometers beim Beginn und Schluss des Versuchs auf die Temperatur des Thermostaten und auf den Gleichgewichtsdruck umgerechnet. Unter dem Gleichgewichtsdruck ist der Druck zu verstehen, den die Luft beim Verlassen der Kupferammoniaklösung besitzt. Dieser Druck ist nicht ganz konstant, da der Barometerstand während eines Versuchs, der beinahe 24 Stunden dauern kann, deutlich variiert. Für die Berechnungen wurde der Mittelwert des Barometerstandes bei Versuchsanfang und Versuchsende genommen. Dies gibt eine hinreichende Genauigkeit.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Die Ammoniaktension ist durch Mol. Ammoniak in 1 Million Liter angegeben.  $C_{\text{Cu}}$  und  $C_{\text{NH}_3}$  bezeichnen die totalen Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen in Mol. pro Liter. Aus der Tabelle geht hervor, wie gut die Messungen reproduzierbar sind. Selbst bei den kleinsten Ammoniaktensionen kann die Messung mit einer Genauigkeit von ungefähr 1 % wiederholt werden.

Tabelle 1.

Die Ammoniak-tension über den gemessenen Kupferammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84°.

Nr.	$C_{Cu}$	$C_{NH_3}$	$C_{NH_3}/C_{Cu}$	Ammoniak-tension			Mittlere $NH_3$ - Tension
				Mol. $NH_3$ in 1 Million Liter			
1	0,02136	0,01147	0,5370	0,01912	0,01892	..	0,01902
2	0,01068	0,08608	0,8058	0,0344	..	..	0,0344
3	0,02135	0,01725	0,8078	0,0348	0,0344	..	0,0346
4	0,01069	0,01145	1,071	0,0545	0,0556	..	0,0551
5	0,01069	0,01713	1,603	0,1258	0,1241	0,1249	0,1249
6	0,01069	0,02289	2,141	0,2830	0,2759	..	0,2795
7	0,02136	0,04598	2,153	0,2955	0,2918	..	0,2936
8	0,02136	0,05754	2,694	0,6375	0,6315	..	0,6345
9	0,02136	0,06790	3,179	1,383	..	..	1,383
10	0,02136	0,06911	3,236	1,493	1,496	..	1,495
11	0,02136	0,08030	3,759	3,348	3,378	..	3,363
12	0,02145	0,08245	3,844	3,747	3,739	..	3,743
13	0,05365	0,2735	5,098	32,93	32,94	..	32,94

Um nun die Konzentration des nicht komplex gebundenen Ammoniaks in den Kupferlösungen zu berechnen, muss man die Konstante im Henry'schen Gesetz kennen, wenn das Lösungsmittel 2-molares Ammoniumnitrat ist.

Zur Messung der Tension über Ammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat wurde ein Apparat (Fig. 2) benutzt, bei dem kleinere Luftmengen mit grösserer Genauigkeit gemessen werden konnten. Anstelle des Spirometers wurde hinter den Säurelösungen eine Saugflasche eingeschaltet, so dass die Luft jetzt nicht mehr durch die Lösungen gedrückt, sondern gesaugt wird. Die Saugflasche (a), die ungefähr 7 Liter fasst, ist mit Thermometer und Wassermanometer versehen. Vor einem Versuch ist die Saugflasche mit Wasser gefüllt. Öffnet man den Hahnen (b), so läuft das Wasser durch einen Wasserverschluss (c)

in die Flasche (*d*), wodurch eine entsprechende Menge Luft durch die Lösungen gesaugt wird. Die Wassermenge wird durch Wägung bestimmt. Mit Hilfe der Manometer- und Temperaturablesungen wird die der Wassermenge entsprechende Luftmenge auf die Thermostatentemperatur und auf den Gleichgewichtsdruck umgerechnet. Bei der Messung der Ammoniaklösung ohne Zusatz von Kupfersalz bewirkt die mitgeführte Ammoniakmenge eine ziemlich bedeutende Konzentrationsänderung, wenn der Rauminhalt der Lösung nicht sehr gross ist. Es wurde eine Friedrich'sche Waschfläche, die 180 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit hielt, benutzt. Es wurden ca. 6 Liter Luft durch die Lösung geschickt, wodurch die Ammoniakkonzentration um ca. 2 % verändert wurde. Da die mittlere Konzentration als die der Tension entsprechende Ammoniakkonzentration genommen wurde, betrug die Korrektur ca. 1 %. Die übergeführte Ammoniakmenge wurde mit 0,01- und 0,002-n Salzsäure titriert.

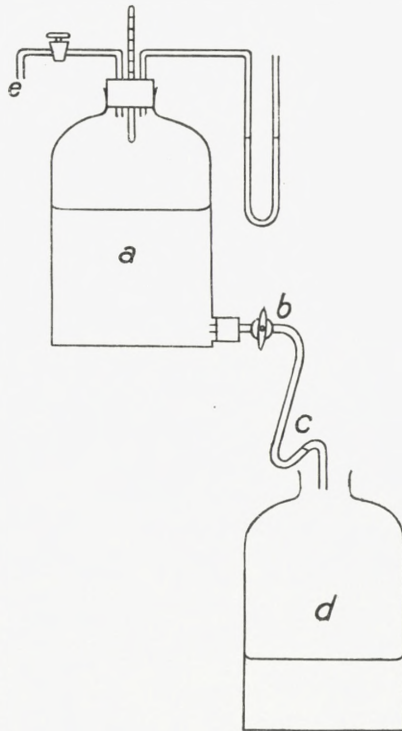


Fig. 2.  
(*e*) ist mit (*g*) in Fig. 1 zu verbinden.

Die Tabelle 2 gibt die Ergebnisse der Ammoniakkonzentrationsmessungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ohne Zusatz von Kupfersalz wieder. In der 3. Spalte bedeutet *h* das Verhältnis zwischen der Ammoniakkonzentration der Lösung und der Ammoniakspannung, die in Mol. Ammoniak

Tabelle 2.

Die Ammoniak-tension über den gemessenen Ammoniak-lösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84°.

$C_{\text{NH}_3}$	Ammoniak-tension Mol. $\text{NH}_3$ in 1 Mil- lion Liter	h
0,05428	28,50	0,001904
0,05432	28,47	0,001906
0,005429	2,840	0,001911
0,005431	2,853	0,001903
	Mittel...	0,001906

in 1 Million Liter angegeben ist. Die Konstanz von h zeigt, dass das HENRY'sche Gesetz innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Versuche seine Gültigkeit hat, selbst wenn die Ammoniak-konzentration um das 10-fache wechselt. Bezeichnet P die Ammoniak-tension in mm Hg, so gilt die Formel  $P = 9,53 \cdot C_{\text{NH}_3}$  für 2-molares Ammoniumnitrat bei 17,84°.

Die beiden letzten Bestimmungen in Tab. 1, Nr. 12 und 13 sind ebenfalls nach der letztgenannten Methode gemessen. Die Messungen mit dieser Anordnung lassen sich mit einer Genauigkeit von 0,2—0,3 % ausführen.

### 3. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

Aus der Konstante im HENRY'schen Gesetz berechnet man nun die Konzentration des freien Ammoniaks. Diese ist gleich dem in Tab. 2 gefundenen h-Wert, multipliziert mit der Ammoniak-tension der Lösung und wird im folgenden mit  $[\text{NH}_3]$  bezeichnet. In Tab. 3 stehen die Konzentrationen des freien Ammoniaks in der 4. Spalte. In der nächsten

Tabelle 3.

Berechnung der freien und der komplex gebundenen Ammoniakkonzentration in den gemessenen Kupferammoniaklösungen.

Nr.	$C_{Cu}$	$C_{NH_3}$	$[NH_3]$	$C_{NH_3} - [NH_3]$	N	$\log [NH_3]$
1	0,02136	0,01147	0,0000362	0,01143	0,5351	0,5587—5
2	0,01068	0,008608	0,0000655	0,008543	0,7998	0,8162—5
3	0,02135	0,01725	0,0000660	0,01718	0,8046	0,8195—5
4	0,01069	0,01145	0,0001049	0,01135	1,062	0,0208—4
5	0,01069	0,01713	0,0002380	0,01689	1,580	0,3766—4
6	0,01069	0,02289	0,000533	0,02236	2,092	0,7267—4
7	0,02136	0,04598	0,000559	0,04542	2,126	0,7474—4
8	0,02136	0,05754	0,001208	0,05633	2,637	0,0820—3
9	0,02136	0,06790	0,002635	0,06526	3,055	0,4208—3
10	0,02136	0,06911	0,002848	0,06626	3,102	0,4545—3
11	0,02136	0,08030	0,00641	0,07389	3,459	0,8069—3
12	0,02145	0,08245	0,00714	0,07531	3,511	0,8537—3
13	0,05365	0,2735	0,06275	0,2107	3,926	0,7976—2

Spalte ist die Konzentration des komplex gebundenen Ammoniaks ausgerechnet. N in Spalte 6 gibt die Anzahl der komplex gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom wieder. Aus der Tabelle geht hervor, wie beinahe das ganze Ammoniak komplex gebunden ist, wenn N klein ist.

Der Zusammenhang zwischen N und der freien Ammoniakkonzentration ist in Fig. 3 graphisch dargestellt. Selbst bei einer Aufzeichnung in sehr grossem Masstab lässt sich durch die gefundenen Punkte eine glatte Kurve ziehen.

Wenn die Punkte auf einer glatten Kurve liegen, trotzdem Lösungen mit verschiedener Kupferkonzentration gemessen wurden, so ist dies ein Beweis dafür, dass jeder Konzentration von freiem Ammoniak unabhängig von der Kupferkonzentration ein bestimmtes N entspricht. In den ge-

messenen Lösungen beträgt die Kupferkonzentration entweder 0,01 oder 0,02, in einer einzelnen Lösung jedoch auch 0,05.

Für die N-Werte zwischen 1 und 3 verläuft die Kurve beinahe geradlinig.

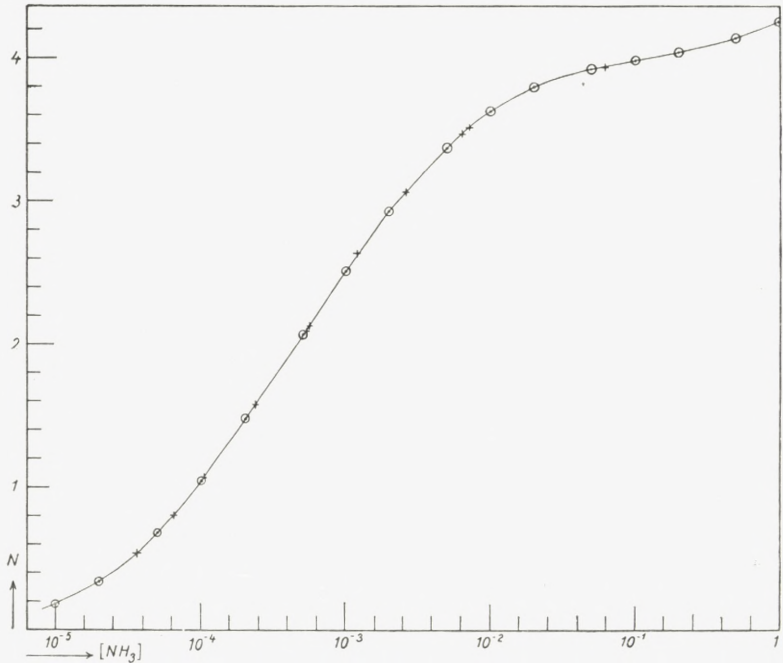


Fig. 3. Graphische Darstellung des Zusammenhangs zwischen N und der freien Ammoniakkonzentration in logarithmischem Masstab.

++ experimentelle Werte (Tab. 3).    ⊙⊙ berechnete Werte (Tab. 7).

