

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser **XI**, 10.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER
KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN II.

DIE KOMPLEXITÄTSKONSTANTE DES PENTAMMIN-
KUPRIKOMPLEXES UND DIE ABSORPTIONSSPEKTREN
DER AMMINKUPRIIONEN

VON

JANNIK BJERRUM



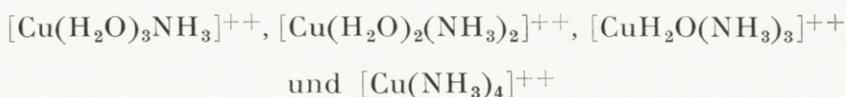
KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI A/S

1932

A. Einleitung.

In einer vorhergehenden Arbeit¹ wurden die Komplexitätskonstanten der Amminkupriionen



durch Ammoniak-tensionsbestimmungen über Kupriammioniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat bestimmt. In der Arbeit wurde ohne nähere Begründung erwähnt, dass der Tetramminkomplex in der Lage ist weiterhin Ammoniak zu binden, wenngleich das 5. Ammoniakmolekül viel lockerer als die 4 ersten Ammoniakmoleküle gebunden wird. In dieser Arbeit wird das Material vorgelegt, das die Existenz und die Stabilität eines Pentamminkomplexes zeigt.

Der stärkste Beweis für die Existenz von Amminkomplexen mit mehr als 4 Ammoniakmolekülen pro Kupferatom ist die Farbenänderung, die Kupferammioniaklösungen mit der Ammoniakkonzentration zeigen selbst bei so grossen Ammoniakkonzentrationen, dass der Tetramminkomplex

¹ Untersuchungen über Kupferammioniakverb. I, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931).

fertig gebildet ist. Früher war man der Ansicht, dass solche Lösungen in ihrer Farbe konstant seien¹, bis WEIGERT² 1916 eine deutliche Änderung der Farbe mit der Ammoniakkonzentration entdeckte. WEIGERT hat die Absorptionsspektren einer Reihe von Lösungen mit konstanter Kupferkonzentration und wechselnder Ammoniakkonzentration gemessen und dabei gefunden, dass sich das Absorptionsmaximum mit steigender Ammoniakkonzentration gegen Rot verschiebt. Die Veränderung der Farbe ist deutlich für das bloße Auge wahrnehmbar. Vergleicht man 2 Lösungen mit der gleichen Kupfer- und mit verschiedener Ammoniakkonzentration — z. B. eine 0,01-molare Kupfersulfatlösung in 1- und 10-molarem Ammoniakwasser —, so kann man leicht sehen, dass die 10-molare Ammoniaklösung heller und mehr rein blau als die 1-molare Lösung ist.

In einer späteren Arbeit³ diskutiert WEIGERT die Ursache der Farbenänderung. Er ist nicht geneigt die Änderung in der Farbe auf chemischem Wege durch Komplexbildung zu erklären, sondern stellt eine neue Absorptions- und Dispersionstheorie auf, mit der er die Farbenänderung auf physikalischem Wege erklärt. Nach LEY⁴ spricht aber die Farbenänderung, die er im Ultraviolett nachgewiesen hat, gegen diese Theorie, und aus den in dieser Arbeit ausgeführten Lichtabsorptionsmessungen scheint hervorzugehen, dass die Farbenänderung auf der Bildung eines Pentamminkomplexes beruhen muss.

Was für die Bildung eines Pentamminkomplexes spricht, ist kurz zusammengefasst folgendes: a) Bei konstanter Konzentration an freiem Ammoniak gilt das BEER'sche Gesetz.

¹ HANTZSCH und ROBERTSON, Ber. deutsch. chem. Ges. **41** (1908) 4332.

² F. WEIGERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **49** (1916) 1529.

³ F. WEIGERT, Ztschr. physikal. Chem. **101** (1922) 433.

⁴ H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 392.

b) Liegt die Ammoniakkonzentration zwischen ca. 0,5 und 10 Mol pro Liter, so zeigen die Absorptionsspektren, dass sich die Kupferammoniaklösungen als Mischungen zweier farbiger Bestandteile auffassen lassen. c) Nimmt man, was naheliegt, an, dass es sich um ein Gleichgewicht zwischen dem Tetramminkupriion und einem Pentamminkupriion handelt, so zeigt es sich, dass die Farbenänderung in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. d) Auch der Einfluss der Temperatur entspricht den Erwartungen, die bei einem chemischen Gleichgewicht gestellt werden können. e) Dass es sich wirklich um ein Gleichgewicht zwischen einem Tetrammin- und einem Pentamminkomplex handelt, wird weiterhin durch die Löslichkeitsverhältnisse, die Tetramminsalze (Chlorid, Rhodanid u. Nitrat) und Pentamminsalze (Chlorid) in Ammoniakwasser zeigen, bestätigt.

Die Abhandlung zerfällt in 3 Hauptabschnitte B, C und D. In Abschnitt B wird die spektroskopische Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen den Tetrammin- und Pentamminkupriionen besprochen, in Abschnitt C die Löslichkeitsversuche mit den Kupferammoniaksalzen und in Abschnitt D einige Lichtabsorptionsmessungen, aus welchen mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten die Spektren von allen Amminkupriionen vom Kupriion bis Pentamminion berechnet werden können.

B. Optische Bestimmung der Pentamminkonstante.

1. Methode.

Zu den Extinktionsmessungen wurde ein KÖNIG-MARTENS'sches Spektralphotometer benutzt. Als Lichtquelle

diente eine 1000 Watt Philips Projektionslampe. Mit Hilfe eines mit Wasser gefüllten Rundkolbens wurde das Licht auf dem Spalt der Beleuchtungseinrichtung gesammelt. Bei den Messungen im lichtschwachen Rot war der Kolben mit einer salzsauren Lösung von Methylrot gefüllt, um die Hauptmenge des blauen Lichts, das ungeschwächt durch die Kupferammoniaklösungen geht, zu entfernen. Die Wellenlängentrommel wurde mit Hilfe des Quecksilberspektrums, der Wasserstoff- und Heliumlinien der GEISSLER'schen Röhre sowie mittels Flammenspektren (Natrium- und Lithiumlinie) justiert. Schliesslich wurde noch die Grösse eines Spektralgebietes, das einem gegebenen Objektiv- und Okularspalt entsprach, bestimmt.

Bei den Extinktionsmessungen wurde die Länge der Absorptionsröhren so abgestimmt, dass die gemessenen Extinktionen soweit wie möglich zwischen 0,5 und 2 lagen. Da weiterhin eine Messung auf einer grossen Anzahl von Einstellungen des Apparates beruhte — gewöhnlich waren es 36 —, so lag die Unsicherheit einer Extinktionsbestimmung im allgemeinen um $\frac{1}{2}$ % herum.

Die Länge der Absorptionsröhren wurde sorgfältig nachgemessen, besonders die 1 mm-Röhre. Diese Röhre, die dadurch hergestellt wurde, dass man einen 1,9 cm langen Glaszylinder in eine 2 cm-Röhre einlegte, wurde mit dem Sphärometer ausgemessen. Die Schichtdicke betrug 0,948 mm, mit einer Genauigkeit von ca. 0,002 mm.

Bei Messungen in grösseren Schichtdicken bringen in den Lösungen befindliche Staubteilchen eine recht beträchtliche Fehlerquelle herein. Wenn man nur kurze Röhren von höchstens 5 cm Länge benutzt, so ist es nicht nötig besondere Vorkehrungen zu treffen, um sich absolut staubfreie Lösungen zu verschaffen.

Die Kupferammoniaklösungen wurden aus Stammlösungen von Kuprichlorid und Ammoniakwasser hergestellt. Das Kuprichlorid stammte von Kahlbaum, das Ammoniakwasser war dänische Handelsware. Die Konzentration der Kuprichloridlösungen wurde durch elektrolytische Kupferbestimmung in ammoniakalischer Lösung und durch Chlortitration nach VOLHARD bestimmt.

2. Das Hauptmaterial.

In Tabelle 1 ist das Hauptmaterial wiedergegeben. Durch das ganze sichtbare Spektrum wurde eine Reihe von Lösungen gemessen, die alle 0,2-molar an Kuprichlorid waren und deren Ammoniakkonzentration von 1,2- bis 19-molar¹ wechselte. Die Absorption ist stets durch den molaren Extinktionskoeffizienten (E_m), die Wellenlänge (λ) in $m\mu$ angegeben. Die Temperatur betrug $15^\circ \pm 1^\circ$.

Figur 1 gibt den besten Überblick über die Verhältnisse. Man sieht dass alle Absorptionskurven (E_m - λ -Kurven) bei Konzentrationen an freiem Ammoniak zwischen ca. 0,5- und 12-molar (Kurve I bis VI) durch einen Punkt laufen ($E_m = 50,4$, $\lambda = 574 m\mu$). Dies ist dahin zu deuten, dass man die Spektren als Mischungen der Absorptionsspektren nur zweier Komplexe betrachten kann.

Um Mischungen nur zweier Komplexe zu sein, müssen die Absorptionskurven die weitere Bedingung erfüllen, dass die Abstände zwischen den Kurven bei verschiedenen Wellenlängen proportional sind. Dies wurde in der Weise nachgeprüft, dass man das Material in grossem Masstab aufzeichnete und bei verschiedenen Wellenlängen den Ab-

¹ Die 19-molare gesättigte Lösung wurde mittels Ammoniak aus der Bombe hergestellt. Die Ammoniakkonzentration wurde kontrolliert, nachdem die Lösung gemessen war.

Tabelle 1.

Molarextinktionen von Kupriammoniaklösungen.

I	II	III	IV	V	VI	VII
$C_{CuCl_2} = 0,2009$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$	$C_{CuCl_2} = 0,2013$
$C_{NH_3} = 1,220$	$C_{NH_3} = 1,527$	$C_{NH_3} = 2,552$	$C_{NH_3} = 5,090$	$C_{NH_3} = 9,139$	$C_{NH_3} = 12,78$	$C_{NH_3} = 19,33$
$[NH_3] = 0,414$	$[NH_3] = 0,691$	$[NH_3] = 1,67$	$[NH_3] = 4,16$	$[NH_3] = 8,17$	$[NH_3] = 11,8$	$[NH_3] = 18,3$
693 ± 10 651 ± 5 621 ± 4 595,5 ± 4 578 ± 1 568 ± 3 555 ± 3 546	700 ± 10 676 ± 7,5 663,5 ± 5 651 ± 5 630 ± 4 612,5 ± 4 595,5 ± 4 578 ± 1 575 ± 4	693 ± 10 663,5 ± 6 630 ± 4 604 ± 4 588 ± 4 578 ± 1 561 ± 2,5 546	693 ± 10 663,5 ± 7,5 630 ± 4 612,5 ± 4 595,5 ± 4 578 ± 1 561 ± 2,5 546	59,1 65,0 69,0 67,1 61,7 52,4 42,1 32,3	693 ± 15 663,5 ± 10 640 ± 5 621 ± 4 600 ± 4 578 ± 1 561 ± 3 546	693 ± 15 663,5 ± 10 640 ± 6 621 ± 4 604 ± 4 604 ± 4 62,3 588 ± 4 578 ± 1 561 ± 2,5 546
35,75 45,1 51,4 52,5 50,8 47,6 42,9 38,8	37,2 42,0 45,1 48,4 52,5 54,8 54,5 51,3	47,2 53,2 58,8 58,8 55,1 51,5 44,25 35,65	59,1 65,0 69,0 67,1 61,7 52,4 42,1 32,3	68,7 73,4 76,1 74,7 67,1 53,0 40,9 30,0	74,4 79,0 80,8 77,9 71,2 62,3 54,6 40,55 30,0	75,9 81,75 84,65 82,7 76,0 65,2 57,4 43,1 30,7
522,5 ± 3 500 ± 3 482 ± 5 458 ± 4 436	15,25 7,79 2,70 0,940	25,8 6,52 2,22 0,727	23,4 6,37 2,72 0,457	7,67 2,29 0,317	30,6 8,07 1,66 0,303	6,68 4,03 1,83 0,582
436	442 ± 4	436	436	436	436	436
436	1,24	0,841	0,841	0,841	0,841	0,841

stand zwischen den Absorptionskurven im Verhältnis zum Abstand zwischen Kurve III und IV ausmass. Die Tabelle 2 zeigt, dass das Material wirklich innerhalb der Versuchsgenauigkeit diese Bedingung erfüllt.

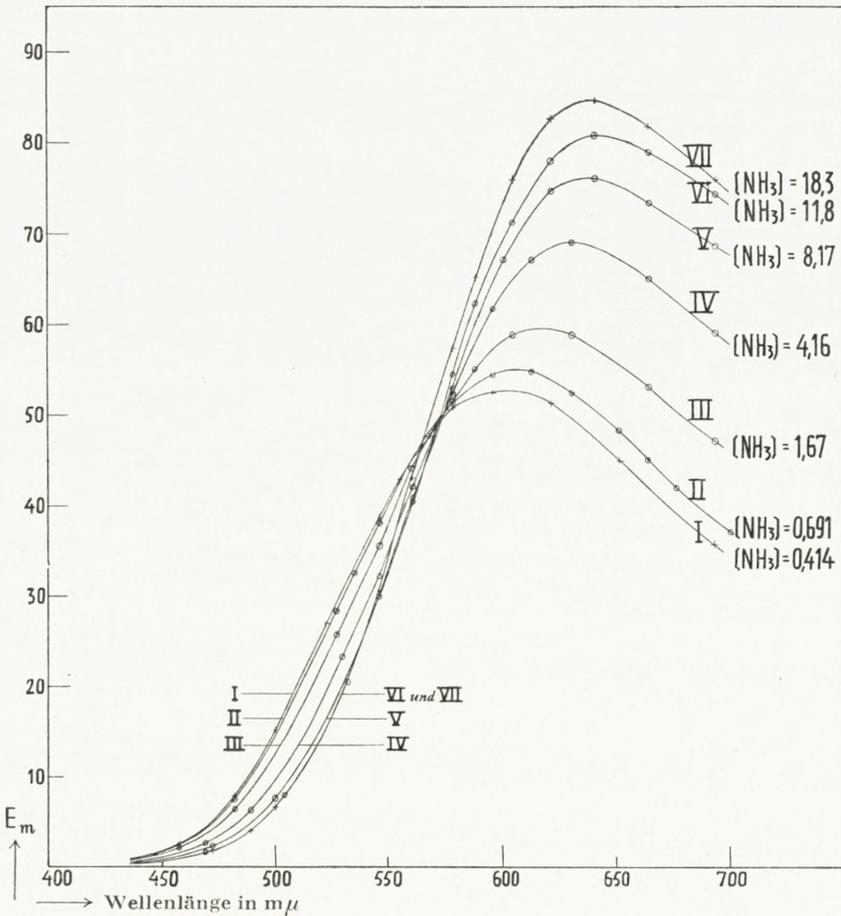


Fig. 1. Absorptionskurven von Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen.

Wenn man bedenkt, dass es sich um kleine Extinktionsdifferenzen zwischen grossen Extinktionen handelt (in der untersten Reihe von Tabelle 2 ist das Verhältnis der Extinktionen von Lösung III zu den Extinktionsdifferenzen aus-

Tabelle 2.

Die relativen Absorptionsänderungen zwischen den gemessenen Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Wellenlängen.

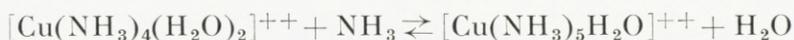
Wellenlänge in $m\mu$	690	660	640	620	600	574	546	530	480	465	Mittelwerte
Gewichte	1	3	4	2	1	—	1	2	1	1	
VII—VI	0,14	0,24	0,34	0,55	0,68	—	—0,21	0,03	0,08	0,08	(0,25)
VI—V	0,46	0,46	0,42	0,37	0,46	—	0	0,42	0,49	0,24	0,39
V—IV	0,78	0,71	0,67	0,73	0,67	—	0,68	0,71	0,66	0,61	0,69
IV—III	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
III—II	0,71	0,66	0,61	0,67	0,59	—	0,73	0,66	0,71	0,76	0,66
II—I	0,23	0,26	0,22	0,28	0,41	—	0,19	0,26	0,15	0,11	0,24
III	4,0	4,6	5,1	7,0	10,8	—	10,5	7,3	4,0	3,3	..

gerechnet), so liess sich überhaupt keine bessere Übereinstimmung als die gefundene erwarten.

Um aus dem Material eine gute Reihe von mittleren Differenzen herauszuziehen, wurden den Messungen bei den verschiedenen Wellenlängen angemessene Gewichte zugeteilt und zwar je nach der Genauigkeit, mit der wir die Differenzen bestimmt zu haben glauben. Ausser der relativen Grösse der Differenzen wurde dabei berücksichtigt, dass die Messungen nicht in allen Teilen des Spektrums gleich gut waren (am besten waren sie im orangefarbigem Licht). Unter Benutzung der angegebenen Gewichte wurde eine Reihe von Mitteldifferenzen ausgerechnet (letzte Spalte). Da Kurve VII von den übrigen Kurven abweicht und ausserhalb des Schnittpunktes der übrigen Kurven liegt, wurde die Mitteldifferenz VII—VI in Klammer gesetzt.

3. Berechnung der Pentamminkonstante.

Bei kleinen Ammoniakkonzentrationen liegt das Kupfer hauptsächlich als Tetramminkomplex vor. Nimmt man an, dass die Änderung in den Absorptionsspektren mit der Ammoniakkonzentration auf der Bildung eines Pentamminkomplexes beruht, z. B. nach der Gleichung:



so kann man prüfen, ob diese Annahme in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. Nach WERNER wäre dem Pentamminkomplex die wahrscheinliche Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{++}$ zuzuschreiben. Diese Annahme führt mit sich, dass das Kupfer auch im Tetramminkomplex die Koordinationszahl 6 hat. Dieser erhält dann die Formel $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{++}$.

Als Massenwirkungsausdruck, der dieser Konstitution des Pentamminkomplexes entspricht, erhält man:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5] = k_5 \cdot [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] [\text{NH}_3] \cdot f_{\text{NH}_3} / a_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Da der Tetrammin- und der Pentamminkomplex die gleiche Ladung besitzen und gleich gebaut sind, haben sie wahrscheinlich beinahe den gleichen Aktivitätskoeffizienten. Dagegen ist zu berücksichtigen, dass in den starken Ammoniaklösungen der Aktivitätskoeffizient des Ammoniaks grösser und die aktive Masse des Wassers geringer ist als in reinem Wasser. Zur Berechnung von f_{NH_3} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in den gemessenen Lösungen wurden PERMAN'S Tensionsmessungen¹ herangezogen. Bei der Berechnung von f_{NH_3}

¹ PERMAN, Journ. chem. Soc. 83 (1903) 1168.

in der 19-molaren Ammoniaklösung wurden die Angaben von T. K. SHERWOOD¹ benutzt.

In Tabelle 3 wurden f_{NH_3} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ für die Konzentrationen an freiem Ammoniak, die die gemessenen Lösungen enthielten, bei der Versuchstemperatur von 15° ausgerechnet. Für Konzentrationen an freiem Ammoniak, die kleiner als 1-molar sind, gilt das HENRY'sche Gesetz, und f_{NH_3} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ können mit hinreichender Genauigkeit gleich 1 gesetzt werden. Die Messungen PERMAN's, namentlich die des Wasserdampfdruckes, sind nicht besonders genau; die für $a_{\text{H}_2\text{O}}$ angegebenen Werte wurden durch graphischen Ausgleich seiner Messungen bestimmt.

In den gemessenen Kupferammoniaklösungen konnte die Konzentration an freiem Ammoniak nicht unmittelbar ausgerechnet werden, da das komplex gebundene Ammoniak (ca. 1 Mol im Liter) im Verhältnis zur totalen Ammoniakmenge nicht gering war. Erst nachdem ein vorläufiger Wert für die Pentamminkonstante ausgerechnet war, war es möglich die Konzentration an freiem Ammoniak mit hinreichender Genauigkeit auszurechnen.

Tabelle 3.

Die Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und die Aktivität des Wassers in wässrigen Ammoniaklösungen bei 15°.

Nr.	[NH ₃]	f_{NH_3}	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	[NH ₃]· f_{NH_3}	[NH ₃]· $f_{\text{NH}_3}/a_{\text{H}_2\text{O}}$
I	0,414	1	1	0,414	0,414
II	0,691	1	1	0,691	0,691
III	1,670	1,06	0,98	1,77	1,81
IV	4,155	1,29	0,91	5,36	5,89
V	8,165	1,73	0,80	14,1	17,6
VI	11,79	2,39	0,69	28,2	40,9
VII	18,33	4,57	0,47	83,7	178

¹ LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen 5. Aufl. 1. Ergänzb.d.

Zur Berechnung der Pentamminkonstante genügt es die Absorption von 3 Lösungen, die nur Tetrammin- und Pentamminkomplex enthalten, zu kennen. Bezeichnet man die Bruchteile an Kupfer, die sich in den 3 Lösungen als Pentamminkomplexe vorfinden, mit x , y und z , so sind die entsprechenden Mengen des Tetramminkomplexes $1 - x$, $1 - y$ und $1 - z$. Zur Bestimmung der 4 Unbekannten x , y , z und k_5 hat man 4 Gleichungen, nämlich ausser den 3 Massenwirkungsausdrücken eine Gleichung, die die Absorption der einen Lösung mit Hilfe der beiden anderen ausdrückt (eine Beziehung zwischen x , y , z und den Mittel-differenzen in Tabelle 2). Bei der Berechnung der Pentamminkonstante gilt es Absorptionskurven zu wählen, für welche die Annahme erlaubt ist, dass das Kupfer allein als Tetrammin- und Pentamminkomplex vorhanden ist, und die gleichzeitig so weit wie möglich voneinander liegen. Die Berechnung wurde mit den Kurven II, III und V und mit den Kurven II, IV und V durchgeführt. Nimmt man die Kurven II, III und V, und bezeichnet man den Pentamingehalt mit x , y , bzw. z , so hat man folgende Gleichungen zur Bestimmung von k_5 :

$$(1) \quad x = k_5 \cdot (1 - x) \cdot 0,691$$

$$(2) \quad y = k_5 \cdot (1 - y) \cdot 1,81$$

$$(3) \quad z = k_5 \cdot (1 - z) \cdot 17,6$$

$$(4) \quad \frac{z - y}{y - z} = \frac{1 + 0,69}{0,66}$$

Löst man (1), (2) und (3) für x , y und z auf und setzt in (4) ein, so erhält man eine Gleichung zweiten Grades zur Bestimmung von k_5 . Die positive Wurzel der Gleichung ist $k_5 = 0,325$. Benutzt man die Kurven II, IV und V, so findet man $k_5 = 0,317$. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Absorp-

tion der 4 Lösungen in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht. Im Mittel erhält man $k_5 = 0,321$. Die Berechnung der Pentamminkonstante wurde auch unter der Voraussetzung durchgeführt, dass die Änderung in der aktiven Masse des Wassers keine Rolle spielt. Dies ist z. B. der Fall, wenn die Pentamminbildung einfach nach der Gleichung



vor sich geht. Bei Verwendung der Kurven II, III und V wurde unter dieser Voraussetzung $k_5 = 0,315$ und bei Benutzung der Kurven II, IV und V $k_5 = 0,318$, Mittelwert $k_5 = 0,317$, gefunden.