Die Bildungsgleichungen des Tetramminkomplexes und die entsprechenden Massenwirkungsausdrücke sehen folgendermassen aus:



$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)] = k_1[\text{Cu}][\text{NH}_3]$$

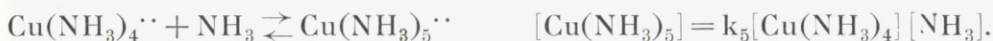
$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] = k_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] = k_3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{NH}_3]$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] = k_4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]$$



Bildet sich der Pentamminkomplex, so gilt weiterhin:



Im zweiten Teil dieser Arbeit, der noch nicht veröffentlicht ist, wird gezeigt, dass sich bei grosser Ammoniakkonzentration reichliche Mengen des Pentamminkomplexes in der Lösung bilden. Durch Lichtabsorptionsmessungen wird die Pentamminkonstante  $k_5$  zu 0,345 bestimmt. Die Pentamminkonstante, die sich kaum durch Messungen der Ammoniak-tension bestimmen lässt, wird an dieser Stelle erwähnt, da sie Anlass zu einer kleinen Korrektur der Tetramminkonstante gibt.

Aus Fig. 3 lassen sich angenäherte Werte der Konstanten von  $k_1$  bis  $k_4$  ablesen. Wenn z. B.  $N = 1,5$  ist, so muss die Lösung in erster Annäherung gleiche Mengen Monammin- und Diammin-ion enthalten. Das heisst,  $k_2$  liegt in der Nähe des reziproken Wertes der Ammoniakkonzentration in dieser Lösung. Eine Reihe von Formeln zur Berechnung der genauen Werte der Gleichgewichtskonstanten wird folgendermassen abgeleitet:

Für  $N$  hat man den Ausdruck

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)] + 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + 3[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] + 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] + 5[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}{[\text{Cu}] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}.$$

Durch Einführung der Massenwirkungsausdrücke erhält man, wenn man die Gleichung auf ganze Form bringt:

$$N + (N - 1)[\text{NH}_3]k_1 + (N - 2)[\text{NH}_3]^2k_1k_2 + (N - 3)[\text{NH}_3]^3k_1k_2k_3 + (N - 4)[\text{NH}_3]^4k_1k_2k_3k_4 + (N - 5)[\text{NH}_3]^5k_1k_2k_3k_4k_5 = 0.$$

Setzt man  $N = 0,5, 1,5, 2,5$  und  $3,5$  in die Gleichungen ein und löst sie für  $k_1, k_2, k_3$  und  $k_4$  auf, so erhält man für die Konstanten die nachfolgenden Ausdrücke, wobei

das Glied mit  $k_5$  ausser im Ausdruck für  $k_4$ , bei dem es Anlass zu einer Korrektur von ungefähr  $\frac{2}{3}$  0/0 gibt, überall weggelassen ist.

$$k_1 = \frac{1}{[\text{NH}_3]} \left[ \frac{1}{1 + 3[\text{NH}_3]k_2 + 5[\text{NH}_3]^2k_2 \cdot k_3 + 7[\text{NH}_3]^3k_2 \cdot k_3 \cdot k_4} \right]$$

$$k_2 = \frac{1}{[\text{NH}_3]} \left[ \frac{1 + 3/[\text{NH}_3]k_1}{1 + 3[\text{NH}_3]k_3 + 5[\text{NH}_3]^2k_3 \cdot k_4} \right]$$

$$k_3 = \frac{1}{[\text{NH}_3]} \left[ \frac{1 + 3/[\text{NH}_3]k_2 + 5/[\text{NH}_3]^2k_2 \cdot k_1}{1 + 3[\text{NH}_3]k_4} \right]$$

$$k_4 = \frac{1}{[\text{NH}_3]} \left[ \frac{1 + 3/[\text{NH}_3]k_3 + 5/[\text{NH}_3]^2k_3 \cdot k_2 + 7/[\text{NH}_3]^3k_3 \cdot k_2 \cdot k_1}{1 + 3[\text{NH}_3]k_5} \right].$$

Mit Hilfe von Fig. 3, die in grossem Masstab aufgezichnet wurde, wurde die Konzentration an freiem Ammoniak für  $N = 0,5, 1,5, 2,5$  und  $3,5$  und hiermit eine Reihe vorläufiger Konstanten bestimmt. Wenn man nun diese vorläufigen Konstanten und die entsprechenden Werte für die Konzentration an freiem Ammoniak in obige Ausdrücke einsetzt, so erhält man eine neue Reihe von Konstanten, die bedeutend besser als die vorigen sind. Wurde diese Operation einige Male wiederholt, so blieben die Konstanten bei weiterem Einsetzen unverändert, oder mit anderen Worten: man hatte eine Reihe Konstanten gefunden, die die obigen Ausdrücke befriedigten. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

## Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

N	$\log [\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_3]$	$1/[\text{NH}_3]$	Konstanten
0,50	0,516 — 5	$3,281 \cdot 10^{-5}$	$30,5 \cdot 10^3$	$k_1 = 20,5 \cdot 10^3$
1,50	0,321 — 4	$2,094 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^3$	$k_2 = 4,67 \cdot 10^3$
2,50	0,991 — 4	$9,795 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^3$	$k_3 = 1,098 \cdot 10^3$
3,50	0,844 — 3	$6,982 \cdot 10^{-3}$	$0,143 \cdot 10^3$	$k_4 = 0,2012 \cdot 10^3$ $k_5 = 0,345$

Die Abweichung von den vorläufigen Konstantenwerten  $1/[\text{NH}_3]$  ist nur bei  $k_1$  und bei  $k_4$ , bei denen die Korrektion einseitig ist, bedeutend.

#### 4. Theoretische Betrachtungen über die Gleichgewichtskonstanten.

Mit den Konstanten kann man einige statistische Betrachtungen anstellen, wie sie N. BJERRUM über die Dissoziationskonstanten der mehrsäurigen Säuren<sup>1</sup> und über die Komplexitätskonstanten der Chromirhodanide<sup>2</sup> angestellt hat.

Die statistische Betrachtung hat nur bei den 4 ersten Konstanten Interesse, da es sich bei der Pentamminkonstante um eine Bindung von ganz anderes Art zu handeln scheint. Dies geht daraus hervor, dass  $k_5$  von einer ganz anderen Grössenordnung als die übrigen Konstanten ist. Das 5. Ammoniakmolekül wird viel lockerer als die 4 ersten Ammoniakmoleküle gebunden.

Da ein Wassermolekül abgespalten wird, wenn einer der Koordinationsplätze von Ammoniak besetzt wird, muss sich  $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$  aus statistischen Gründen wie die Zahlen  $4/1 : 3/2 : 2/3 : 1/4$  verhalten. Wenn  $k_4$  auf diese Art 16 Mal kleiner als  $k_1$  sein soll, so ist dies deshalb der Fall, weil bei dem Tetramminkomplex die Wahrscheinlichkeit für eine Ammoniakabspaltung 4 Mal so gross ist wie beim Triaquo-monamminkomplex, während beim Tetraquo-komplex eine 4 Mal so grosse Wahrscheinlichkeit für eine Wasserabspaltung vorliegt als beim Monaquo-triammin-komplex. Tabelle 5 gibt einen Vergleich zwischen dem erwarteten statistischen und dem gefundenen Effekt.

<sup>1</sup> Ztschr. physikal. Chem. **106** (1923) 222.

<sup>2</sup> Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **5** (1926) 131.

Tabelle 5.

Gefundener Effekt	Statistischer Effekt	Resteffekt
$\log(k_1:k_2) = 0,643$	$\log(4/1:3/2) = 0,426$	$0,643 - 0,426 = 0,217$
$\log(k_2:k_3) = 0,629$	$\log(3/2:2/3) = 0,352$	$0,629 - 0,352 = 0,277$
$\log(k_3:k_4) = 0,737$	$\log(2/3:1/4) = 0,426$	$0,737 - 0,426 = 0,311$

Aus der Tabelle ersieht man, wie der statistische Effekt einen grossen Teil des Verhältnisses zweier aufeinander folgender Konstanten zu erklären vermag. Der statistische Effekt erklärt auch, weshalb  $k_2$  und  $k_3$  näher beisammen liegen als die übrigen Konstanten. Der Resteffekt lässt sich elektrostatisch nicht erklären, wie es N. BJERRUM bei den Rhodaniden des Chroms konnte, da alle Ionen die gleiche Ladung haben. Deshalb muss angenommen werden, dass in diesem Fall andere Ursachen, wie chemische Kräfte und Raumfragen eine gewisse Rolle spielen. Nach W. BILTZ<sup>1</sup> ist das Molekularvolumen des Ammoniaks in kristallinen Ammoniakaten 18—20, während das Molekularvolumen des Wassers in Hydraten immer etwa 14 ist. Dieser Unterschied im Rauminhalt und hieraus folgende Elektronenverschiebungen wirken vielleicht beim Zustandekommen des Resteffektes mit.

Die Logarithmen der Konstanten sind ein direktes Mass für die Stärke, mit der die einzelnen Ammoniakmoleküle im Komplex gebunden sind. Die Komplexaffinität ist gleich  $RT \cdot \ln k$ . Setzt man für  $T$   $273 + 18 = 291$  ein, so erhält man daraus  $1330 \cdot \log k$  g-cal. In der 2. Spalte der Tab. 6 ist die Komplexaffinität in Grammkalorien angegeben.

Um einen Masstab für die Stärke der Bindung unabhängig von der statistischen Wirkung zu erhalten, wurde

<sup>1</sup> W. BILTZ, Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe. Abh. Götting. Ges. 1926.

in der 3. Spalte der Tab. 6 die Affinität unter der Voraussetzung berechnet, dass das Verhältnis der Konstanten ausschliesslich durch die in Tabelle 5 angegebenen Resteffekte bestimmt ist.

Tabelle 6.

Die Affinitäten bei der Ammoniakbindung.

	Direkt bestimmte Werte	Statistisch korr. Werte
1. $\text{NH}_3$	5730 g-cal	5730 g-cal
2. $\text{NH}_3$	4880 —	5440 —
3. $\text{NH}_3$	4040 —	5070 —
4. $\text{NH}_3$	3060 —	4660 —

Aus der Tabelle geht hervor, dass jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle mit beinahe derselben Stärke gebunden wird. Die Messungen zeigen somit deutlich, dass das divalente Kupfer 4 gleichartige Koordinationsstellen besitzt, die beinahe unabhängig von einander sind.

## 5. Anwendung der Gleichgewichtskonstanten.

Mit Hilfe der Konstanten ist es möglich in einer Lösung, deren Kupfer- und Ammoniakgehalt bekannt sind, die Menge der Komplexe zu berechnen.

In Tabelle 7 ist für abgerundete Konzentrationen von freiem Ammoniak ausgerechnet, wie das Kupfer prozentual auf die verschiedenen Komplexe verteilt ist.

Im Diagramm Fig. 4 ist eine graphische Darstellung der Zahlen der Tabelle gegeben. Auf der Abszisse wurde die Konzentration an freiem Ammoniak in logarithmischem Masstab aufgetragen. Im Diagramm geben die Ordinatenstücke, die in den Flächen zwischen den verschiedenen

Tabelle 7.

Molprozente der verschiedenen Komplexe bei abgerundeten Konzentrationen an freiem Ammoniak.