4. Diskussion der Pentamminkonstante.

In Tabelle 4 wurde die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen, sowohl mit wie ohne Berücksichtigung der aktiven Masse des Wassers berechnet. Da man für die Pentam-

Tabelle 4.

Zusammensetzung der gemessenen Kupriammoniaklösungen.

Nr.	$k_5 = 0,321$ ($a_{\text{H}_2\text{O}}$ berücksichtigt)			$k_5 = 0,317$ ($a_{\text{H}_2\text{O}}$ nicht berücksichtigt)		
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ %	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5$ %
I	1,1	87,3	11,6	1,1	87,4	11,5
II	0,6	81,4	18,0	0,6	81,6	17,8
III	0,2	63,1	36,7	0,2	64,0	35,8
IV	0	34,6	65,4	0	37,1	62,9
V	0	15,0	85,0	0	18,3	81,7
VI	0	7,1	92,9	0	10,1	89,9
VII	0	1,7	98,3	0	3,6	96,4

minkonstante ungefähr denselben Wert erhält, ob man sie unter der einen oder unter der anderen Voraussetzung ausrechnet, so macht sich eine gewisse Abweichung in der Zusammensetzung der Lösungen erst bei grösseren Ammoniakkonzentrationen geltend. Auf Grund der Kenntnis der 4 ersten Komplexitätskonstanten wurde der Gehalt der Lösungen an Triamminkomplex berücksichtigt. Man sieht, dass der Triammingehalt von Lösung II und III, die bei der Berechnung der Pentamminkonstante benutzt wurden, so klein war, dass man sie mit Recht als reine Mischungen des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes betrachten konnte.

Tabelle 5 zeigt, wie die auf verschiedene Art berechneten Pentamminkonstanten den optischen Messungen entsprechen.

Tabelle 5.

Vergleich der gefundenen und der berechneten relativen Absorptionsdifferenzen.

	Gefunden	Berechnet (a_{H_2O} berücksichtigt)	Berechnet (a_{H_2O} nicht berücksichtigt)
II—I	0,24	0,22	0,23
III—II	0,66	0,652	0,665
IV—III	1	1	1
V—IV	0,69	0,683	0,695
VI—V	0,39	0,28	0,30
VII—VI	(0,25)	(0,19)	(0,24)

chen. Die Mitteldifferenzen von Tabelle 2 sind verglichen mit den Differenzen, die man aus den in Tabelle 4 ausgerechneten Molprozenten an Pentamminkomplex berechnen kann. Lösung VI befriedigt die Mischungsbedingungen noch, die berechneten Differenzen VI—V sind jedoch etwas

zu klein. Bedenkt man, dass Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz bei den grossen Ammoniakkonzentrationen, bei denen sich das Medium stark verändert, nicht undenkbar sind, so scheint die gefundene Übereinstimmung vollständig genügend. Die Differenzen VII—VI sind eingeklammert, da die Absorptionskurve VII deutlich vom Zustand einer reinen Tetrammin-Pentammin-Mischung abweicht. Die Abweichung ist vielleicht der Bildung eines Hexamminkomplexes zuzuschreiben, sie kann jedoch auch auf einer Deformation der Spektren, die durch die grosse Änderung des Mediums verursacht wird, beruhen.

Durch Tabelle 5 wird es wahrscheinlich gemacht, dass die Farbenänderung mit der Ammoniakkonzentration durch Pentamminbildung zu erklären ist. Dagegen ist es auf diesem Weg nicht möglich zu entscheiden, nach welcher der folgenden Gleichungen die Pentamminbildung vor sich geht:



HANTZSCH und ROBERTSEN¹ haben einige Lichtabsorptionsmessungen ausgeführt, die zu zeigen scheinen, dass der absorbierende Tetramminkomplex kein Aquokomplex ist. Sie finden nämlich, dass eine wässrige und eine alkoholische Kupferammoniaklösung ungefähr dieselbe Farbe besitzen. Das deutet darauf hin, dass die Pentamminbildung nach (2) vor sich geht, obwohl sich aus HANTZSCH' und ROBERTSEN'S spärlichem Material kein sicherer Schluss ziehen lässt. Auf der anderen Seite haben PFEIFFER und seine Mitarbeiter² kürzlich auf Grund der Zusammensetzung

¹ HANTZSCH und ROBERTSEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **41** (1908) 4333.

² P. PFEIFFER, FLEITMANN und INONE, Ztschr. anorg. Chem. **192** (1930) 351.

einer Reihe von Ammoniakaten und Hydraten organischer Kuprisalze hervorgehoben, dass es am wahrscheinlichsten ist, dass das Kupriion die Koordinationszahl 6 hat. Es wurde vorgezogen im folgenden den Pentammingehalt von Kupferammoniaklösungen unter der Annahme, dass die Pentamminbildung nach (1) vor sich geht, zu berechnen. Im übrigen spielt es keine grosse Rolle, ob man nach der einen oder der anderen Methode rechnet, da man für die Pentamminkonstante in beiden Fällen ungefähr denselben Wert bekommt.

Schon in der ersten Abhandlung¹ wurde die Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten (auch die der Pentamminkonstante) vom Medium und von der Temperatur erörtert. Tabelle 6 gibt die in der früheren Abhandlung angeführten konsekutiven Komplexitätskonstanten nochmals wieder.

Tabelle 6.

Die Komplexitätskonstanten der Amminkupriionen.

	In 2-molarem NH ₄ NO ₃ bei 18°	In Wasser bei 18°	In Wasser bei 25°
k ₁	20,5 · 10 ³	17,9 · 10 ³	14,5 · 10 ³
k ₂	4,67 · 10 ³	4,07 · 10 ³	3,30 · 10 ³
k ₃	1,098 · 10 ³	0,957 · 10 ³	0,78 · 10 ³
k ₄	0,201 · 10 ³	0,175 · 10 ³	0,142 · 10 ³
k ₅	0,345	0,301	0,261

Die für die Pentamminkonstante angeführten Werte sind aus dem jetzt gefundenen Wert bei 15° (k₅ = 0,321) berechnet, wobei $d \ln k_5 / dT = -0,02$ angenommen wurde. Der Temperaturkoeffizient wurde nach BOUZAT's Messungen der

¹ Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 46.

Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 10.

Wärmetönung¹ berechnet und die Umrechnung auf 2-molares Ammoniumnitrat erfolgte unter der Voraussetzung, dass nur die Änderung im Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und in der aktiven Masse des Wassers eine Rolle spielt ($a_{\text{H}_2\text{O}}/f_{\text{NH}_3} = 0,872$ in 2-molarem NH_4NO_3).

Tabelle 7.

Zusammensetzung von Kupriammoniaklösungen bei abgerundeten Konzentrationen an freiem Ammoniak.

[NH ₃]	18°	25°	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	In Wasser bei 18°		In Wasser bei 25°		In 2-mol. NH ₄ NO ₃ bei 18°	
	f_{NH_3}	f_{NH_3}		Cu(NH ₃) ₄	Cu(NH ₃) ₅	Cu(NH ₃) ₄	Cu(NH ₃) ₅	Cu(NH ₃) ₄	Cu(NH ₃) ₅
				$\frac{\text{0}}{\text{0}}$	$\frac{\text{0}}{\text{0}}$	$\frac{\text{0}}{\text{0}}$	$\frac{\text{0}}{\text{0}}$	$\frac{\text{0}}{\text{0}}$	$\frac{\text{0}}{\text{0}}$
1	1	1	1	76,6	23,0	78,9	20,6	74,0	25,6
1,5	1,04	1,04	0,99	67,7	32,1	70,8	29,1	64,6	35,2
2	1,08	1,07	0,97	59,8	40,1	63,2	36,6	56,4	43,5
3	1,16	1,14	0,94	47,3	52,7	51,2	48,7	44,0	56,0
4	1,26	1,22	0,92	37,7	62,3	41,9	58,1	34,6	65,4
5	1,35	1,31	0,89	30,4	69,6	34,1	65,9	27,7	72,3
6	1,45	1,40	0,86	24,8	75,2	28,1	71,9	22,3	77,7
8	1,68	1,61	0,81	16,6	83,4	19,3	80,7	14,9	85,1
10	1,98	1,90	0,75	11,5	88,5	13,1	86,9	9,9	90,1

Bei der Anwendung der Pentamminkonstante ist zu berücksichtigen, dass bei grösseren Ammoniakkonzentrationen f_{NH_3} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ von 1 abweichen. Zum Gebrauch im nachfolgenden sind in Tabelle 7 der Tetrammin- und der Pentammingehalt in Wasser bei 18° und bei 25° und in

¹ Nach BOUZAT berechnet sich die Wärmetönung bei der Bindung des 5. Ammoniakmoleküls zu ca. 3,5 kcal. (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 50). Diese Wärmetönung lässt sich auch aus den Messungen von R. PORTILLO (Anales Soc. Española Física Química 27 (1929) 552) bestimmen. PORTILLO bestimmt die Lösungswärme von Tetramminkuprinitrat in Ammoniakwasser verschiedener Konzentration. Aus diesen Messungen berechnet sich die Bildungswärme des Pentamminkomplexes in guter Übereinstimmung mit den Messungen von BOUZAT zu 3,2—3,5 kcal.

2-molarem NH_4NO_3 bei 18° für einige abgerundete Ammoniakkonzentrationen zwischen 1 und 10 angegeben.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass P. JOB² versucht hat die Stabilität des Tetramminkomplexes mittels einer optischen Methode zu bestimmen. JOB berechnet die Tetramminkonstante $k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot k_4$ zu ca. $2 \cdot 10^{11}$, wogegen meine Berechnung $2,11 \cdot 10^{13}$ (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°) ergibt. Dass JOB nicht einmal die richtige Größenordnung erhält, ist sicher darauf zurückzuführen, dass er von der fehlerhaften Annahme ausgeht, dass das Kupriion direkt in das Tetramminion übergeht.

5. Über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für die Amminkuprikomplexe.

Da die prozentuale Verteilung der Komplexe durch die Konzentration an freiem Ammoniak bestimmt wird, so ist zu erwarten, dass das BEER'sche Gesetz gilt, wenn man diese konstant hält. Zur Nachprüfung hiervon besitzen wir das Material in den Tabellen 8, 9 und 10 zusammen mit Tabelle 1, die die Hauptserie enthält. In Fig. 2 ist die Molarextinktion für verschiedene Wellenlängen als Funktion der Konzentration des freien Ammoniaks aufgezeichnet³. Bei 650 und 630 $m\mu$ steigt die Molarextinktion bei konstanter Ammoniakkonzentration bis zu 5 0/0, wenn die Kupferkonzentration von 0,01- bis 0,20-molar wechselt. Bei 578 und 574, wo die Absorption ziemlich unabhängig von der Ammoniakkonzentration ist, steigt die Molarextinktion um

¹ Bei der Rechnung ist vorausgesetzt, dass die prozentuale Veränderung von f_{NH_3} und $a_{\text{H}_2\text{O}}$ in Wasser und in 2-molarem Ammoniumnitrat gleich ist.

² P. JOB, Compt. rendus de l'Academie des Sciences **184** (1927) 204.

³ Das Material in Tabelle 1 wurde graphisch für die Wellenlängen 650, 630 u. 574 $m\mu$ interpoliert.

Die Molarextinktion von Kupriammoniaklösungen.

Tabelle 8.

$$C_{\text{CuCl}_2} = 0,009814. \text{ Temp. } 15-18^\circ.$$

C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	578	546
0,160	0,121	42,4	32,7
0,266	0,226	45,1	35,5
0,399	0,359	49,2	36,7
0,665	0,624	50,2	38,4
1,33	1,29	50,5	37,5
2,66	2,62	51,6	35,2
5,32	5,27	52,3	32,6
10,6	10,6	53,0	29,5

Tabelle 9.

$$C_{\text{CuCl}_2} = 0,04918. \text{ Temp. } 20-22^\circ.$$

C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	578	546
0,49	0,29	48,4	37,0
1,08	0,87	51,1	38,2
2,16	1,94	51,4	35,8
5,41	5,18	52,1	32,0
10,8	10,6	53,0	30,2

Tabelle 10.

$$C_{\text{CuCl}_2} = 0,009818. \text{ Temp. } 17-19^\circ.$$

Nr.	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	650	630	574
I	0,246	0,207	44,35	45,3	44,35
II	0,616	0,576	46,6	50,1	48,1
III	1,231	1,19	51,1	54,35	49,2
IV	2,461	2,42	57,9	59,7	48,7
V	4,94	4,90	66,2	67,5	48,9
VI	7,41	7,36	72,0	71,0	49,0
VII	10,91	10,86	77,2	77,15	50,4

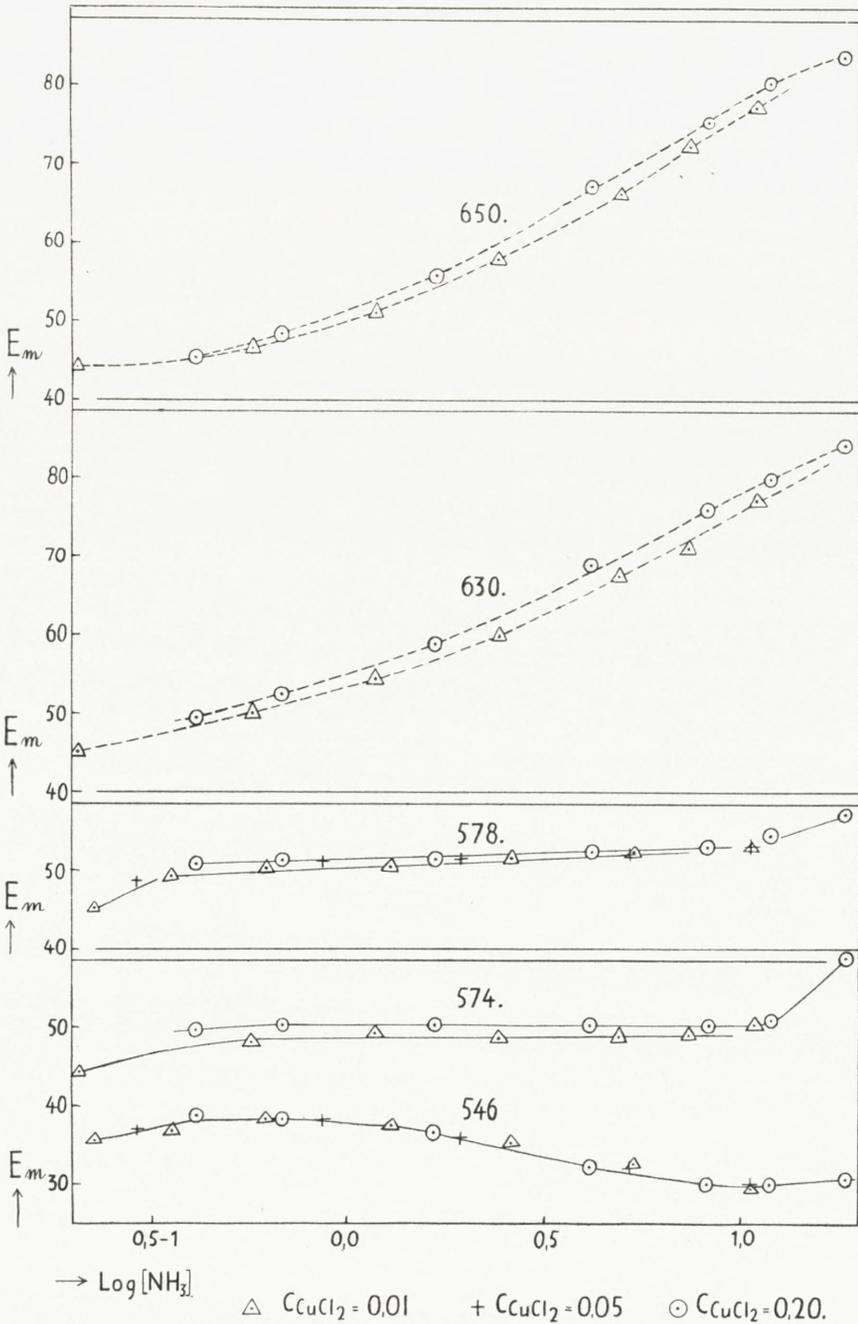


Fig. 2. Die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für die Ammin-kuprikomplexe.

ungefähr 2 ‰, während sie bei 546 mit steigender Kupferkonzentration durchgehend fällt. Diese kleinen Abweichungen vom BEER'schen Gesetz sind vielleicht einer Deformation der Spektren zuzuschreiben, ähnlich der, die HALBAN und EISENBRAND¹ beim Spektrum des Nitrations gefunden haben.

Bei der Berechnung der Pentamminkonstante aus der Hauptserie wurde die genaue Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für die einzelnen Amminkomplexe vorausgesetzt. Diese Voraussetzung wurde sicher auch erfüllt, da alle Lösungen in der Hauptserie dieselbe totale Komplex-Elektrolytkonzentration besitzen, und man annehmen muss, dass Abweichungen vom BEER'schen Gesetz hauptsächlich entstehen, wenn die Salzkonzentration wechselt. Die Richtigkeit dieser Annahme müsste sich zeigen, wenn man für die Pentamminkonstante den gleichen Wert erhält, ob man sie aus Kupferammoniaklösungen mit grosser oder mit kleiner Salzkonzentration berechnet, sofern man sie nur aus Lösungen mit der gleichen Salzkonzentration berechnet.

Die Hauptserie ist in Bezug auf Kupfer 0,20-molar, während die Kupriammoniaklösungen in der Tabelle 10 nur 0,01-molar in Bezug auf Kupfer sind. In Tabelle 11 ist untersucht, ob das Material von Tabelle 10 trotzdem mit der aus der Hauptserie berechneten Pentamminkonstante übereinstimmt.

Innerhalb des Gebietes, in dem die Lösungen als reine Mischungen des Pentammin- und Tetramminkomplexes betrachtet werden können (Lösung II—VI), wurden die relativen Differenzen, die die Absorption bei den Wellenlängen 650 und 630 zeigt, ausgerechnet. Betrachtet man die Differenzen (IV—III, 0,82 und 0,69), so mag die Abweichung von ca. 15 ‰ gross erscheinen. Bedenkt man aber, dass

¹ HALBAN und EISENBRAND, Ztschr. physikal. Chem. **132** (1928) 401.

Tabelle 11.

Gefundene und berechnete relative Extinktionsdifferenzen.

	Diff. bei 650 m μ	Diff. bei 630 m μ	Diff. Mittel C _{Cu} = 0,01-m.	Diff. ber. C _{Cu} = 0,20-m.
III—II	0,66	0,54	0,60	0,50
IV—III	0,82	0,69	0,76	0,82
V—IV	1	1	1	1
VI—V	0,70	0,45	0,57	0,52

die Differenzen nur ungefähr 10 % der gemessenen Extinktionen ausmachen und den Fehler von 4 Extinktionsbestimmungen enthalten, so sieht man, dass sich die Abweichung durch Fehler in den einzelnen Extinktionsmessungen, die weit kleiner als 1 % sind, erklären lassen.

Die Ausrechnung der Differenzen in der letzten Spalte erfolgte in der Weise, dass der Pentammingehalt der Lösungen mit Hilfe des Materials von Tabelle 7 graphisch bestimmt wurde. Wie man sieht ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Mitteldifferenzen genügend.

6. Optische Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante.

Kupferammoniaklösungen ändern mit der Temperatur ihre Farbe wenn auch nur in geringem Grad. In Tabelle 12 sind einige vereinzelte Messungen angegeben, die dies zeigen.

Infolge der geringen Grösse des Effekts ist ihre Bestimmung ziemlich unsicher. Die Messungen zeigen jedoch deutlich die Tendenz. Der Temperatureffekt ist negativ, wenn die Wellenlänge grösser als der Schnittpunkt der Absorptionskurven bei 574 m μ ist, und positiv, wenn die Wellen-

Tabelle 12.

Die Molarextinktion von Kupriammoniaklösungen bei verschiedenen Temperaturen.

1) $C_{\text{Cu}} = 0,2009$. $C_{\text{NH}_3} = 1,220$. $[\text{NH}_3] = 0,414$.

λ	$E_m(25^\circ)$	$E_m(15^\circ)$
578	50,0	50,8
546	38,15	38,8

2) $C_{\text{Cu}} = 0,2013$. $C_{\text{NH}_3} = 12,78$. $[\text{NH}_3] = 11,8$.

λ	$E_m(25^\circ)$	$E_m(15^\circ)$
640	79,7	80,8
604	70,2	71,2
561	41,1	40,55

3) $C_{\text{Cu}} = 0,009818$. $C_{\text{NH}_3} = 4,94$. $[\text{NH}_3] = 4,90$.

λ	$E_m(30^\circ)$	$E_m(18^\circ)$
650	65,0	66,2
630	65,4	67,5

länge kleiner als $574 \text{ m}\mu$ ist. Dies scheint darauf hinzuweisen, dass der optische Temperatureffekt als eine Gleichgewichtsverschiebung aufzufassen ist. Übereinstimmend mit den aus BOUZAT's Messungen der Wärmetönung berechneten Temperaturkoeffizienten findet man, dass steigende Temperaturen das Gleichgewicht zugunsten der ammoniakärmeren Komplexe verschieben.

Wenn der optische Temperatureffekt in einer Gleichgewichtsverschiebung besteht, muss er namentlich in Lösungen zum Ausdruck kommen, die ungefähr gleich viel an Pentammin- und an Tetramminkomplex enthalten und

bei Wellenlängen, wo der Unterschied zwischen der Absorption der beiden Komplexe gross ist. Es ist schwierig quantitative Vergleiche anzustellen, da der Effekt nahe bei der Messgenauigkeit liegt; eine qualitative Betrachtung zeigt aber doch, dass der Temperatureffekt, wie auch zu erwarten war, bei Lösung 3 am grössten ist.

Tabelle 13.

Berechnung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante.

λ	$\frac{E_m(18^\circ) - E_m(30^\circ)}{E_5 - E_4} \cdot 100$	Cu(NH ₃) ₅ % (18°)	Cu(NH ₃) ₅ % (30°)	$\frac{k_5(18^\circ) - k_5(30^\circ)}{(30 - 18) \cdot k_5(18^\circ)}$
650	3,0	69,0	64,5	0,015
630	6,0			

Tabelle 13 gibt den Versuch wieder, den Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante mit Hilfe der Messungen an Lösung 3 zu berechnen. In der 2. Spalte ist ein Mittelwert für den prozentualen Unterschied im Pentammingehalt bei 18° und bei 30° ausgerechnet. $E_5 - E_4$ gibt den Extinktionsunterschied zwischen den beiden reinen Komplexen an (s. Tab. 14). Die Molprozentage an Pentamminkomplex bei 18° in der 3. Spalte sind aus dem Material von Tabelle 7 graphisch interpoliert. In der letzten Spalte endlich ist der Temperaturkoeffizient mit Hilfe der Massenwirkungsrelation berechnet.