[NH <sub>3</sub> ]	Cu %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> %	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> %	N ber.	N exp.
10 <sup>-6</sup>	98,0	2,01	0,01	0	0	0	0,0203	...
0,5·10 <sup>-5</sup>	90,5	9,29	0,22	0	0	0	0,0972	...
10 <sup>-5</sup>	82,3	16,9	0,79	0,01	0	0	0,185	...
2·10 <sup>-5</sup>	69,1	28,3	2,64	0,06	0	0	0,338	...
0,5·10 <sup>-4</sup>	43,9	45,0	10,51	0,58	0,01	0	0,678	0,675
10 <sup>-4</sup>	24,3	49,8	23,3	2,56	0,05	0	1,042	1,04
2·10 <sup>-4</sup>	10,20	41,8	39,1	8,59	0,34	0	1,471	1,47
0,5·10 <sup>-3</sup>	2,015	20,65	48,2	26,5	2,66	0	2,071	2,06
10 <sup>-3</sup>	0,411	8,43	39,3	43,2	8,68	0	2,507	2,51
2·10 <sup>-3</sup>	0,0623	2,56	23,85	52,4	21,1	0,01	2,920	2,925
0,5·10 <sup>-2</sup>	0,347·10 <sup>-2</sup>	0,35	8,31	45,6	45,7	0,08	3,367	3,365
10 <sup>-2</sup>	0,306·10 <sup>-3</sup>	0,06	2,93	32,2	64,7	0,21	3,625	...
2·10 <sup>-2</sup>	0,234·10 <sup>-4</sup>	0,01	0,90	19,6	78,9	0,54	3,795	...
0,5·10 <sup>-1</sup>	0,678·10 <sup>-6</sup>	0	0,16	8,92	89,5	1,54	3,92	...
10 <sup>-1</sup>	0,437·10 <sup>-7</sup>	0	0,04	4,60	92,2	3,17	3,98	...
2·10 <sup>-1</sup>	0,270·10 <sup>-8</sup>	0	0,01	2,27	91,4	6,33	4,04	...
0,5	0,641·10 <sup>-10</sup>	0	0	0,84	84,6	14,6	4,14	...
1	0,351·10 <sup>-11</sup>	0	0	0,37	74,2	25,6	4,25	...

Kurven liegen, die Molprozent der Komplexe an, deren Namen in der betreffenden Fläche steht.

Das Diagramm gibt ein sehr anschauliches Bild vom Existenzgebiet der verschiedenen Komplexe. Man sieht, wie dicht die 3 ersten Komplexe aufeinander kommen und wie gross das Gebiet des Tetramminkomplexes ist. Ist die

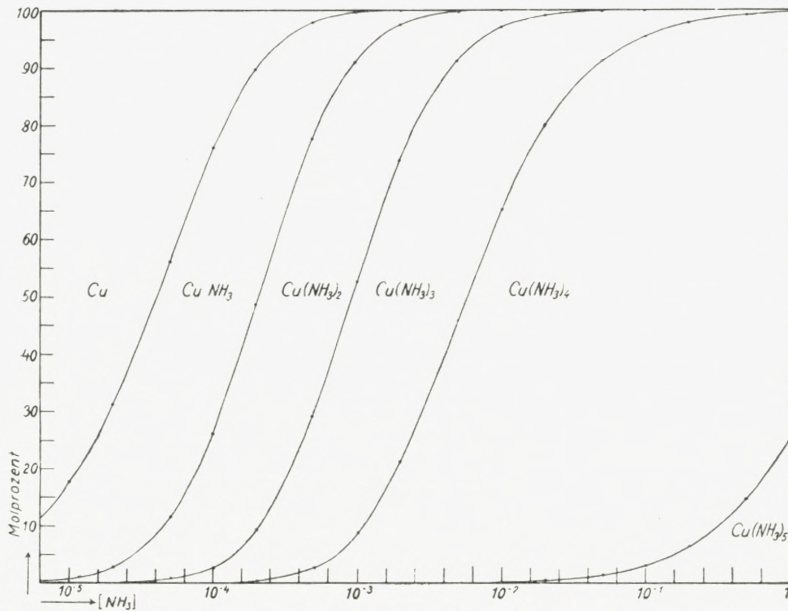


Fig. 4. Molprozent der verschiedenen Komplexe als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks.

Konzentration an freiem Ammoniak 0,12-molar, so hat man das Maximum an Tetramminkupriion; 92,4 % des Kupfers der Lösung befinden sich dann in Form von diesem Komplex. Bei grösseren Konzentrationen an freiem Ammoniak beginnt die Menge an Pentamminkomplex stark zu wachsen. Die Verhältnisse des Pentamminkomplexes werden in einer auf diese folgenden Arbeit ausführlich behandelt werden.

Die zwei letzten Spalten der Tabelle 7 geben uns die Anzahl

der komplexen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom. Die N-Werte der zweitletzten Spalte sind aus den gefundenen Konstanten berechnet, während die N-Werte der letzten Spalte mit Hilfe der experimentellen N-Werte von Tab. 3 graphisch interpoliert sind. Die Übereinstimmung ist gut. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen N-Werten geht auch deutlich aus Fig. 3 hervor.

Da die Konstanten gerade unter Zugrundelegung der experimentellen Daten für  $N = 0,50, 1,50, 2,50$  und  $3,50$  berechnet sind, so ist die Übereinstimmung nicht viel mehr als eine Bestätigung dafür,<sup>5</sup> dass die benutzten Konstanten richtig ausgerechnet sind.

Eine bessere Probe auf die Brauchbarkeit der Konstanten ist es dagegen, wenn man mit ihnen im Stande ist vom Versuchsmaterial aus zu extrapolieren. Mit einer grösseren Konzentration an freiem Ammoniak wurde eine einzige Messung ausgeführt, Tab. 3, Bestimmung 13. Für  $[\text{NH}_3] = 0,06275$  findet man  $N = 3,926$ ; bei der graphischen Interpolation zwischen den in Tab. 7 angeführten Werten berechnet sich  $N$  zu  $3,94$ . Die Übereinstimmung muss als gut angesehen werden, namentlich in Anbetracht dessen, dass der für  $N$  gefundene Wert ein wenig niedriger als der berechnete ist. Damit ein nicht zu geringer Teil des Ammoniaks komplex gebunden würde, wurde nämlich bei dieser Bestimmung eine etwas grössere Kupferkonzentration und damit auch eine grössere Salzkonzentration als bei den übrigen Messungen angewandt. Dies hat eine grössere Aussalzung des Ammoniaks zur Folge, wodurch sich erklärt, dass der für  $N$  gefundene Wert ein wenig zu tief liegt.

Die Fehlerquellen, die bei dieser Messung auftreten, kommen bei den in der Litteratur angegebenen Messungen



weit stärker zum Vorschein, da diese in wässriger Lösung und nicht in einem Medium mit annäherungsweise konstanter Salzkonzentration ausgeführt wurden. Um basische Ausfällungen zu vermeiden, waren die verschiedenen Forscher gezwungen Lösungen mit recht grossem Ammoniaküberschuss und recht grosser Kupferkonzentration zu messen, wodurch die Aussalzung des Ammoniaks, für die eine richtige Korrektur ziemlich schwierig einzusetzen ist, eine beträchtliche Rolle zu spielen beginnt. Dass die in der Litteratur verzeichneten Messungen keine genauen Resultate darstellen, zeigt sich unter anderem darin, dass sie unabhängig von der Kupferkonzentration keine eindeutige Abhängigkeit zwischen  $N$  und der Konzentration des freien Ammoniaks geben.

Ein Vergleich der bisher veröffentlichten Messungen mit meinen soll in einem späteren Abschnitt, in dem der Einfluss der Temperatur und des Mediums auf das Gleichgewicht diskutiert wird, vorgenommen werden.

Bestimmung des Gleichgewichtszustandes in einer Lösung, deren stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist. Wünscht man in einer Lösung, deren totale Ammoniak und Kupferkonzentration bekannt sind, den Gleichgewichtszustand zu bestimmen, so muss man zuerst die Konzentration an freiem Ammoniak ermitteln. Am leichtesten ist eine graphische Bestimmung mit Hilfe einer Kurve, die wie Fig. 3  $N$  als Funktion der Konzentration an freiem Ammoniak gibt. Das Zahlenmaterial zu dieser Kurve enthält die Tabelle 7. Ist  $[\text{NH}_3]$  klein, so ist  $N$  in erster Annäherung gleich  $C_{\text{NH}_3}/C_{\text{Cu}}$ ; wenn man ein wenig weiter prüft, so findet man leicht den Wert für  $[\text{NH}_3]$ , für den die Gleichung  $C_{\text{NH}_3}/C_{\text{Cu}} = N + [\text{NH}_3]/C_{\text{Cu}}$  erfüllt ist.

Kennt man zuerst die Konzentration an freiem Ammoniak, so lässt sich die Menge an den verschiedenen Komplexen leicht an Hand des Diagramms Fig. 4 oder durch direkte Ausrechnung mit Hilfe der Konstanten bestimmen.

In Tabelle 7 sind die Molprocente der verschiedenen Komplexionen nicht ausgerechnet, wenn sie kleiner als 0,01 % sind. Nur der Prozentgehalt an Kupriion, für den ein besonderes Interesse besteht, ist bei allen Ammoniakkonzentrationen ausgerechnet.

## 6. Elektrometrische Bestimmungen der Kupriionkonzentration in Kupferammoniaklösungen.

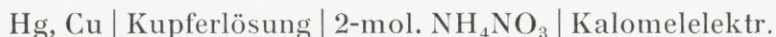
IMMERWAHR<sup>1</sup> hat versucht die sehr geringen Kupriionkonzentrationen in ammoniakalischen Kuprisulfatlösungen elektrometrisch mittels Kupferelektrode zu messen. Er findet indessen infolge von Kuprobildung stark schwankende Potentialwerte. Nachdem er die Lösungen ins Gleichgewicht mit dem Kupfer ohne Luftzutritt brachte, gelang es ihm konstante Potentiale zu bekommen, aber gleichzeitig entfärbte sich die Lösung.

In einer Lösung mit der Kupferkonzentration 0,0053 und der Ammoniakkonzentration 0,402 findet IMMERWAHR durch Rechnung aus dem Gleichgewichtspotential eine Kupriionkonzentration von  $1 \cdot 10^{-16}$ . Nimmt man nun an, dass im Gleichgewichtszustand nur ungefähr 1 % des Kupfers als Kuprikupfer vorliegt, so erhält man Übereinstimmung mit meinen Messungen.

<sup>1</sup> Ztschr. anorg. Chem. **24** (1900) 274.

Ich habe selbst einige elektrometrische Messungen mit einer Kupferamalgamelektrode in Kupferammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt.

Es wurden bei 18° Elemente gemessen, die auf folgende Art zusammengestellt waren:



Die benutzte Amalgamelektrode war nach COHEN, CHATTAWAY u. TOMBROCK<sup>1</sup> hergestellt. Durch Messung einiger schwacher Kuprisalzlösungen (0,1—0,001-molar) in 2-molarem Ammoniumnitrat ohne Zusatz von Ammoniak wurde die Gültigkeit des Nernst'schen Gesetzes für diese Elektrode nachgewiesen.

Mit dieser Amalgamelektrode wurde nun eine Reihe von Kupferammoniaklösungen gemessen, ohne dass besonders darauf Rücksicht genommen wurde, die Lösung ins Kupro-Kupri-Gleichgewicht zu bringen. In Lösungen mit geringer Ammoniakkonzentration (N kleiner als 2) stellte sich recht schnell ein konstantes Potential ein, während es in Lösungen mit grösserer Ammoniakkonzentration (N grösser als 3) unmöglich war reproduzierbare Potentiale zu erhalten. In Tabelle 8 sind die Resultate von dreien der gemessenen Lösungen, bei denen die Potentiale zu reproduzieren waren, angegeben.

In der 1. und 2. Spalte ist die analytische Zusammensetzung der Lösungen angegeben. In der 3. Spalte steht N und in der 4. die mit Hilfe der Ammoniak-tensionsmessungen berechneten Molprozent an Kupriion, während die elektrometrisch gefundenen Werte in der 5. Spalte angeführt sind. Mit Hilfe der Potentiale von Kuprisalzlösungen ohne Zusatz von Ammoniak war es leicht ausgehend von

<sup>1</sup> Ztschr. physikal. Chem. **60** (1907) 717.

Tabelle 8.

Die elektrometrisch gefundenen Molprocente an Kupriion verglichen mit den mit Hilfe der Ammoniaktensionsmessungen berechneten Werten.

$C_{Cu}$	$C_{NH_3}$	N	Cu % Tension	Cu % Elektrom.
0,01980	0,01180	0,594	49	63,6
0,01980	0,02365	1,18	18,7	41,9
0,01980	0,03546	1,77	4,8	29,0

den Potentialen der gemessenen komplexen Lösungen die Molprocente an Kupriion in diesen Lösungen auszurechnen.