Die Übereinstimmung zwischen dem gefundenen Temperaturkoeffizienten von 1,5 % und dem thermodynamisch berechneten von etwa 2 % ist in Anbetracht der grossen Unsicherheit des optischen Wertes als gut zu bezeichnen.

Bei der Untersuchung über die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes bei konstanter Ammoniakkonzentration (Fig. 2)

wurde nicht berücksichtigt, dass die verschiedenen Serien nicht bei genau derselben Temperatur gemessen wurden. Aus obigem geht hervor, dass der Unterschied in der Absorption bei 15° und bei 18° so klein ist, dass es berechtigt war ihn zu vernachlässigen.

7. Die Absorptionskurven des Pentammin- und des Tetramminkuprikomplexes.

In Tabelle 14 wurde die Absorption des Pentammin- und Tetramminkomplexes bei einigen Wellenlängen angegeben. Die Spektren wurden aus der Hauptserie unter der Voraussetzung berechnet, dass die Lösung V 85 % und die Lösung II 18 % an Pentamminkomplex enthält (s. Tab. 4). In Fig. 3 sind die Absorptionskurven der Komplexe eingezeichnet.

Zum Vergleich mit der Pentamminkurve ist die Absorptionskurve für die 19-molare Ammoniaklösung eingezeichnet (Tab. 1, Lösung VII). Diese Lösung müsste, sofern kein Hexamminkomplex gebildet wird, 98,3 % Pentamminkomplex enthalten (s. Tab. 4), zeigt aber doch eine etwas grössere Absorption als das berechnete Pentamminspektrum. Die Abweichung ist jedoch so klein, dass es sich vielleicht nur um eine Deformation des Pentamminspektrums handelt. Auf jeden Fall sieht man, dass der Pentamminkomplex

Tabelle 14.

Die Molarextinktionen des Pentammin- und des Tetramminkomplexes.

$\lambda = m\mu$	690	660	640	620	600	574	546	530	480	465
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{++} \dots$	75,9	80,1	81,8	79,2	69,8	50,4	28,2	19,0	2,6	1,1
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++} \dots$	31,3	38,6	43,6	48,5	51,6	50,4	40,3	32,4	7,8	4,3

beinahe fertig gebildet werden kann, ehe eine eventuelle Hexamminbildung einsetzt.

Mit Hilfe der Absorptionskurven für die reinen Amminkomplexe und die Pentamminkonstante ist es möglich, das

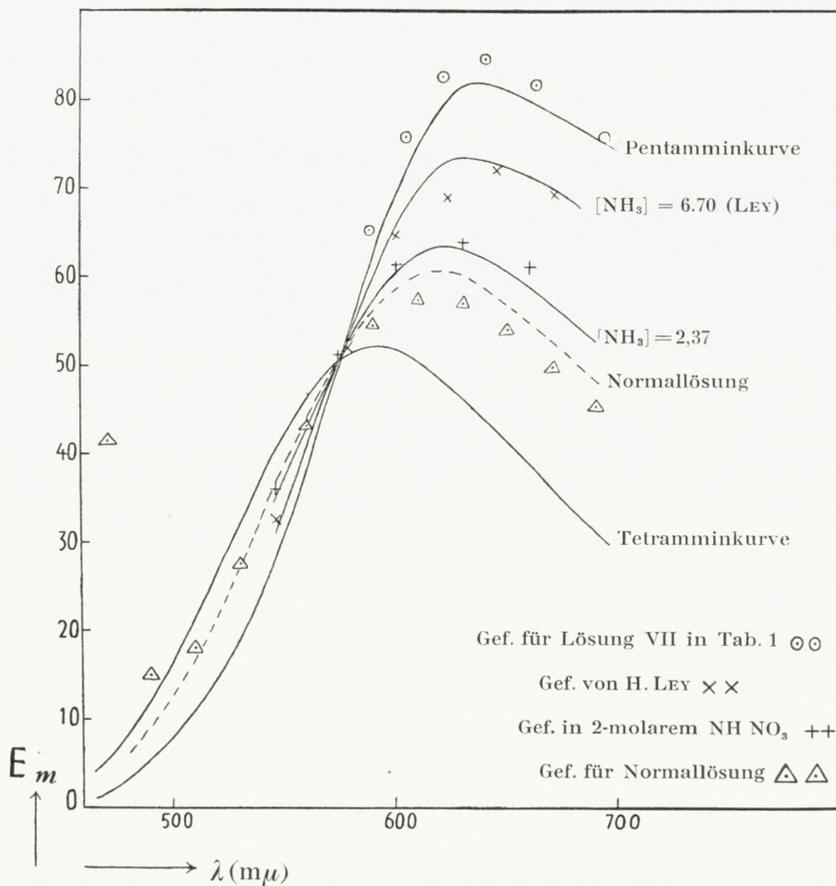


Fig. 3. Absorptionskurven der Pentammin- und Tetramminkomplexe und der Mischungen dieser Komplexe.

Spektrum einer Kupferammoniaklösung zu berechnen, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak bekannt ist. Fig. 3 zeigt uns ein paar Beispiele hierfür. Eine einzelne Absorptionskurve wurde in 2-molarem Ammoniumnitrat gemessen (s. Tab. 15). Wie man sieht liegen die experimentellen

Tabelle 15.

Die Molarextinktion von einer Kupriammoniaklösung
in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°.

$$C_{\text{CuCl}_2} = 0,01972. \quad C_{\text{NH}_3} = 2,46.$$

[NH ₃]	650	630	600	574	546
2,37	61,2	63,8	61,2	51,2	35,9

Punkte in der Nähe der berechneten Absorptionskurve. Die Übereinstimmung zeigt, dass das Ammoniumnitrat trotz seiner hohen Konzentration nur wenig deformierend auf das Spektrum der Amminkomplexe einwirkt. In Fig. 3 ist ausserdem eine von H. LEY¹ gemessene Absorptionskurve eingezeichnet. Die gemessene Lösung besass die Zusammensetzung: $C_{\text{CuSO}_4} = 0,01$, $C_{\text{NH}_3} = 6,74$. Ein einziger von LEY's Punkten fällt weit aus der berechneten Kurve heraus und muss als Versuchsfehler angesehen werden. Im übrigen sieht man, dass LEY's Werte ca. 1—2 % tiefer als die berechnete Kurve liegen. Damit stimmt überein, dass die Kurve mit Hilfe der Hauptserie (0,2-molar an Kupfer), die eine etwas grössere Absorption als eine 0,01-molare Kupferlösung zeigt (s. Fig. 2), berechnet wurde.

8. Weigert's Normallösung für photometrische Messungen.

Eine äquimolare Lösung von Kupfersulfat und Kaliumchromat in 2-molarem Ammoniakwasser wird als Vergleichsspektrum bei einer von WEIGERT² ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung von Extinktionskurven benutzt. Die Lö-

¹ H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 393.

² F. WEIGERT, Ber. deutsch. chem. Ges. **49** (1916) 1517.

sung zeichnet sich durch eine deutliche, wenngleich recht verschiedene Absorption durch das ganze sichtbare Spektrum aus.

Auf Aufforderung von Prof. WEIGERT habe ich eine solche Lösung durchgemessen. In Tabelle 16 sind WEIGERT'S¹

Tabelle 16.

Die Molekularextinktion von WEIGERT'S Normallösung.

λ	WEIGERT	Eigene Werte	λ	WEIGERT	Eigene Werte
690	43,4	45,4	590	53,7	54,5
670	48,8	49,8	578	50,1	51,1
660	51,3	52,3	560	42,6	43,2
650	53,2	54,1	546	35,4	36,1
640	54,7	55,9	530	27,1	27,5
630	55,8	56,8	510	17,5	18,1
620	56,4	57,6	490	15,3	15,1
610	56,1	57,3	470	39,2	41,5
600	55,4	56,4

und meine Werte verglichen. Die von mir gemessene Lösung besass folgende Zusammensetzung: $C_{\text{CuSO}_4} = 0,01005$, $C_{\text{K}_2\text{CrO}_4} = 0,00996$ und $C_{\text{NH}_3} = 2,00^2$. Die gefundenen Werte liegen durchgehend um ca. 2 % höher als die von WEIGERT. In Fig. 3 sind meine Werte für die Normallösung mit einer Absorptionskurve verglichen, die aus dem Pentammin- und dem Tetramminspektrum und der Konzentration an freiem Ammoniak von 1,96 berechnet ist. Da die Chromatabsorption im Verhältnis zur Absorption der Amminkomplexe bei Wellenlängen von über 530 $m\mu$ verschwindend ist, müsste in diesem Wellenlängengebiet die so berechnete

¹ S. F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 221 (1927).

² Bei Wellenlängen über 490 $m\mu$ wurde die Molekularextinktion aus der Kupferkonzentration, bei Wellenlängen unter 490 $m\mu$ aus der Chromatkonzentration berechnet.

Absorptionskurve mit der Absorptionskurve der Normallösung zusammenfallen. Die berechnete Kurve fällt mit der der Normallösung von 530 bis 578 $m\mu$ einigermaßen zusammen, liegt aber im Rot durchschnittlich 5 % höher als meine und 7 % höher als WEIGERT'S Werte für die Normallösung. Die einzige Erklärung, die möglich erscheint, ist, dass das Chromation trotz seiner geringen Konzentration auf die eine oder andere Weise das Spektrum des Amminkomplexes beeinflusst.

C. Löslichkeitsversuche mit Amminkuprisalzen.

Aus den optischen Messungen ging nicht nur die Existenz eines Pentamminkomplexes mit Wahrscheinlichkeit hervor, sondern seine Konzentration wurde auch berechnet. Im folgenden wurde der Versuch unternommen nachzuweisen, wie weit die Löslichkeit einer Reihe von Amminkuprisalzen mit dem auf diese Weise optisch bestimmten Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht übereinstimmt. Ausser eigenen Löslichkeitsversuchen mit Tetrammin- und Pentamminkuprichlorid und mit Tetramminnitrat wurden hierzu die in der Litteratur vorliegenden Löslichkeitsversuche mit Diammin- und Tetramminkuprirhodanid¹ herangezogen.

1. Die Löslichkeitskurven für Tetrammin- und Pentamminkuprichlorid bei 18°.

Unsere Kenntnisse von den Amminkuprichloriden verdanken wir in der Hauptsache BOUZAT². Nach seinen An-

¹ D. W. HORN, Amer. chem. Journ. **37** (1907) 471.

² BOUZAT, Ann. chim. phys. (7) **29** (1903) 344.

gaben stellt man das Tetramminsalz $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ in der Weise her, dass man zu einer schwach ammoniakalischen Lösung Alkohol zugibt, während man das Pentamminsalz $\text{CuCl}_2, 5\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in reichlicher Ausbeute durch Einleiten von Ammoniak in eine Kuprichlorid-ammoniaklösung bei 0° gewinnt.

Übereinstimmend mit diesen Angaben von BOUZAT wurde gefunden, dass sich die Löslichkeitskurve für das eben erwähnte Tetramminsalz schneidet mit einer Löslichkeitskurve, deren stabiler Bodenkörper das Pentamminsalz ist.

a. Löslichkeitsbestimmungen.

Mit Amminkuprichlorid gesättigte Lösungen werden direkt aus Kuprichlorid, Wasser und Ammoniak hergestellt. Durch Einleiten von Ammoniak in einen Brei von Kupferchlorid und Wasser bis alles basische Salz verschwunden war, wurde eine Stammlösung gewonnen, die einen reichlichen Niederschlag von grossen Tetramminsalzkristallen absetzt. Indem man in diese Lösung mehr oder weniger Ammoniak einleitete, wurde eine Reihe von Lösungen, die mit Amminsalz gesättigt waren, hergestellt. Diese Lösungen wurden ins Gleichgewicht gebracht, indem man sie in Reagenzgläsern mit dichtschiessenden Gummistopfen im Thermostaten bei 18° schüttelte.

Zur Analyse wurden Proben von 1—3 g in kleine Wäggläser abpipettiert. Nach der Einwage wurde mit Schwefelsäure angesäuert und im Messkolben bis zur Marke verdünnt. Der Chlorgehalt wurde in einem aliquoten Teil durch Titration nach VOLHARD, der Ammoniakgehalt durch eine KJELDAHL-Destillation bestimmt.

Die Zusammensetzung der Lösungen ist mit der Bestim-

mung ihres Ammoniak- und Chlorgehalts vollständig festgestellt, da der letztere den Gehalt an Kuprichlorid angibt, so dass man das Wasser als Differenz berechnen kann.

Da die Amminchloride an der Luft Wasser und Ammoniak abgeben, war es schwierig den Bodenkörper in den

Tabelle 17.

Löslichkeit von $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2, 5\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei verschiedener Ammoniakkonzentration bei 18° .
Mol NH_3 und Mol H_2O pro Mol CuCl_2 .

Nr.	Lösung		Niederschlag + anhaft. Lösung		Nr.	Lösung		Niederschlag + anhaft. Lösung	
	Mol NH_3	Mol H_2O	Mol NH_3	Mol H_2O		Mol NH_3	Mol H_2O	Mol NH_3	Mol H_2O
1	3,89	6,93	3,96	2,68	10	5,50	8,89
2	4,01	7,33	3,98	2,24	11	6,43	10,56
3	4,11	7,12	12	7,85	12,39
4	4,26	7,02	4,01	2,15	13	7,91	12,45
5	4,39	6,47	4,31	2,73	14	8,50	13,14
6	4,49	7,05	15	10,32	15,56	6,94	6,59
7	4,60	7,09	4,74	3,75	16	12,86	18,07
8	4,79	7,63	4,82	1,35	17	17,26	22,00	5,47	2,34
9	5,40	8,62

gesättigten Lösungen in reinem Zustand zu isolieren; dafür werden deshalb Gemische von Bodenkörper und Mutterlauge analysiert. In Tabelle 17 ist die Zusammensetzung der analysierten Lösungen und der entsprechenden feuchten Bodenkörper als Mol NH_3 und Mol H_2O pro Mol CuCl_2 angegeben.

In Fig. 4 ist das Material graphisch behandelt. In der Abbildung muss der Punkt, der die Zusammensetzung des Bodenkörpers angibt, auf der Linie liegen, die die Punkte, die den gesättigten Lösungen und den analytischen feuchten

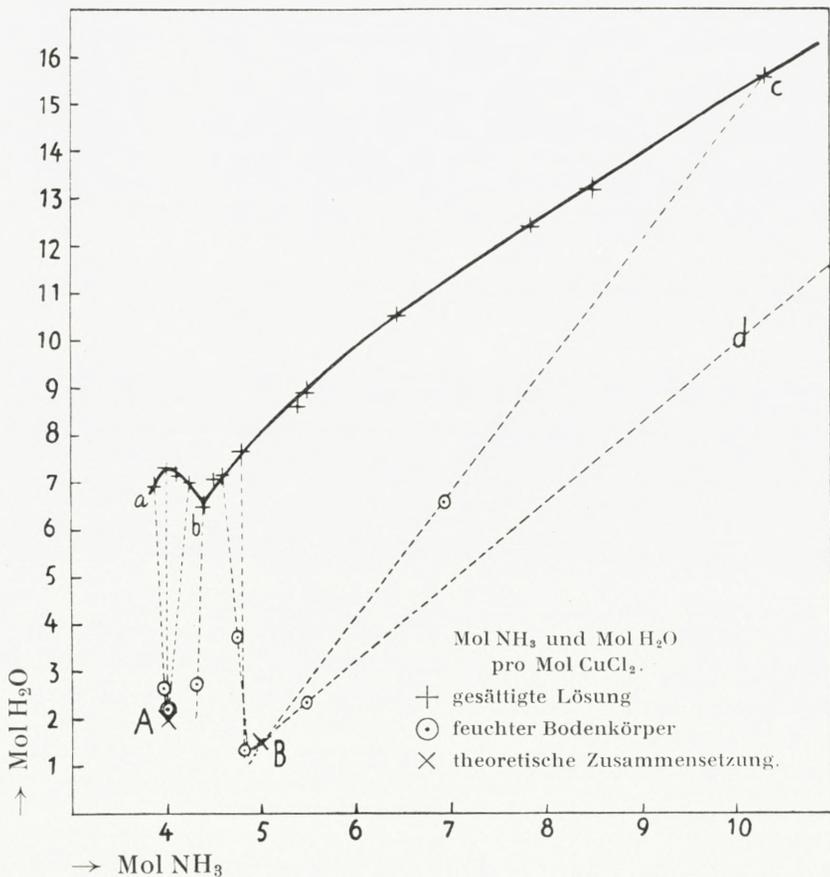


Fig. 4. Die Löslichkeitskurven für $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2, 5\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ bei 18° . Die den Lösungen 16 und 17 von Tabelle 17 entsprechenden Punkte liegen ausserhalb des Diagramms. Die Linie d ist von dem der Lösung 17 entsprechenden Punkt ausgezogen.

Bodenkörpern entsprechen, verbindet. Der Schnittpunkt, durch den alle diese Linien gehen, gibt den Bodenkörper für das betreffende Kurvenstück an¹.

In dem Diagramm findet man 2 solcher Schnittpunkte: A (bei 4NH_3 und $2\text{H}_2\text{O}$) und B (bei 5NH_3 und $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$).

¹ Diese Methode zur Bestimmung der Zusammensetzung eines Bodenkörpers wurde früher von vielen Forschern benutzt, s. z. B. MEERBURG, Zeitschr. anorg. Chem. **37** (1903) 207.

Dies ist ein direkter Beweis dafür, dass die stabilen Bodenkörper die von BOUZAT hergestellten Salze: $\text{CuCl}_2, 4\text{NH}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CuCl}_2, 5\text{NH}_3, 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ sind. Das kleine Kurvenstück (a—b) ist die Löslichkeitskurve für das Tetramminsalz und das Kurvenstück (b—c) die Löslichkeitskurve für das Pentamminsalz. Der Schnittpunkt b entspricht der Lösung 6 in Tabelle 17. Dass diese Lösung wirklich mit beiden Salzen gesättigt ist, geht daraus hervor, dass die Linie für den Bodenkörper mitten zwischen den Punkten A und B, die dem Tetrammin- und dem Pentamminsalz entsprechen, verläuft. Übrigens konnte man direkt sehen, dass der Bodenkörper aus zweierlei Kristallen bestand. Beide Arten von Amminkristallen sind blau-violett, aber die Kristalle des Pentamminsalzes sind durchgehend kleiner und regelmässiger als die des Tetramminsalzes.

Die Löslichkeitskurve des Tetramminsalzes kann man nicht weit unter 4 Mol Ammoniak pro Kupferatom verfolgen, da solche Lösungen basische, diamminhaltige Niederschläge absetzen. Bereits bei Lösung 1 scheint der Bodenkörper nicht aus reinem Tetramminsalz zu bestehen. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop bemerkt man neben den Tetramminkristallen einige ganz kleine Partikelchen, die jedoch kaum in analytisch nachweisbarer Menge vorhanden waren.

b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen.

Wie Fig. 4 zeigt, hat die Tetramminkurve ein Maximum (die Löslichkeit ein Minimum), wenn die Lösung 4 Mol Ammoniak pro Kupferatom enthält. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass der Teil des Kupfers, der in Lösung als Tetramminkomplex vorliegt, nachdem er bei dieser Zusammensetzung ein Maximum passiert hat, wieder mit der

Ammoniakkonzentration abnimmt. Diese Erscheinung weist auf die Bildung von ammoniakreicheren Komplexen in der Lösung hin. Da nun die Löslichkeit des Pentamminsalzes mit der Ammoniakkonzentration ständig fällt, so spricht dies stark zu Gunsten der Existenz eines Pentamminkomplexes, der mit steigender Ammoniakkonzentration mehr vorzuherrschen beginnt. Die Löslichkeitsverhältnisse schei-

Tabelle 18.

Berechnung der Löslichkeitsprodukte von Pentammin- und Tetramminkuprichlorid bei 18°.

Nr.	Pro 1000 g Lösung		Dichte (geschätzt)	C _{CuCl₂}	[NH ₃]	Cu(NH ₃) ₅ %	Cu(NH ₃) ₄ %	L ₅ ^c	L ₄ ^c
	Mol CuCl ₂	Mol NH ₃							
1	3,07	11,9	1,3	3,99	0,037	1	87	..	221
2	2,99	12,0	1,3	3,88	0,09	3	92	..	215
3	3,01	12,6	1,3	3,91	0,25	8	90	..	215
4	3,00	12,9	1,3	3,90	0,5	14	85	(33) ¹	202
5	3,07	13,5	1,3	3,99	0,75	20	79	51	201
6	2,96	13,3	1,3	3,84	0,9	25	75	57	(170) ¹
7	2,94	13,5	1,3	3,82	1,2	29	71	65	..
8	2,835	13,6	1,25	3,54	1,5	35	65	62	..
9	2,62	14,15	1,2	3,14	2,7	53	47	66	..
11	2,305	14,85	1,2	2,76	4,8	71	29	60	..
13	2,025	16,05	1,15	2,33	7,2	82	18	42	..
14	1,94	16,5	1,1	2,14	7,8	85	15	34	..
15	1,695	17,5	1,05	1,86	10,0	90	10	23	..

¹ Nicht Löslichkeitsprodukt, sondern Ionenprodukt in ungesättigter Lösung.

nen so qualitativ mit den optischen Messungen übereinzustimmen. Das Löslichkeitsprodukt für das Komplexsalz [Cu(NH₃)_n]Cl₂ ist:

$$L_n = f_{\text{Cu(NH}_3)_n} \cdot f_{\text{Cl}}^2 [\text{Cu(NH}_3)_n][\text{Cl}]^2 = F^3 \cdot 4 \alpha_{\text{Cu(NH}_3)_n} \cdot C_{\text{CuCl}_2}^3,$$

worin F den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Salzes, $\alpha_{\text{Cu(NH}_3)_n}$ den Bruchteil an Kupfer, der in Form des betreffen-

den Komplexes vorliegt und C_{CuCl_2} die molare Kupferkonzentration bezeichnet. In Tabelle 18 ist das Konzentrationslöslichkeitsprodukt $L_n^c = 4 a_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n} \cdot C_{\text{CuCl}_2}^3$ für das Tetrammin- und für das Pentamminsalz ausgerechnet worden.

Da die Lösungen nach Gewicht analysiert wurden, konnten die molaren Konzentrationen nicht genau ausgerechnet werden. Die benutzten Dichten in der Spalte 4 sind auf Grund der Dichte der Lösungen 2 und 4, die 1,32 bzw. 1,34 betragen, geschätzt, indem im übrigen der Kupfer- und Ammoniakgehalt berücksichtigt wurden. Die prozentuale Verteilung des Kupfers auf den Tetrammin- und den Pentamminkomplex in Spalte 7 und 8 wurde unter der Voraussetzung, dass die Lösungen keinen Chlorokomplex enthalten aus den Komplexitätskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° berechnet. Die Berechnung wurde nach der früher¹ beschriebenen Methode mit Benutzung des Materials aus Tabelle 7 durchgeführt.