Wie zu erwarten war, erlaubt die elektrometrische Methode infolge von Kuprobildung nicht die Kupriionenkonzentration in den Kupferammoniaklösungen zu bestimmen. Es ist aber doch interessant zu beobachten, dass beide Methoden bei sehr geringen Ammoniakkonzentrationen, bei denen die Kuprobildung am geringsten ist, sich stark dem gleichen Ergebnis nähern.

Die ausgeführten Potentialmessungen dürfen nur als vorläufige Messungen betrachtet werden. Genaue elektrometrische Bestimmungen der Kupriionenkonzentration in Kupferammoniaklösungen müssen notwendigerweise von einer Untersuchung der Verhältnisse der Kuprokomplexe begleitet werden. Man kann jedoch sagen, dass die Ergebnisse der Potentialmessungen mit den aus den Tensionsmessungen berechneten Kupriionenkonzentrationen zu vereinbaren sind.

Es wäre wünschenswert eine wirkliche Bestätigung der Resultate der Tensionsmessungen zu erhalten. Diese wurde erhalten durch die im folgenden Abschnitt behandelten Löslichkeitsbestimmungen von basischem Kuprinitrat (Gerhardt) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration.

## 7. Löslichkeit von Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration.

### a. Einleitung.

Zur Untersuchung des Gleichgewichts zwischen Ammincupriionen wurde ein Medium von 2-molarem Ammoniumnitrat gewählt, weil man dann in der Lage ist, Lösungen mit beliebigen Verhältnissen zwischen Kupfer und Ammoniak herzustellen ohne Ausfällungen von basischen Niederschlägen zu erhalten. Dies ist jedoch nur bei kleinen Kupferkonzentrationen möglich. Überschreitet die Kupferkonzentration eine gewisse Grenze, die stark von der Ammoniakkonzentration abhängig ist, so wird die Lösung an basischem Salz übersättigt. Am tiefsten liegt diese Grenze, wenn 1 bis 2 Mol. Ammoniak auf 1 Kupferatom vorhanden sind.

Bereits bei einer Kupferkonzentration von 0,02 ist es nicht möglich haltbare Lösungen, die 0,02—0,04-molar an Ammoniak sind, herzustellen. Im Laufe eines Tages setzt sich ein grüner, kristalliner Niederschlag ab, wogegen Lösungen mit dem gleichen Kupfergehalt sowohl bei grösseren wie bei geringeren Ammoniakkonzentrationen sich Monate lang klar halten. Eine 0,01-molare Kuprinitratlösung, die in Bezug auf Ammoniumnitrat 2-molar ist, ist dagegen bei allen Ammoniakkonzentrationen haltbar. So hatte eine an Kupfer 0,01-molare und an Ammoniak 0,015-molare Lösung noch nach einem Jahr keinen Niederschlag abgesetzt.

Diese Abscheidung eines grünen Niederschlags wurde bei der Herstellung von Lösungen zu den im Abschnitt 2

beschriebenen Ammoniak-tensionsbestimmungen bemerkt. Bei diesen Bestimmungen war es natürlich wichtig, dass sich während einer Messung kein Niederschlag ausschied, wodurch die Zusammensetzung der Lösung und damit die Ammoniak-tension eine Veränderung erlitten hätte. Wie man aus Tabelle 3 ersieht, wurde gerade für Lösungen mit N gleich 1 bis 2 eine Kupferkonzentration von ca. 0,01 angewandt, während sich bei den übrigen Lösungen eine Kupferkonzentration von 0,02 anwenden liess.

Der grüne Niederschlag zeigte unterm Mikroskop ein deutlich kristallines, leicht kenntliches Aussehen. Die Analyse ergab basisches Kuprinitrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), das in der Natur als Gerhardtit vorkommt.

Es wurden 2 Präparate analysiert, die aus übersättigten Lösungen ausgefallen waren.

	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ber.	I gefunden	II gefunden
% Cu . . . . .	53,0	52,3	52,8
% OH . . . . .	21,2	20,6	21,1
OH-Gruppe/Cu-Atom	1,50	1,48	1,50

Die analysierten Präparate waren von der Lösung abgenutscht, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet worden. Der Kupfergehalt wurde elektrolytisch in ammoniakalischer Lösung bestimmt. Der Basengehalt wurde durch Auflösung in einem Überschuss titrierter Säure und Rücktitration mit titrierter Base bestimmt. Bei Verwendung von Methylorange als Indikator erhält man einen deutlichen Umschlag.

Aus den Analysen wurde berechnet, dass der Stoff 1,5 Hydroxylgruppen pro Kupferatom enthielt, wodurch er als Gerhardtit identifiziert war. Man sieht, wie schön die Analysen für das Präparat II stimmen, wogegen Präparat I offenbar nicht ganz rein gewesen ist.

Löslichkeitsversuche mit Gerhardtit sind gut geeignet zur Prüfung der Frage, ob die bei den Tensionsbestimmungen gefundenen Kupriionenkonzentrationen in Übereinstimmung mit den wirklichen Verhältnissen stehen. Erstens ist es wahrscheinlich, dass Gerhardtit eine wohldefinierte Löslichkeit in 2-molarem Ammoniumnitrat besitzt, da es aus den Lösungen in kristalliner Form ausgeschieden wird, und zweitens folgt es einem einfachen Löslichkeitsgesetz. In einer mit Gerhardtit gesättigten 2-molaren Ammoniumnitratlösung muss das Produkt  $[\text{Cu}][\text{OH}]^{4,5}$  konstant sein, da die Nitratkonzentration, das Medium und damit alle Aktivitätskoeffizienten konstant sind. Da die Ammoniumkonzentration konstant ist, müssen die Ammoniak- und Hydroxylionenkonzentration proportional sein, so dass  $[\text{Cu}][\text{OH}]^{4,5}$  sich so umschreiben lässt, dass  $[\text{Cu}][\text{NH}_3]^{4,5}$  konstant sein soll. Die Grösse  $[\text{Cu}][\text{NH}_3]^{4,5}$  wird im folgenden als die Sättigungskonstante des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat bezeichnet werden.

### **b. Herstellung von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen.**

Die meisten mit Gerhardtit gesättigten Lösungen wurden hergestellt, indem von übersättigten Lösungen ausgegangen wurde. Man stellte Lösungen, die 2-molar an Ammoniumnitrat mit einem wechselnden Gehalt an Kupri nitrat und Ammoniak waren her, indem man, ausgehend von einer qualitativen Kenntnis, Lösungen herzustellen versuchte, die nur schwach mit Gerhardtit übersättigt waren. Wenn die Lösungen nach einigem Stehen, eventuell nach einer Impfung Gerhardtit abzuscheiden begannen, so wurden sie in einem Thermostaten geschüttelt, damit sich das Gleichgewicht einstellen sollte.

Die Lösungen wurden in Messkolben von 100 bis 250 cm<sup>3</sup>

je nach Grösse der Löslichkeit hergestellt. Die gewünschte Ammoniumnitratkonzentration wurde durch Zusatz einer 10-molaren Lösung hergestellt. Zur Herstellung der Lösungen wurde zur Vermeidung von Kohlendioxyd, das durch teilweise Bindung des Ammoniaks das Gleichgewicht zwischen den Ammincomplexen zu verschieben vermag, ausgekochtes Wasser benutzt. Die Lösungen waren mit dichtschiessenden Gummistopfen versehen und rotierten in einem grossen Thermostaten, in dem jedesmal 12 Lösungen Platz hatten. Die Temperatur betrug wie bei den Tensionsbestimmungen  $17,84^{\circ}$ .

### c. Kupferbestimmung.

Das Kupfer wurde elektrolytisch bestimmt. Zu den herausgenommenen Proben, die durch ein Wattfilter abgesaugt wurden, wurde Ammoniak im Überschuss zugefügt und hierauf das Kupfer auf dem Platin-Drahtnetz niedergeschlagen. Da die analysierte Kupfermenge oft nur 10—20 mg betrug, wurde auf der Mikrowaage gewogen.

Um sicher zu gehen, dass auch alles Kupfer abgeschieden war, wurde noch ca. 1 Stunde, nachdem die Lösung farblos geworden war, weiterelektrolysiert. Aus der Farblosigkeit konnte geschlossen werden, dass eine elektrolysierte Lösung weniger als 0,1 mg Kupfer enthielt.

### d. Ammoniakbestimmung.

Schwieriger als die Kupferbestimmung war die Bestimmung der kleinen Ammoniakmengen in der kupferhaltigen 2-molaren Ammoniumnitratlösung.

Eine Titration liess sich jedoch mit Methylorange als Indikator ausführen, wenn man zu dem Farbton einer ge-



eigneten Vergleichslösung titrierte. Als Vergleichslösung wurde eine Lösung mit annähernd derselben Zusammensetzung wie die fertig titrierte Lösung benutzt. Methylorange eignet sich zur Titration gut, da die Vergleichslösungen  $p_H$ -Werte hatten, die im Umschlagsintervall dieses Indikators ( $p_H$ : 3—4) lagen. Es erwies sich als ausreichend, wenn die Kupfer- und Ammoniumkonzentrationen der Vergleichslösungen auf 10—20 % stimmten.

Die Brauchbarkeit der Titration geht aus folgendem Beispiel hervor. Es wurde eine Lösung titriert, die nach ihrer Herstellung 0,02310-molar an Ammoniak, 0,02-molar an Kupfer und 2-molar in Bezug auf das Ammoniumnitrat war. 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung hatten nach der Titration auf den Farbton der Vergleichslösung 11,60 cm<sup>3</sup> 0,1-n Salzsäure mit einer Unsicherheit von ungefähr 0,2 cm<sup>3</sup> verbraucht. Hieraus berechnet sich, dass die Lösung 0,0232-molar an Ammoniak mit einer Genauigkeit von ungefähr 2 % ist.

Die Unsicherheit der Titration wächst mit sinkender Ammoniakkonzentration stark, namentlich wenn gleichzeitig die Kupfermenge im Verhältnis zur Ammoniakmenge steigt. In Lösungen mit geringer Ammoniakkonzentration ist es weit besser, wenn auch beschwerlicher, die Ammoniak-tension der Lösung zu bestimmen und hieraus mit Hilfe meiner Tensionsmessungen über Lösungen mit bekannter Zusammensetzung N und das freie Ammoniak zu berechnen.

### e. N-Bestimmung.

Die Tensionsmessungen wurden genau wie früher beschrieben ausgeführt. Aus der gefundenen Ammoniak-tension wurde mit Hilfe der Konstanten in HENRY'S Gesetz die Konzentration des freien Ammoniaks in der Lösung be-

Tabelle 9.

Analysen von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen.

Temp. 17,84°. Medium: 1)–11) wässrige Lösung, 2-molar an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  
 12) 3-molar an  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Die eingeklammerte Zahl hinter den Analysenwerten  
 gibt die Anzahl Tage an, die die Lösung im Thermostaten geschüttelt wurde.

Anfangs- konzentrationen		Die ausgeführten Analysen. Konz. in Mol. pro Liter				Benutzte Werte
1) $\text{C}_{\text{Cu}}$	—	0,2306 (2) 0,2230 (24)				0,2230
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	—	0,789 (2) 0,764 (28)				0,764
2) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,21 (0)	0,1862 (28) 0,1863 (43)				0,1862
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,69 (0)	0,640 (31) 0,639 (43)				0,6395
3) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,11 (0)	0,0799 (33)				0,0799
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,31 (0)	0,02653 (20) 0,2658 (21) 0,2613 (31)				0,264
4) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,064 (0)	0,0355 (35)				0,0355
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,16 (0)	0,1161 (6) 0,1134 (12) 0,1128 (28) 0,1133 (32)				0,113
5) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,043 (0)	0,01798 (34) 0,01792 (34)				0,01795
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,089 (0)	0,0517 (28) 0,0517 (34)				0,0517
6) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,021 (0)	0,01412 (2) 0,00895 (6) 0,00813 (15) 0,00809 (44)				0,00809
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,039 (0)	0,01782 (44)				0,01782
7) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,015 (0)	0,00758 (7) 0,00699 (15) 0,00662 (42) 0,00658 (46)				0,00658
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,024 (0)	0,01124 (44)				0,01124
N	—	1,666 (46) 1,670 (46)				1,67
8) $\text{C}_{\text{Cu}}$	—	0,00503 (34) 0,00500 (41)				0,00501
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	—	0,0080 (34) 0,0076 (41)				0,0078
9) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,033 (0)	0,00769 (43) 0,00776 (51)				0,00773
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,045 (0)	0,0068 (43)				(0,0068)
N	—	0,955 (49) 0,926 (49)				0,941
10) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,043 (0)	0,02145 (30) 0,02128 (38)				0,0213
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,039 (0)	—				—
N	—	0,4085 (34) 0,404 (34)				0,406
11) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,064 (0)	0,0532 (49)				0,0532
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,029 (0)	0,0086 (51)				(0,0086)
12) $\text{C}_{\text{Cu}}$	0,032 (0)	0,0199 (34) 0,0197 (41)				0,0198
$\text{C}_{\text{NH}_3}$	0,069 (0)	0,0499 (41)				0,0499

rechnet und hieraus N graphisch mit Hilfe einer Kurve, die als Fig. 3 den Zusammenhang zwischen N und dem Logarithmus des freien Ammoniaks wiedergibt, gefunden. Die Kurve wurde in grossem Masstab aufgezeichnet auf der Grundlage des in Tabelle 7 angegebenen Zusammenhangs zwischen N und dem freien Ammoniak.

#### f. Das Versuchsmaterial.

In Tabelle 9 ist das ganze Versuchsmaterial angeführt. In der ersten Spalte ist die Zusammensetzung der hergestellten übersättigten Lösungen angegeben. In der 2. Spalte findet man alle ausgeführten Analysen. Die Kupferkonzentration ist wie gewöhnlich mit  $C_{\text{Cu}}$  bezeichnet.  $C_{\text{NH}_3}$  ist die mittels der Titration bestimmte Ammoniakkonzentration, während die angeführten N-Werte durch Tensionsmessung bestimmt sind. Die eingeklammerte Zahl hinter den Analysenwerten gibt die Anzahl Tage an, die seit Herstellung der Lösung verflossen sind, also die Anzahl Tage, während deren die Lösung im Thermostaten geschüttelt wurde.

Wie aus Tab. 9 ersichtlich wurde die Ammoniakkonzentration in der Hauptsache durch Titration bestimmt. Ammoniak-tensionsmessungen und damit eine direkte Bestimmung von N wurden jedoch an den Lösungen 7, 9 und 10 ausgeführt. Die Tensionsmessungen wurden erst nach so langer Zeit ausgeführt, damit die gemessenen Lösungen ins Gleichgewicht mit dem Gerhardtit gekommen waren. In Tabelle 10 sind einige Zwischenrechnungen zu den in Tabelle 9 angeführten N-Werten angegeben.

N uncorr. in der 4. Spalte ist ein Mittelwert von N geltend für die ganze Versuchszeit. N korr. in der letzten Spalte bezieht sich dagegen auf die Zusammensetzung der gesättigten Lösung selbst, indem eine Korrektur für die

Tabelle 10.  
N-Bestimmungen durch Tensionsmessung.

Nr. der Lösung	Ammoniak- tension Mol. NH <sub>3</sub> in 10 <sup>6</sup> L.	Mittlere Konz. an freiem Ammoniak	N uncorr.	N corr.
7 a	0,1393	0,0002655	1,650	1,666
7 b	0,1338	0,000255	1,623	1,670
9 a	0,0454	0,0000866	0,951	0,955
9 b	0,0422	0,0000804	0,913	0,926
10 a	0,01321	0,0000252	0,407	0,4085
10 b	0,01299	0,0000248	0,400	0,404

während der Messung weggeführte Ammoniakmenge eingeführt wurde. Von derselben Probe der Lösung wurden 2 Tensionsbestimmungen a und b ausgeführt. Die Korrektur an N ist natürlich bei der b-Bestimmung am grössten, weil man bei dieser ausser der gewöhnlichen Korrektur auch noch die Korrektur für die ganze während der a-Bestimmung übergeführte Ammoniakmenge anbringen muss.

Tabelle 9 gibt uns Material an die Hand zur Beurteilung der Zeit, die nötig ist, bis die Lösungen mit Gerhardt tit ins Gleichgewicht kommen. Aus den mit zeitlichen Abständen an Lösung 6 und 7 ausgeführten Kupferbestimmungen geht hervor, dass das Gleichgewicht erst im Laufe eines knappen Monats eintritt. In Fig. 5 ist graphisch dargestellt, wie sich die Kupferkonzentration in diesen Lösungen mit der Zeit ändert. Dass die Kupferkonzentration nach Ablauf von ungefähr 3 Wochen vollständig konstant bleibt, beweist, dass der Gerhardt tit eine wohldefinierte Löslichkeit besitzt.

In der 3. Spalte von Tabelle 9 sowie in Tabelle 11 sind die aus dem Versuchsmaterial ausgezogenen Daten für Lö-

sungen, die im Gleichgewicht mit Gerhardtit stehen, angeführt.

Durch Tabelle 11 erhält man den besten Überblick über die Verhältnisse. Die 2. Spalte gibt die Kupferkonzentration an, die 3. Spalte die titrierte Ammoniakkonzentration und in der 4. Spalte ist das Verhältnis zwischen Ammoniak und der Kupferkonzentration ausgerechnet. In der

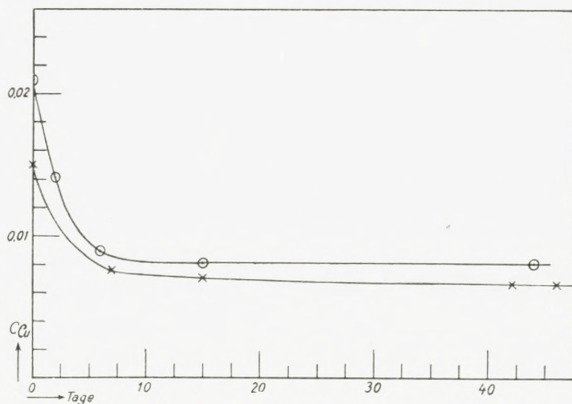


Fig. 5. Geschwindigkeit der Ausscheidung von Gerhardtit aus den übersättigten Lösungen 6 und 7 beim Schütteln.

5. Spalte ist  $N$  auf Grund dieser Daten mit Hilfe des von den Tensionsmessungen her bekannten Zusammenhangs zwischen  $N$  und dem freien Ammoniak berechnet. In der 6. Spalte findet man die durch die Tensionsbestimmungen direkt gefundenen  $N$ -Werte.

Bei Lösung 7 und 9 wurde  $N$  auf beide Arten bestimmt. Bei Lösung 7 ist die Übereinstimmung gut, bei Lösung 9 weniger gut. An der Abweichung bei Lösung 9 ist sicher die Ammoniaktitration schuldig, bei der die Unsicherheit mit fallendem  $N$  wie früher erwähnt stark wächst. Aus diesem Grund ist das titrierte  $N$  bei Lösung 11 nur als orientierender Wert zu betrachten. Lässt die Ammoniaktitration so in Lösungen, in denen das Verhältnis zwischen

Tabelle 11.

Löslichkeit des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat.  
Lösung 1 ist ausser mit Gerhardtit auch mit  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $4\text{NH}_3$  gesättigt.

Nr.	$C_{\text{Cu}}$	$C_{\text{NH}_3}$	$C_{\text{NH}_3}/C_{\text{Cu}}$	N (Titration)	N (Tension)	$[\text{NO}_3]$	$[\text{NH}_4]$
1	0,2230	0,764	3,43	3,40	—	2,45	2,0
2	0,1862	0,6395	3,43	3,40	—	2,41	2,04
3	0,0799	0,264	3,30	3,25	—	2,20	2,05
4	0,0355	0,113	3,18	3,10	—	2,11	2,04
5	0,01795	0,0517	2,88	2,79	—	2,07	2,04
6	0,00809	0,01782	2,20	2,13	—	2,04	2,02
7	0,00658	0,01124	1,71	1,67	1,67	2,03	2,01
8	0,00501	0,0078	1,56	1,52	—	2,00	1,99
9	0,00773	(0,0068)	(0,88)	(0,87)	0,941	2,05	2,04
10	0,0213	—	—	—	0,406	2,08	2,03
11	0,0532	(0,0086)	(0,162)	(0,16)	—	2,12	2,02
12	0,0198	0,0499	2,52	2,47	—	3,06	3,02

Ammoniak und Kupfer klein ist, im Stich, so sind dafür die durch Tensionsbestimmung erhaltenen N-Werte gut. Aus Tabelle 10 (a- und b-Bestimmungen) geht hervor, in welcher Weise diese N-Werte reproduzierbar sind.

Die beiden letzten Spalten in Tabelle 11 enthalten die Ammonium- und die Nitratkonzentration in den Gleichgewichtslösungen. Die Ammonium- und die Nitratkonzentration ist nicht ganz die gleiche wie in den hergestellten übersättigten Lösungen. Wenn aus einer Lösung Gerhardtit ausgeschieden wird, so wird dadurch eine Veränderung des Mediums hervorgerufen. Mit jedem Atom Kupfer werden 1,5 Hydroxylgruppen ausgeschieden. Dies bewirkt, dass eine entsprechende Menge Ammoniak in der Lösung in Ammoniumion übergeht. Mit jedem Atom Kupfer werden dagegen nur 0,5 Mol. Nitration ausgeschieden, sodass sich die Nitratkonzentration bei der Ausscheidung von Gerhardtit verhältnismässig wenig ändert.

Dieser Zusammenhang zwischen der ausgeschiedenen Kupfermenge und der Ammonium- und Nitratkonzentration wurde bei der Berechnung dieser Konzentrationen in den Gleichgewichtslösungen benutzt. In Lösung 10 wurde das Ammoniumgehalt ausserdem noch analytisch bestimmt und eine Konzentration von 2,03 gefunden, was mit den berechneten Werten übereinstimmt.

Vergleicht man in der 1. und 3. Spalte von Tabelle 9 die hergestellten übersättigten Lösungen und die Gleichgewichtslösungen, so sieht man, wie  $C_{\text{NH}_3}$  um ungefähr 1,5-mal so viel fällt wie  $C_{\text{Cu}}$ . Dies soll nur ungefähr stimmen, da die übersättigten Lösungen ohne genaue Kenntnis der Kupfer- und Ammoniakkonzentration hergestellt wurden. Bei Lösung 8, die durch Auflösung von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt wurde, sollte das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer in der Lösung theoretisch 1,50 sein. Wenn 1,56 gefunden wurde, so kann das auf einen Analysenfehler, aber auch auf kleine Mengen Alkali aus dem Glas zurückzuführen sein.

Aus Tabelle 11 geht hervor, wie stark sich die Löslichkeit des Gerhardtits mit N ändert. Die Löslichkeit hat ein Minimum, wenn N ungefähr 1,5 ist; sowohl mit steigendem wie mit fallendem N wächst sie stark.

## 8. Diskussion der Löslichkeitsmessungen.

### a. Die Sättigungskonstante.

Tabelle 12 sucht zu zeigen, wie gut die für Gerhardtit gefundenen Löslichkeitsverhältnisse mit den früheren Ammoniak-tensionsbestimmungen übereinstimmen. In der Tabelle wurde die Sättigungskonstante  $S = [\text{Cu}][\text{NH}_3]^{1,5}$  ausgerechnet. Wie vorher nachgewiesen muss in gesättigten

Tabelle 12.

Berechnung der Sättigungskonstanten für mit Gerhardtit gesättigte Lösungen.