Das Konzentrationslöslichkeitsprodukt des Pentamminsalzes zeigt in Anbetracht der Variation der Verteilung des Kupfers auf die Amminkomplexe einigermaßen Konstanz, wenn die Ammoniakkonzentration von 0,75- bis 5-molar variiert. Der starke Abfall im Löslichkeitsprodukt bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, der sich aus einer verhältnismässig kleinen Änderung im Aktivitätskoeffizienten (F) des Salzes erklären lässt, ist nicht merkwürdig, wenn man die grossen Änderungen der Ammoniakkonzentration und damit des Mediums in Betracht zieht. Der Abfall des Löslichkeitsproduktes deutet darauf hin, dass die Amminkuprichloride in Ammoniak weit schwerer löslich sind als in Wasser. In diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass

¹ Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 25.

das Hexamminchlorid in flüssigem Ammoniak völlig unlöslich ist¹, von Interesse.

Das Konzentrationslöslichkeitsprodukt des Tetramminsalzes zeigt mit fallender Konzentration an freiem Ammoniak ein schwaches Ansteigen, trotzdem die Salzkonzentration beinahe konstant ist. Diese Erscheinung findet möglicherweise ihre Erklärung in einem kleinen Gehalt an Triamminchlorokomplex.

Die mit den Amminkuprichloriden ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen eignen sich wohl kaum zu quantitativen Schlüssen. Aber man kann doch sagen, dass sie die Annahme stützen, dass in Kupferammoniaklösungen ein Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht existiert.

2. Diskussion der Horn'schen Löslichkeitsbestimmungen von Diammin- und Tetramminkuprirhodanid.

D. W. HORN² hat Löslichkeitsbestimmungen mit Diammin- und Tetramminkuprirhodanid bei 25° ausgeführt. In Tabelle 19, Spalte 2 und 3, sind seine Löslichkeitsdaten auf molare Konzentrationen umgerechnet angegeben. Die Lösungen 1—6 sind mit Tetramminsalz, 7—9 mit Diamminsalz gesättigt. Die Molprozentage an Diammin- und Tetramminkomplex sind mit Hilfe der Komplexitätskonstanten in Wasser bei 25° berechnet. Rein qualitativ sieht man, dass die Löslichkeit grösser wird, wenn der Gehalt der Lösung an dem betreffenden Komplex abnimmt. In der Tabelle findet man das Konzentrationslöslichkeitsprodukt $L_n^c = 4 \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_n} \cdot C_{\text{Cu}(\text{Rh})_2}^3$ für beide Salze ausgerechnet.

Das Löslichkeitsprodukt des Tetramminsalzes steigt gleichmässig mit der Ammoniakkonzentration an, ist aber

¹ HORN, Amer. chem. Journ. **39** (1908) 184.

² Amer. chem. Journ. **37** (1907) 471.

Tabelle 19.

Löslichkeitsprodukte von Diammin- und Tetramminkupprirhodanid bei 25° berechnet nach Horn's Löslichkeitsbestimmungen.

Nr.	$C_{\text{Cu(Rh)}_2}$	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$ 0/0	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ 0/0	L_2^c	L_4^c
1	0,850	12,6	8,52	..	17,5	..	0,0433
2	0,628	9,74	6,75	..	24,5	..	0,0243
3	0,442	5,79	3,78	..	44,0	..	0,0153
4	0,3625	3,70	2,12	..	62,0	..	0,0119
5	0,342	3,09	1,62	..	69,6	..	0,0111
6	0,327	2,46	1,09	..	78,0	..	0,0109
7	0,279	1,435	0,304	0,0089	..	0,0000077	..
8	0,224	1,145	0,244	0,0140	..	0,0000063	..
9	0,1355	0,460	(0,0067)	(9,0)	..	(0,00090)	..

doch, wenn die Ammoniakkonzentrationen von 1- bis 2-molar variieren, einigermassen konstant. Der grosse Anstieg des Löslichkeitsproduktes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, der einer Änderung des Mediums zuzuschreiben ist, scheint zu zeigen, dass die Amminkupprirhodanide in Ammoniak leichter löslich sind als in Wasser. In diesem Zusammenhang wäre zu bemerken, dass das Pentamminkupprirhodanid in flüssigem Ammoniak sehr leicht löslich ist¹.

Das berechnete Löslichkeitsprodukt des Diamminsalzes ist in Lösung 7 und 8 einigermassen gleich, ist aber in Lösung 9 anscheinend etwa 100 Mal so gross wie in diesen Lösungen. Dieses Verhältnis kann vielleicht dadurch erklärt werden, dass in der Lösung 9 ein Rhodanokomplex vorliegt. Es bildet sich auch mit $C_{\text{NH}_3}/C_{\text{Cu}} = 3,40$ hier kein basischer Niederschlag, was in einer Nitrat- oder Chloridlösung entsprechender Zusammensetzung augenblicklich der

¹ Amer. chem. Journ. **39** (1908) 184.

Fall sein sollte. Auch dieses kann auf einen grossen Gehalt an Rhodanokomplex deuten. Nimmt man an, dass 78 % des Kupfers in Lösung 9 in Form von Triamminrhodanokomplex vorhanden sind, so berechnet sich $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Rh}]^2$ zu 0,000007 ebenso wie in Lösung 7 und 8. Bei einem so grossen Gehalt an Rhodanokomplex in Lösung 9 ist es sicher nicht zulässig den Gehalt an Rhodanokomplex in den ammoniakreicheren Lösungen 7 und 8 ganz zu vernachlässigen. Versucht man, das Löslichkeitsprodukt für diese Lösungen unter der Voraussetzung berechnen, dass sie Rhodanokomplex, entsprechend zu 78 % Rhodanokomplex in Lösung 9 enthalten, so berechnet sich $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2] \cdot [\text{Rh}]^2$ zu ca. 0,000002.

3. Löslichkeit von Tetramminkuprinitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei verschiedener Ammoniakkonzentration.

Bereits in der vorigen Abhandlung¹ wurde erörtert, dass die Gerhardt titcurve in 2-molarem Ammoniumnitrat sich bei grösseren Ammoniakkonzentrationen in einer Löslichkeitskurve des Tetramminkuprinitrats fortsetzt. Mit diesem Salz wurden Löslichkeitsbestimmungen in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgeführt in der Hoffnung eine quantitative Bestätigung des Tetrammin-Pentammin-Gleichgewichts erhalten zu können, da die Ionenstärke der Lösungen recht konstant ist.

a. Löslichkeitsbestimmungen.

Mit Tetramminkuprinitrat gesättigte Lösungen wurden so hergestellt, dass man 2-molaren Ammoniumnitrat-

¹ Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 44.

lösungen mit verschiedener Ammoniakkonzentration¹ Kristalle dieses Salzes zufügte. Die so hergestellten Lösungen wurden in einem Thermostaten bei 17,84° ins Gleichgewicht gebracht. Proben zur Analyse wurden mit der Pipette entnommen. Der Kupfer- und Ammoniakgehalt wurden wie bei den Löslichkeitsbestimmungen mit Gerhardtit² festgestellt. Da die Ammoniakkonzentration in diesem Falle viel grösser als bei den Gerhardtitversuchen war, konnte die Ammoniaktitration mit grosser Sicherheit ausgeführt werden.

Das Tetramminkuprinitrat wurde nach der Vorschrift von HORN³ hergestellt. Es ist ein schönes, dunkelblaues Salz, das an der Luft beständig ist. In der 3. Spalte der Tabelle 20 ist eine Analyse des hergestellten Tetramminsalzes angegeben.

Tabelle 20.

Analysenwerte von Tetramminkuprinitrat.

	Ber. für Cu(NO ₃) ₂ , 4 NH ₃	Anal. des präp. Salzes	Anal. des Bodenkörp. in Lös. 4	Anal. des Bodenkörp. in Lös. 6
⁰ / ₁₀₀ Cu	24,87	24,75	24,35	24,25
⁰ / ₁₀₀ NH ₃	26,65	26,62	26,4	26,3

In Spalte 2 und 3 der Tabelle 21 sind der totale Kupfer- und Ammoniakgehalt der analysierten Lösungen angegeben. Lösung 1, die ausser mit Tetramminsalz mit Gerhardtit gesättigt ist, wurde bereits in der vorigen Abhandlung angeführt. Die bei den Lösungen 2, 3, 4 und 8 angegebenen

¹ Da der Zusatz von Tetramminsalz das Volumen der Lösung etwas verändert, wurden die Lösungen im Messkolben hergestellt, der erst dann bis zur Marke gefüllt wurde, wenn die Lösungen an Tetramminsalz beinahe gesättigt waren.

² Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 32.

³ Amer. chem. Journ. **39** (1908) 216.

Tabelle 21.

Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt von Tetramminkuprinitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3$) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei $17,84^\circ$.

Nr.	C_{Cu}	C_{NH_3}	$[\text{NH}_3]$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$ 0/0	$[\text{NO}_3]$	L_4^c
1	0,2230	0,764	0,00546	48,2	2,45	0,645
2	0,1406	0,563	0,0239	81,7	2,28	0,597
3	0,1260	0,767	0,255	90,3	2,25	0,577
4	0,1326	1,205	0,653	81,2	2,27	0,555
5	0,1622	2,940	2,22	53,3	2,32	0,467
6	0,1849	5,00	4,14	33,5	2,37	0,348
7	0,2310	11,23	10,10	9,7	2,46	0,1357
8	0,2937	15,06	13,60	4,5	2,59	0,0885

Kupferkonzentrationen, sowie die Ammoniakkonzentrationen der Lösungen 3 und 8 sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen, die jedoch höchstens 0,3—0,4 % von einander abweichen; im übrigen wurden nur Einzelbestimmungen ausgeführt. Bei den Lösungen 4 und 6 wurde der Bodenkörper analysiert. Die Analysen, die in Tabelle 20 angeführt sind, zeigen, dass der Bodenkörper bei beiden Lösungen aus Tetramminkuprinitrat besteht; die etwas zu niedrigen Kupfer- und Ammoniakgehalte sind sicher darauf zurückzuführen, dass die analysierten Präparate nicht ganz trocken waren. Da nun die Löslichkeitskurve des Amminsalzes (s. Fig. 5) ohne Knick verläuft, so kann man als feststehend annehmen, dass alle analysierten Lösungen mit Tetramminkuprinitrat gesättigt waren.

b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen.

Fig. 5 gibt die Löslichkeit des Tetramminsalzes in Abhängigkeit von der Konzentration an freiem Ammoniak wieder. Qualitativ sieht man, dass die Löslichkeit bei einer

Ammoniakkonzentration von ca. 0,1, bei der der Tetramminkomplex am meisten vorherrscht, am geringsten ist.