Nr.	N	$C_{Cu}$	$[NH_3]$	$\alpha_{Cu} = \frac{[Cu]}{C_{Cu}}$	Sättigungskonstante $\frac{[Cu]}{[Cu][NH_3]^{1,5}}$
1	3,40	0,2230	0,00546	0,0000257	$2,30 \cdot 10^{-9}$
2	3,40	0,1862	0,00546	0,0000257	$1,93 \cdot 10^{-9}$
3	3,25	0,0799	0,00389	0,0000813	$1,58 \cdot 10^{-9}$
4	3,10	0,0355	0,00284	0,000209	$1,13 \cdot 10^{-9}$
5	2,79	0,01795	0,00157	0,00122	$1,36 \cdot 10^{-9}$
6	2,13	0,00809	0,000556	0,0162	$1,72 \cdot 10^{-9}$
7	1,67	0,00658	0,000274	0,0631	$1,87 \cdot 10^{-9}$
8	1,52	0,00501	0,000216	0,0912	$1,45 \cdot 10^{-9}$
9	0,941	0,00773	0,0000851	0,283	$1,72 \cdot 10^{-9}$
10	0,406	0,0213	0,0000251	0,631	$1,69 \cdot 10^{-9}$

Mittelwert . . .  $1,68 \cdot 10^{-9}$

Lösungen von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat diese Grösse konstant sein. In der 2. und 3. Spalte findet man die Löslichkeitsdaten des Gerhardtits. In der 4. und 5. Spalte sind die Konzentration an freiem Ammoniak, und  $\alpha_{Cu}$ , der Bruchteil des Kupfers, der als Kupriion vorhanden ist, angegeben. Diese Grössen, die durch N und die Gleichgewichtskonstanten bestimmt sind, wurden mit hinreichender Genauigkeit graphisch mit Hilfe von Kurven, die auf der Grundlage des Materials von Tabelle 7 in grossem Masstab aufgezeichnet wurden, gefunden. Neben den gewöhnlichen Kurven, die, wie Fig. 3, den Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des freien Ammoniaks und N geben, wurde eine Kurve benutzt, die den Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des freien Ammoniaks und dem Logarithmus von  $\alpha_{Cu}$  zeigte. In der 6. Spalte endlich ist die Sättigungskonstante angegeben.



Im ersten Augenblick kann es vielleicht den Anschein haben, dass der Spielraum der Sättigungskonstante von 1,13 bis  $2,30 \cdot 10^{-9}$  reichlich gross ist. In Wirklichkeit kann man

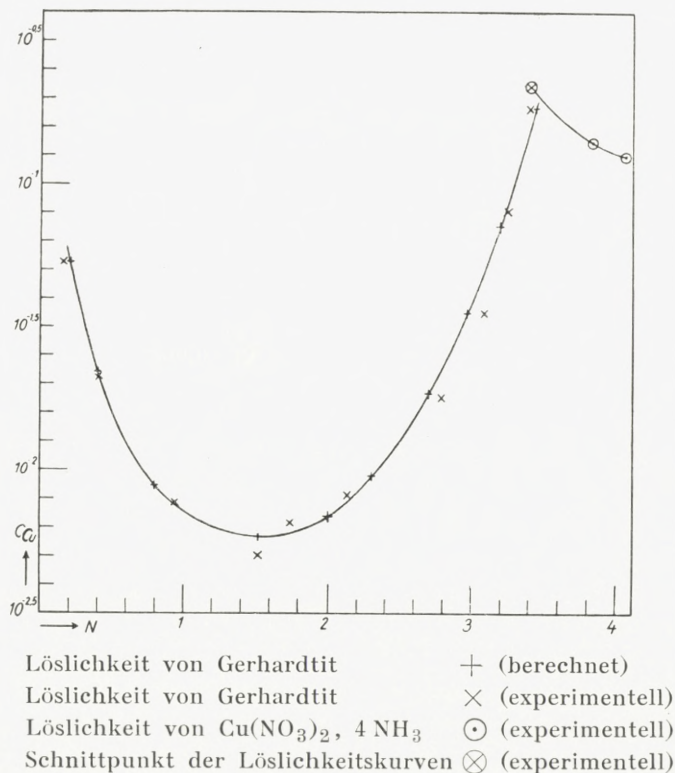


Fig. 6. Löslichkeitskurve des Gerhardtits.

Die aufgetragene Gerhardtitkurve ist auf Grund der Gleichgewichtskonstanten und dem Mittelwert der Sättigungskonstante berechnet (Pluspunkte). Die Kreuzpunkte geben die experimentellen Bestimmungen wieder. Im Diagramm sind auch einige Punkte eingetragen, bei denen die Lösung mit Tetramminkuprinitrat gesättigt war. Über die Löslichkeitskurve des Tetramminnitrats wird später berichtet.

jedoch damit wohl zufrieden sein, wenn man in Betracht zieht, dass die Sättigungskonstante ( $\alpha_{Cu} \cdot C_{Cu} \cdot [NH_3]^{1,5}$ ) ein Produkt von Grössen darstellt, die ausserordentlich stark mit N variieren, so dass z. B.  $\alpha_{Cu}$  in Lösung 10 ungefähr 30000 Mal grösser ist als in Lösung 1.

Fig. 6 zeigt in etwas anschaulicherer Weise, wie gut die Übereinstimmung der gefundenen Löslichkeitsverhältnisse mit den Gleichgewichtskonstanten ist. Bei der gewählten Darstellung, bei der die Löslichkeit in logarithmischem Masstab als Funktion von N angegeben ist, ist der Verlauf der Löslichkeitskurve nur durch die Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Schreibt man nämlich um und nimmt den Logarithmus des Ausdrucks für die Sättigungskonstante

$$S = C_{\text{Cu}} \cdot \alpha_{\text{Cu}} \cdot [\text{NH}_3]^{1,5}$$

so erhält man:

$$\log C_{\text{Cu}} = \log S - \log (\alpha_{\text{Cu}} \cdot [\text{NH}_3]^{1,5}) = \text{Konstante} - F(N),$$

wobei  $F(N)$  eine bekannte Funktion von N ist.

Aus Fig. 6 kann man ersehen, wie dicht die experimentell gefundenen Punkte neben die Kurve, die auf Grund der Gleichgewichtskonstanten und dem Mittelwert der Sättigungskonstante ( $1,68 \cdot 10^{-9}$ ) berechnet ist, fallen. Die Abweichungen von der berechneten Kurve sind, wie aus Tab. 13 am besten zu entnehmen ist, nicht viel grösser als sich in der Hauptsache aus der Unsicherheit der Löslichkeitsbestimmungen erklären lässt.

In Tab. 13 sind die gefundenen und die berechneten Daten für die Löslichkeit zusammengestellt. Da die Unsicherheit hauptsächlich bei der N-Bestimmung (Ammoniaktitration) liegt, wurde der Weg gewählt, für beide Fälle die gleiche Kupferkonzentration anzunehmen und das gefundene und das berechnete N zu vergleichen. Der umgekehrte Weg wurde bei den Bestimmungen 7 und 8 in der Nähe des Minimums der Löslichkeitskurve beschritten, da hier ein Fehler in der N-Bestimmung geringere Bedeutung hat. Bei den Bestimmungen 7 und 8 ist der Unterschied

Tabelle 13.

Vergleich von gefundenen und berechneten Löslichkeitsdaten von Gerhardtit.

Nr.	Gefunden		Berechnet	
	C <sub>Cu</sub>	N	C <sub>Cu</sub>	N
1	0,2230	3,40	0,2230	3,47
2	0,1862	3,40	0,1862	3,43
3	0,0799	3,25	0,0799	3,23
4	0,0355	3,10	0,0355	2,97
5	0,01795	2,79	0,01795	2,68
6	0,00809	2,13	0,00809	2,16
7	0,00658	1,67	0,00589	1,67
8	0,00501	1,52	0,00583	1,52
9	0,00773	0,941	0,00773	0,92
10	0,0213	0,406	0,0213	0,40
11	0,0532	0,16	0,0532	0,21

zwischen gefundener und berechneter Löslichkeit ziemlich bedeutend. Dies lässt sich nur dadurch erklären, dass sich in den stark verdünnten Lösungen das Gleichgewicht nur sehr langsam einstellt und nicht ganz erreicht worden ist. Bei Lösung 7, die aus einer übersättigten Lösung hergestellt wurde, findet man nämlich eine zu grosse Löslichkeit, während man bei Lösung 8, die durch Auflösung von Gerhardtit in 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt wurde, eine zu kleine Löslichkeit findet. Dass beim Punkt, der ausser mit Gerhardtit mit Tetramminnitrat gesättigt ist, eine gewisse Abweichung des berechneten vom gefundenen N-Wert besteht, ist nur natürlich, da die Lösung so viel Kupfersalz enthält, dass das Medium nicht mehr als 2-molares Ammoniumnitrat betrachtet werden kann. Bei den Lösungen 3 und 4 sind die Unterschiede dagegen ziemlich gross. Man sieht, dass bei Lösung 9 und 10, bei denen N

direkt durch Tensionsmessung bestimmt ist, gute Übereinstimmung besteht. Bei Lösung 11 ist die Abweichung nicht grösser als die Unsicherheit bei der Ammoniaktitration.

Die gute Übereinstimmung der analytisch gefundenen Löslichkeitswerte mit der berechneten Löslichkeitskurve ist eine Bestätigung dafür, dass die aus Tensionsmessungen berechneten Gleichgewichtskonstanten richtig sind.

### **b. Schnittpunkte der Gerhardtitkurve mit anderen Löslichkeitskurven.**

An der einen Seite wird die Gerhardtitkurve von der Tetramminkuprinitratkurve fortgesetzt. Eine dem Schnittpunkte dieser Kurven entsprechende Lösung wurde durch Zusatz von Tetramminnitrat und ein wenig Kuprinitrat zu 2-molarem Ammoniumnitrat hergestellt, wobei das Kuprinitrat von selbst zu Gerhardtit umgesetzt wurde. Bereits nach einigen Tagen hatte sich das Gleichgewicht der Lösung beinahe eingestellt, s. Tab. 9, Lösung 1.

An der anderen Seite wird die Gerhardtitkurve von der Kuprinitrathexahydratkurve fortgesetzt. Die Lage des Schnittpunktes dieser Kurven kann annäherungsweise auf Grund der Kenntnis der Sättigungskonstanten berechnet werden. Eine gesättigte wässrige Lösung von Kuprinitrat ist bei  $18^{\circ}$  ungefähr 5-molar und die Löslichkeit in 2-molarem Ammoniumnitrat ist sicher ähnlich. Setzt man  $C_{\text{Cu}}$  schätzungsweise zu 5, so berechnet sich N zu 0,01 unter der Voraussetzung, dass die Gleichgewichtskonstanten unabhängig von einer Änderung der Salzkonzentration sind. Dies zeigt, dass der Punkt ungefähr die Zusammensetzung einer gesättigten Lösung von Kuprinitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat hat.

### c. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ammoniumnitratkonzentration.

Nach der Theorie soll die Löslichkeit des Gerhardtits mit der Ammoniumkonzentration in der 1,5-ten Potenz steigen, vorausgesetzt dass N und damit die Konzentration an freiem Ammoniak konstant sind, und mit der Nitratkonzentration in der 0,5-ten Potenz fallen. Die Löslichkeit sollte also proportional mit der Konzentration des Ammoniumnitrats steigen. Infolge der Salzwirkung steigt sie ein wenig stärker, wie man aus einer einzelnen Löslichkeitsbestimmung in 3-molarem Ammoniumnitrat (Lösung 12, Tab. 12) entnehmen kann. Man findet eine Löslichkeit von 0,0198 für  $N = 2,47$ ; mit Hilfe der Sättigungskonstanten berechnet man  $C_{\text{Cu}}$  für das gleiche N in 2-molarem Ammoniumnitrat zu 0,0122. Die Löslichkeit ist also mit dem Faktor 1,62 gestiegen, während die Konzentration des Ammoniumnitrats mit dem Faktor 1,50 gestiegen ist.

### d. Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser.

Da man die Aktivitätskoeffizienten in 2-molarem Ammoniumnitrat nicht kennt, ist es nur möglich die Größenordnung der Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser auszurechnen. Bezeichnet  $a_{\text{R}}$  und  $f_{\text{R}}$  die Aktivität bzw. den Aktivitätskoeffizienten für das Ion R, so erhält man folgenden Ausdruck für das der Formel  $\text{Cu}(\text{OH})_{1,5}(\text{NO}_3)_{0,5}$  entsprechende Löslichkeitsprodukt von Gerhardtit:

$$L = a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{OH}}^{1,5} \cdot a_{\text{NO}_3}^{0,5} = f_{\text{Cu}} \cdot f_{\text{NH}_3}^{1,5} \cdot \frac{f_{\text{NO}_3}^{0,5}}{f_{\text{NH}_4}^{1,5}} \cdot [\text{Cu}] [\text{NH}_3]^{1,5} \cdot \frac{[\text{NO}_3]^{0,5}}{[\text{NH}_4]^{1,5}} \cdot k_{\text{NH}_3}^{1,5},$$

wo  $k_{\text{NH}_3} = 1,8 \cdot 10^{-5}$  die Dissoziationskonstante des Ammoniaks ist. In 2-molarem Ammoniumnitrat ist  $[\text{Cu}][\text{NH}_3]^{1,5} = 1,7 \cdot 10^{-9}$  und  $[\text{NH}_4] = [\text{NO}_3] = 2$ . Setzt man den Faktor mit den Aktivitätskoeffizienten gleich 1, so wird  $L = 0,65 \cdot 10^{-16}$ . Die Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser bei  $18^\circ$  berechnet sich dann zu  $\sqrt[3]{L/1,5^{1,5} \cdot 0,5^{0,5}} = 0,4 \cdot 10^{-5}$  Mol. pro Liter. Der Aktivitätskoeffizientenfaktor ist wahrscheinlich bedeutend kleiner als 1. Ist er  $1/8$ , so wird die Löslichkeit nur halb so gross.

### e. Übersättigte Lösungen von Gerhardtit.

Gerhardtit bildet sehr leicht übersättigte Lösungen. Es wurde früher erwähnt, dass eine an Kupfer 0,01-molare Lösung mit  $N = 1,5$  im Laufe eines Jahres keinen Niederschlag abscheidet. In Wirklichkeit ist diese Lösung indessen doppelt so stark wie die gesättigte Lösung (s. Tab. 12). Erst nach dem Impfen beginnt sie Gerhardtit auszuscheiden, worauf sich das Gleichgewicht im Laufe eines Monats einstellt. Beträgt dagegen die Kupferkonzentration 0,02 und  $N$  immer noch 1,5, so beginnt die Lösung ohne vorausgehende Impfung im Laufe von ungefähr 24 Stunden Gerhardtit abzuscheiden. Beträgt die Kupferkonzentration 0,10 und  $N$  1,5, so bleibt die Lösung nur einige wenige Minuten klar.

## 9. Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur.

Die gefundenen Gleichgewichtskonstanten haben ihre Berechtigung erwiesen, da man mit ihnen die Löslichkeit des Gerhardtits in 2-molarem Ammoniumnitrat erklären konnte. Zudem sind sie überhaupt notwendig zum Ver-

ständnis der Löslichkeitsverhältnisse von Kupfersalzen in ammoniakhaltigen Systemen. In zweiter Teil werden die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Kupfersalze mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten erklärt werden. Es spielt keine grosse Rolle, dass die Gleichgewichtskonstanten nur in 2-molarem Ammoniumnitrat bestimmt wurden, da sie von der Salzkonzentration wahrscheinlich ziemlich unabhängig sind. Dies geht aus folgenden Überlegungen hervor.

### a. Einfluss des Mediums.

Da die Amminokuprionen dieselbe Ladung haben und gleich gebaut sind, ist es, wie schon früher besprochen, erlaubt anzunehmen, dass die Gleichgewichtskonstanten recht unabhängig von der Salzkonzentration des Mediums sind. Nehmen wir an, dass sie unabhängig sind, und dass die Aufnahme von Ammoniak immer mit einer Wasserabspaltung verbunden ist (auch bei der Bildung des Pentamminkomplexes), erhält man den allgemeinen Massenwirkungsausdruck:

$$k_n^\circ = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n] a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] a_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] [\text{NH}_3]} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}}$$

Es darf angenommen werden, dass der in dieser Weise definierte  $k_n^\circ$ -Wert mit grosser Annäherung unabhängig von der Salzkonzentration ist. In verdünnter wässriger Lösung, wo  $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3} \approx 1$ , wird  $k_n$  im nachfolgenden Massenwirkungsausdruck annähernd gleich  $k_n^\circ$

$$k_n = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}] [\text{NH}_3]}$$

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat wurde dieser einfachere Massen-

wirkungsausdruck benutzt, was mit der konstanten Konzentration von Ammoniumnitrat zulässig ist, wenn die Kupferkonzentration klein und die Ammoniakkonzentration kleiner als 1-molar ist<sup>1</sup>. Um die in 2-molarem Ammoniumnitrat gefundenen Konstanten  $k_n$  in  $k_n^\circ$  umzurechnen, ist es also hinreichend mit dem Wert von  $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3}$  in diesem Medium zu multiplizieren.

### b. Berechnung von $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3}$ in 2-molarem Ammoniumnitrat.

Die aktive Masse des Wassers in 2-molarem Ammoniumnitrat wird nach TAMMANN'S<sup>2</sup> Dampfdruckmessungen bei 100° zu 0,939, nach W. H. RODEBUSH'S<sup>3</sup> Gefrierpunktmessungen zu 0,946 berechnet. Bei 18° wurde der Wert 0,944 benutzt.

Der Aktivitätskoeffizient des Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat wird als das Verhältnis zwischen dem Absorptionskoeffizienten in diesem Medium und in Wasser gefunden. Der Absorptionskoeffizient über 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84° ist aus eigenen Messungen bekannt. Bezeichnet man die Tension in mm Hg mit P und die Ammoniakkonzentration mit  $C_{\text{NH}_3}$ , so gilt die Formel  $P = 9,53 \cdot C_{\text{NH}_3}$ . Die Ammoniak-tension über verdünnten wässerigen Lösungen wurde von KLARMANN<sup>4</sup> bei 0°, von ABEGG und RIESENFELD<sup>5</sup> bei 25° und 35° und von KONO-

<sup>1</sup> ABEGG und RIESENFELD (Ztschr. physikal. Chem. **40** (1902) 84) haben die Löslichkeit von Ammoniak in Wasser und in einer Reihe Salzlösungen, darunter auch Ammoniumnitrat, untersucht und haben gefunden, dass HENRY'S Gesetz für Lösungen, die bis zu 1-molar an Ammoniak sind, gilt.

<sup>2</sup> Mem. de l'Acad. Petersbourg [7] **35** (1887).

<sup>3</sup> Journ. amer. chem. Soc. **40** (1918) 1204.

<sup>4</sup> Ztschr. anorg. Chem. **132** (1924) 290.

<sup>5</sup> loc. cit.



WALOFF<sup>1</sup> bei 60° gemessen. Durch Interpolation findet man, dass bei 17,84° die Formel  $P = 8,8 \cdot C_{\text{NH}_3}$ , wenn  $C_{\text{NH}_3}$  kleiner als 1 ist, gilt. Dies stimmt mit einigen vorläufigen Tensionsbestimmungen, die ich an einer an Ammoniak 0,235-molaren Lösung ausführte, gut überein und nach denen die Konstante für die Tensionsformel zu 8,74 bzw. 8,82 gefunden wurde. Für den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat berechnet sich nun  $9,53/8,8 = 1.082$  und für  $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3}$  0,872.

Tabelle 14.

Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur.

	In 2-molarem NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> bei 18°	In Wasser bei 18°	In Wasser bei 25°
k <sub>1</sub> . . . . .	20,5 · 10 <sup>3</sup>	17,9 · 10 <sup>3</sup>	14,6 · 10 <sup>3</sup>
k <sub>2</sub> . . . . .	4,67 · 10 <sup>3</sup>	4,07 · 10 <sup>3</sup>	3,33 · 10 <sup>3</sup>
k <sub>3</sub> . . . . .	1,098 · 10 <sup>3</sup>	0,957 · 10 <sup>3</sup>	0,78 · 10 <sup>3</sup>
k <sub>4</sub> . . . . .	0,2012 · 10 <sup>3</sup>	0,175 · 10 <sup>3</sup>	0,143 · 10 <sup>3</sup>
k <sub>5</sub> . . . . .	0,345	0,301	0,261

In Tab. 14 findet man in der 2. Spalte die in 2-molarem Ammoniumnitrat gefundenen k<sub>n</sub>-Werte. In der 3. Spalte stehen die aus ihnen berechneten k<sub>n</sub><sup>o</sup>-Werte (k<sub>n</sub> in Wasser).

**c. Einfluss der Temperatur.**

Der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtskonstanten kann thermodynamisch berechnet werden, wenn die Wärmetönungen bekannt sind. Aus den thermochemischen Messungen von BOUZAT<sup>2</sup> ist die Bildungswärme

<sup>1</sup> Journ. Russ. phys. chem. Ges. **31** (1899) 910.

<sup>2</sup> Ann. chim. phys. [7] **29** (1903) 350.

des Tetramminkomplexes bekannt. BOUZAT setzt  $1/4$ -molaren Kuprisalzlösungen Ammoniak zu und findet, dass die Wärmeentwicklung nach Zusatz von 4 Mol. Ammoniak pro Kupferatom nicht zu Ende ist; bei weiterem Zusatz von Ammoniak erhält man immer noch eine Wärmeentwicklung. Die Wärmeentwicklung bei Zusatz von Ammoniak im Überschuss kann nicht auf die Verdünnungswärme des Salzes oder des Ammoniaks, die berücksichtigt wurden, zurückgeführt werden, sondern wird nach meinen Messungen durch die Pentamminbildung, die erst bei recht grossen Konzentrationen an freiem Ammoniak erfolgt, erklärt. Berücksichtigt man den aus meinen Messungen bekannten Gehalt an Pentamminkomplex, so berechnet sich die Bildungswärme des Tetramminkomplexes zu 19 700 g-cal.; die bei der Bindung des 5. Ammoniaks entstehende Wärmeentwicklung kann nach den Messungen von BOUZAT nur ungefähr zu ca. 3 500 g-cal. ausgerechnet werden. Wenn BOUZAT nicht ganz die gleiche Wärmetönung bei Benutzung von Kuprichlorid, -sulfat und -acetat findet, so liegt das sicher daran, dass er recht starke,  $1/4$ -molare Lösungen der Kupfersalze genommen hat.

Unter Benutzung der Formel

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{U}{RT^2}$$

lässt sich aus den bekannten Wärmetönungen der Temperaturkoeffizient für  $K_4$  ( $= k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$ ) und  $k_5$  berechnen. In die Formel werden  $R = 1,98$  g-cal.,  $T = 273 + 18$  und für  $U$  die der Konstanten entsprechende Wärmetönung (für  $K_4$  19 700 g-cal., für  $k_5$  ca. 3 500 g-cal.) eingesetzt.

$$dK_4/dT = -0,117 \quad \text{und} \quad dk_5/dT = \text{ca. } -0,02.$$

Der Temperaturkoeffizient für  $K_4$  beträgt also ca. 12 %, die sich mit ca. 3 % auf jede der Konstanten verteilen, unter der Voraussetzung, dass  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$  und  $k_4$  dieselbe Temperaturabhängigkeit besitzen. Es ist billig anzunehmen, dass der Temperaturkoeffizient für die 4 ersten Gleichgewichtskonstanten ziemlich gleich ist, da, wie früher erwähnt, jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle mit ungefähr derselben Stärke gebunden wird. Der für die Pentamminkonstante  $k_5$  gefundene Temperaturkoeffizient von 2 % stimmt mit einer optischen Bestimmung dieses Temperaturkoeffizienten, über die in zweiter Teil berichtet werden soll, überein. In Tab. 14, Spalte 4 sind mit Hilfe der gefundenen Temperaturkoeffizienten die bei 25° geltenden  $k_n^\circ$ -Werte ( $k_n$  in Wasser) ausgerechnet.

Die ausgezogenen Kurven in Fig. 7 geben N als Funktion des freien Ammoniaks in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° und in Wasser bei 25°. Die N-Werte in verdünnter wässriger Lösung ( $f_{\text{NH}_3} = 1$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ) sind aus den  $k_n^\circ$ -Werten in Tab. 14 berechnet. Die N-Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat sind schon früher in Tab. 7 ausgerechnet. Man sieht aus den Kurven, dass sich N bei der Umrechnung von 2-molarem Ammoniumnitrat auf Wasser und von 18° auf 25° nicht sehr viel verändert. Die Veränderung von N ist besonders klein, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak ungefähr 0,1 beträgt, da in diesem Fall über 90 % des Kupfers als Tetramminkomplex vorhanden sind.

## 10. Vergleich mit den in der Litteratur angeführten Messungen.

Wie schon früher erwähnt enthält die Litteratur eine ganze Anzahl Messungen des komplex gebundenen Ammoniaks in Kupriammoniaklösungen. REYCHLER<sup>1</sup> und

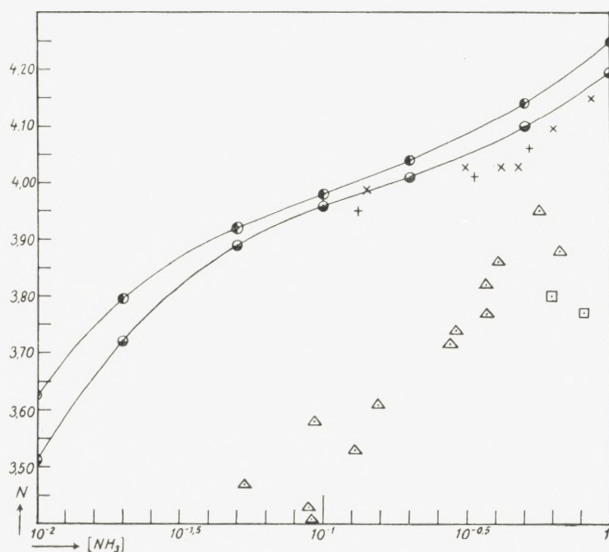


Fig. 7. Vergleich der neuen mit den in der Litteratur vorhandenen Messungen.

Locke und Forssall  $\times$ ,  $+$  ( $25^\circ$ ), Dawson  $\triangle$  ( $20^\circ$ ), Gaus  $\square$  ( $25^\circ$ ), eigene Werte  $\ominus$  (verdünnte Lösung,  $25^\circ$ ) und  $\bullet$  ( $2$ -molares  $NH_4NO_3$ ,  $18^\circ$ ).

KING<sup>2</sup> haben Gefrierpunktmessungen ausgeführt. Diese Methode eignet sich jedoch nicht für diese Zwecke. Es hat mehr Interesse die Ammoniak tensionsbestimmungen mit den meinigen zu vergleichen. Bei den in der Litteratur erwähnten Tensionsmessungen, bei denen die Salzkonzentration nicht konstant gehalten wurde, spielt die gegenüber

<sup>1</sup> Journ. chem. Soc. (1930) 2307.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **28** (1895) 555.

reinem Wasser geringere Löslichkeit in der komplexen Lösung eine ganz bedeutende Rolle. LOCKE und FORSSALL<sup>1</sup> sind sich über die durch die Aussalzung des Ammoniaks entstehende Fehlerquelle klar und korrigieren ihre Messung diesbezüglich, wenn auch in einer Art, die von DAWSON<sup>2</sup> mit Recht kritisiert wurde. LOCKE nimmt an, dass die Verminderung der Löslichkeit des Ammoniaks proportional mit der Kupferkonzentration in der Potenz  $^{2/3}$  (JAHN's Formel) geht und wählt für die Aussalzungskonstante recht willkürlich einen Wert in der Nähe des für Kaliumchlorid geltenden. In Fig. 7, die N als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks zeigt, sind die Werte von LOCKE und FORSSALL mit den meinigen verglichen. Die Plus- und Kreuzpunkte wurden nach LOCKE und FORSSALL's Messungen bei 25° ausgerechnet. Die Pluspunkte stammen von Lösungen mit der Kupferkonzentration 0,1175, die Kreuzpunkte von einer Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235. Bei der Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235 findet LOCKE N unabhängig von der Ammoniakkonzentration zu 4,03; berücksichtigt man aber die kleinen Abweichungen vom HENRY'schen Gesetz (der quadratischen Gleichung), die aus seinen eigenen Messungen hervorgehen, so entsteht die Variation von N, die aus den in Fig. 7 eingezeichneten Kreuzpunkten ersichtlich ist. Man sieht, wie nahe LOCKE's und meine Punkte beisammen liegen. Die Übereinstimmung macht es wahrscheinlich, dass eine Aussalzung von Ammoniak die allzu tiefen N-Werte, die sich in der Litteratur finden, zu erklären vermag. Wenn LOCKE unterlässt wegen der Aussalzung eine Korrektur vorzunehmen, dann liegt N für die Serie mit der Kupferkonzentration 0,1175 um 3,7

<sup>1</sup> Amer. chem. Journ. **31** (1904) 268.

<sup>2</sup> Journ. chem. Soc. **89** (1906) 1666.

herum, für die Serie mit der Kupferkonzentration 0,0235 um 3,5 herum.

Die übrigen stark abweichenden Punkte in Fig. 7 stammen von GAUS<sup>1</sup> und von DAWSON. Die beiden Bestimmungen von GAUS sind in ähnlicher Weise wie die von LOCKE und FORSSALL ausgeführt, die Aussalzung des Ammoniaks wurde jedoch nicht berücksichtigt. DAWSON bestimmt N durch Verteilungsversuche von Ammoniak zwischen Chloroform und der komplexen Salzlösung. Die eingezeichneten Werte, die seiner letzten Arbeit über Kupriammoniaklösungen<sup>2</sup> entnommen sind, sind an Lösungen mit den Kupferkonzentrationen 0,025, 0,05 und 0,1 gemessen. Infolge von Unkenntnis der Salzwirkung gibt er für seine N-Werte ein Intervall an. In Fig. 7 sind seine maximalen N-Werte, die den meinigen am nächsten liegen, eingezeichnet. Aus Fig. 7 geht hervor, dass seine Messungen recht unsicher waren; durch die eingezeichneten Punkte lässt sich keine glatte Kurve ziehen. Weshalb DAWSON'S Methode zu falschen Ergebnissen führt ist schwer zu sagen. Vielleicht spielt die Aussalzung eine grössere Rolle, als er sich gedacht hat.

Es ist zu bemerken, dass die Pentamminkonstante ohne Bedeutung ist, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak kleiner als ungefähr 0,05 ist, oder, mit anderen Worten, die berechneten Punkte in Fig. 7 mit N kleiner als 3,9 beruhen ausschliesslich auf dem in diesem Teil gegebenen Material. Im zweiten Teil soll die auf optischem Weg bestimmte und durch Löslichkeitsversuche bestätigte Pentamminkonstante behandelt werden.

<sup>1</sup> Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 259.

<sup>2</sup> loc. cit.

## II. Zusammenfassung.

a) Es wurden Ammoniak tensionsbestimmungen über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt. Mittels einer Durchströmungsmethode war es möglich die sehr kleinen Ammoniak tensionen über Lösungen, in denen die Kupferkonzentration im Verhältnis zur Ammoniakkonzentration gross ist, zu bestimmen. In den gemessenen Lösungen wechselte das Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer von ca. 0,5 bis über 4.

b) Aus den Messungen wurde das Gleichgewicht zwischen allen Stufen in der Übergangsreihe vom Tetraquokuprikomplex bis zum Tetramminkuprikomplex berechnet. Für die konsekutiven Gleichgewichtskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° ergab sich:

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]}{[\text{Cu}][\text{NH}_3]} = k_1 = 20,5 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)][\text{NH}_3]} = k_2 = 4,67 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2][\text{NH}_3]} = k_3 = 1,098 \cdot 10^3$$

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3][\text{NH}_3]} = k_4 = 0,2012 \cdot 10^3$$

Die Verhältnisse zwischen der Konstanten können in der Hauptsache statistisch erklärt werden (statistische Verhältnisse:  $\frac{4}{1} : \frac{3}{2} : \frac{2}{3} : \frac{1}{4}$ ). Dies zeigt, dass jedes der 4 Ammoniakmoleküle mit etwa der gleichen Stärke gebunden wird.

c) Einige vorläufige elektrometrische Messungen mit einer Kupferamalgamelektrode gaben infolge von Kuprobildung keine richtigen Ergebnisse. Es zeigte sich jedoch,

dass die elektrometrisch gefundenen Kupriionenkonzentrationen bei kleinen Ammoniakkonzentrationen mit den Ammoniak-tensionsmessungen zu vereinbaren sind.

d) Es wurden Löslichkeitsversuche mit Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei wechselnder Ammoniakkonzentration ausgeführt. Aus den Löslichkeitsdaten wurde die Grösse  $S = [\text{Cu}][\text{NH}_3]^{1,5}$  (die Sättigungskonstante), die in 2-molarem Ammoniumnitrat konstant sein muss, berechnet. Die gefundene Konstanz dieser Grösse (ungefähr  $1,7 \cdot 10^{-9}$ ) ist eine Bestätigung der aus den Tensionsmessungen berechneten Gleichgewichtskonstanten.

e) Aus der Sättigungskonstante  $S$  wurde das Löslichkeitsprodukt des Gerhardtits ( $[\text{Cu}] \cdot [\text{OH}]^{1,5} \cdot [\text{NO}_3]^{10,5}$ ) bei  $18^\circ$  zu  $0,65 \cdot 10^{-16}$  und die Löslichkeit des Gerhardtits in reinem Wasser zu ca.  $0,4 \cdot 10^{-5}$  Mol. Cu pro Liter berechnet.

f) Es wurde die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten vom Medium und von der Temperatur diskutiert. Auf Grund von BOUZAT'S Wärmetönungsmessungen konnte die Temperaturabhängigkeit der Konstanten berechnet werden. In Tab. 14 sind die Werte der Gleichgewichtskonstanten in Wasser bei  $18^\circ$  und  $25^\circ$  zusammengestellt.

g) Mittels der gefundenen Konstanten wurden meine Messungsergebnisse mit den in der Litteratur vorliegenden Messungen verglichen.

Herrn Prof. NIELS BJERRUM möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. Tierärztlich. und Landwirtschaftlich. Hochschule aussprechen.

---



## INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung .....	3
2. Bestimmung der Ammoniak-tension über Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat .....	6
a. Methode .....	6
b. Die Lösungen .....	8
c. Die Titration .....	9
d. Die Tensionsmessungen .....	10
3. Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten .....	14
4. Theoretische Betrachtungen über die Gleichgewichtskonstanten ..	19
5. Anwendung der Gleichgewichtskonstanten .....	21
Bestimmung des Gleichgewichtszustandes in einer Lösung, deren stöchiometrische Zusammensetzung bekannt ist .....	25
6. Elektrometrische Bestimmungen der Kuprionenkonzentration in Kupferammoniaklösungen .....	26
7. Löslichkeit von Gerhardtit ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) in 2-molarem Ammoniumnitrat mit wechselnder Ammoniakkonzentration .....	29
a. Einleitung .....	29
b. Herstellung von mit Gerhardtit gesättigten Lösungen .....	31
c. Kupferbestimmung .....	32
d. Ammoniakbestimmung .....	32
e. N-Bestimmung .....	33
f. Das Versuchsmaterial .....	35
8. Diskussion der Löslichkeitsmessungen .....	39
a. Die Sättigungskonstante .....	39
b. Schnittpunkte der Gerhardtitkurve mit anderen Löslichkeits- kurven .....	44
c. Die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Ammoniumnitrat- konzentration .....	45
d. Löslichkeit des Gerhardtits in Wasser .....	45
e. Übersättigte Lösungen von Gerhardtit .....	46

	Seite
9. Die Gleichgewichtskonstanten und ihre Abhängigkeit vom Medium und von der Temperatur .....	46
a. Einfluss des Mediums .....	47
b. Berechnung von $a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3}$ in 2-molarem Ammoniumnitrat..	48
c. Einfluss der Temperatur .....	49
10. Vergleich mit den in der Litteratur angeführten Messungen....	52
11. Zusammenfassung .....	55