In Tabelle 21 sind die Konzentration an freiem Ammoniak und die Molprocente an Tetramminkomplex in den analysierten Lösungen mit Hilfe der Komplexitätskonstan-

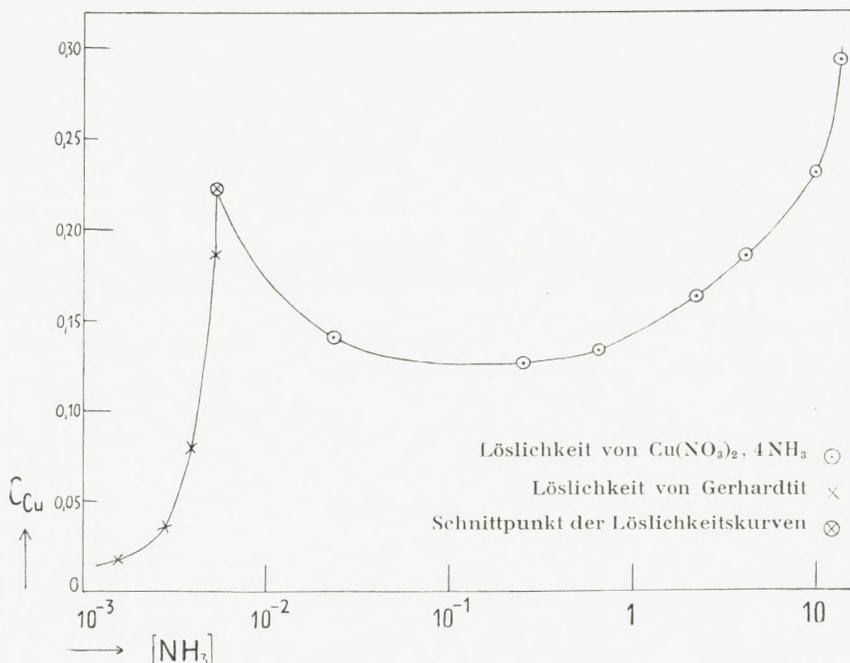


Fig. 5. Löslichkeitskurve des Tetramminkuprinitrates. Im Diagramm sind einige Punkte der Löslichkeitskurve des Gerhardtits eingezeichnet (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) Tab. 12).

ten in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgerechnet. In der letzten Spalte ist das Konzentrationslöslichkeitsprodukt $L_4^c = \alpha_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4} \cdot C_{\text{Cu}} \cdot [\text{NO}_3]_0^2$ angegeben. Für die 4 ersten Lösungen ist das Löslichkeitsprodukt einigermaßen konstant, aber dann nimmt es mit steigender Ammoniakkonzentration stark ab. Wenn die optisch bestimmte Pentamminkonstante richtig ist, so erklärt sich dieses Abfallen des Löslichkeitsproduktes ganz einfach mit einem Ansteigen des

Aktivitätskoeffizienten des Salzes. Um zu prüfen, ob das Konzentrationslöslichkeitsprodukt mit steigender Ammoniakkonzentration wirklich fallen muss, wurden einige Löslichkeitsbestimmungen mit Bariumnitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt. Das verwandte Salz muss notwendig vom Typus MeX_2 sein. Bariumnitrat wurde vor anderen Salzen gewählt, weil es ungefähr die gleiche Löslichkeit wie Tetramminkuprinitrat besitzt und nur in geringem Grad mit Ammoniak Komplexe bildet¹.

Die Löslichkeitsbestimmungen mit Bariumnitrat. Das Barium in den gesättigten Lösungen wurde durch Fällung als Sulfat bestimmt. Die entnommenen Proben wurden aufs 10—20-fache verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Die Fällung mit Schwefelsäure erfolgte in der heissen Flüssigkeit unter Rühren. Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und hierauf bis zum konstanten Gewicht geglüht. Aus Tabelle 22, in der die ausgeführten

Tabelle 22.

Löslichkeit von Bariumnitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 17,84°.

Nr.	C_{Ba}	C_{Ba}	Mittelwerte	C_{NH_3}	$[\text{NO}_3]$	$L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$ ¹
1	0,1344	0,1354	0,1350	0	2,27	0,698
2	0,1239	0,1239	0,1239	1,850	2,25	0,629
3	0,1130	0,1127	0,1129	4,485	2,23	0,563
4	0,1326	0,1321	0,1324	10,28	2,26	0,677

¹ In der gesättigten wässrigen Lösung bei 18°, die 0,340-molar an Bariumnitrat ist, ist $L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$ nur 0,158.

¹ Nach GAUS (Ztschr. anorg. Chem. **25** (1900) 254) ist die Komplexbildung bei Bariumionen nur gering, jedenfalls weit geringer als bei den übrigen Metallen der Calciumgruppe.

Löslichkeitsbestimmungen angegeben sind, geht hervor, dass die Bariumbestimmungen reproduzierbar sind. Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dass Ammoniak in der Tat eine aussalzende Wirkung auf Bariumnitrat ausübt. Bei grossen Ammoniakkonzentrationen wird sie jedoch von einer Steigerung der Löslichkeit abgelöst. Die gefundene Vergrösserung der Löslichkeit bei grossen Ammoniakkonzentrationen lässt sich nur so erklären, dass das Bariumion bis zu einem gewissen Grad mit dem Ammoniak Komplexe bildet, so dass die gefundene Aussalzung bei einem idealen Salz, bei dem keine Komplexbildung erfolgt, noch grösser gewesen wäre.

In Tabelle 23 ist das erscheinende Ansteigen des Aktivitätskoeffizienten des Tetramminnitrates mit der Ammoniakkonzentration mit der Änderung der Aktivitätskoeffizienten des Bariumnitrats und des Ammoniaks verglichen. In den ersten Spalten der Tabelle 23 sind die Nitratkonzentrationen und die Konzentration an freiem Ammoniak in den 8 Tetramminsalzlösungen angegeben. Der mittlere Aktivitäts-

Tabelle 23.

Die Aktivitätskoeffizienten von Tetramminkuprinitrat, Bariumnitrat und Ammoniak in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration.

Nr.	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NO}_3]$	F^3	$f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^3$	$f_{\text{NH}_3}^3$
1	0,00546	2,45	0,93
2	0,0239	2,28	1	1	1
3	0,255	2,25	1,03	1,02	1,01
4	0,653	2,27	1,07	1,04	1,04
5	2,22	2,32	1,28	1,14	1,30
6	4,14	2,37	1,71	1,23	2,05
7	10,10	2,46	4,40	1,05	8,15
8	13,60	2,59	6,74	..	22,5

koeffizient (F) des Tetramminnitrats wurde in Lösung 2 willkürlich gleich 1 gesetzt, wodurch sich für den Aktivitätskoeffizienten der Ausdruck $F^3 = 0,597/L_4^c$ ergibt. Die Variation des Aktivitätskoeffizienten des Bariumnitrats mit der Ammoniakkonzentration wurde aus dem Material von Tabelle 22 berechnet. Der Aktivitätskoeffizient wurde in der Lösung ohne Zusatz von Ammoniak gleich 1 gesetzt, woraus sich folgender Ausdruck ergibt: $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^3 = 0,698/L_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}^c$. Das Löslichkeitsprodukt des Bariumnitrats wurde graphisch für die Konzentration an freiem Ammoniak in den Tetramminsalzlösungen interpoliert. Die für den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks in 3. Potenz angeführten Werte wurden aus den Tensionsmessungen von PERMAN¹ bei 18° berechnet.

Tabelle 23 zeigt deutlich, dass Ammoniak in fast demselben Grad erhöhend auf F und $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ wirkt, solange es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen handelt. Es ist erlaubt die Variation in der Salzkonzentration nicht zu beachten, da diese bei kleinen Ammoniakkonzentrationen in den Bariumnitrat- und in den Kupferammoniaklösungen beinahe die gleiche ist. Den Einfluss der Salzkonzentration auf die Aktivitätskoeffizienten kann man übrigens schätzen, wenn man den Aktivitätskoeffizienten des Tetramminnitrats in den Lösungen 1 und 2, in denen man den Einfluss des Ammoniaks vernachlässigen kann, betrachtet. Dass $f_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2}$ bei grösseren Ammoniakkonzentrationen weit kleiner als F ist, ist natürlich der überhandnehmenden Komplexbildung zuzuschreiben.

Der Grund F und f_{NH_3} zu vergleichen war der naheliegende Gedanke, dass Ammoniak seinen eigenen Aktivitätskoeffizienten in gleicher Weise wie die anderen Akti-

¹ PERMAN, Journ. chem. Soc. **83** (1903) 1168

vitätskoeffizienten der Lösung verändert. Die Tatsache, dass die Variation von F und f_{NH_3} in der gleichen Größenordnung liegt, bildet eine starke Stütze für die Richtigkeit der vorgebrachten Deutung der Löslichkeitsverhältnisse des Tetramminnitrats. Kurz zusammengefasst kann man sagen, dass die angeführten Löslichkeitsversuche ausgezeichnet mit der optisch bestimmten Pentamminkonstante zu vereinbaren sind und gleichzeitig einen Beitrag zum Verständnis der Löslichkeitsverhältnisse des Salzes in Ammoniakwasser geben.

D. Die Absorptionsspektren der Amminkupriionen.

In diesem Abschnitt werden Lichtabsorptionsmessungen von einer Reihe von Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat behandelt. Aus den Messungen wurden mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten die Spektren der einzelnen Komplexe berechnet und im Zusammenhang mit der Konstitution der Amminkupriionen diskutiert.

1. Lichtabsorptionsmessungen.

Die Messungen wurden mit einem KÖNIG-MARTENS'schen Spektralphotometer genau wie im Abschnitt B, 1 beschrieben ausgeführt.

Tabelle 24 enthält das Versuchsmaterial, aus dem die Spektren der Amminkupriionen berechnet wurden. Im oberen Teil der Tabelle steht die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen. In der 2. Spalte ist die Kupferkonzentration angegeben. Die Lösungen IX—XII sind Kuprinitratlösungen, die Lösungen I—VIII dagegen Kupri-

Tabelle 24.

Lichtabsorption von Kupriammoniaklösungen in
 2-molarem Ammoniumnitrat bei ca. 18°.
 Zusammensetzung der gemessenen Lösungen.

Nr.	C _{Cu}	C _{NH₃}	[NH ₃]	α _{Cu}	α _{Cu(NH₃)}	α _{Cu(NH₃)₂}	α _{Cu(NH₃)₃}	α _{Cu(NH₃)₄}	α _{Cu(NH₃)₅}
I	0,01972	2,46	2,37	0	0	0	0	0,512	0,488
II	0,01972	0,4930	0,4119	0	0	0	0,011	0,866	0,123
III	0,01972	0,1842	0,1057	0	0	0	0,044	0,924	0,032
IV	0,01972	0,0987	0,0232	0	0	0,007	0,175	0,812	0,006
V	0,01972	0,07173	0,00513	0	0,003	0,081	0,428	0,488	0
VI	0,01972	0,05954	0,001968	0	0,026	0,242	0,525	0,207	0
VII	0,01972	0,04920	0,000908	0,005	0,097	0,415	0,410	0,073	0
VIII	0,01972	0,03571	0,000333	0,045	0,297	0,473	0,174	0,011	0
IX	0,02143	0,03429	0,0002415	0,077	0,373	0,430	0,114	0,006	0
X	0,02143	0,02272	0,0001021	0,242	0,498	0,234	0,026	0	0
XI	0,03224	0,01712	0,0000356	0,533	0,398	0,067	0,002	0	0
XII	0,04282	0	..	1	0	0	0	0	0

Gefundene und berechnete Molarextinktionen.

λ	700 ± 9	676 ± 9	650 ± 6	630 ± 4	610 ± 4	590 ± 4	578 ± 1	546	520 ± 3
I gef.	61,2	63,8	(63,5)	(58,3)	(53,3)	35,9	..
II	gef.	..	39,15	46,0	54,35	54,8	53,0	41,6	27,5
	ber.	..	39,1	45,7	53,9	54,5	52,8	41,6	27,3
III	gef.	..	35,35	41,95	46,9	51,1	53,0	52,15	42,45
	ber.	..	35,2	42,0	48,1	51,3	53,0	52,0	42,1
IV	gef.	29,8	34,35	40,45	44,6	48,5	49,2	48,2	38,0
	ber.	29,7	34,6	40,7	44,5	48,7	49,8	48,4	37,3
V	gef.	31,9	34,9	39,2	41,8	42,45	41,4	38,4	27,25
	ber.	31,6	34,9	39,1	41,5	42,6	41,4	38,7	27,9
VI	gef.	31,6	34,2	35,9	36,15	35,05	31,65	28,5	18,5
	ber.	32,2	34,2	36,0	36,6	35,0	31,7	28,3	18,0
VII	gef.	30,8	31,6	31,6	30,8	27,8	23,6	20,2	11,8
	ber.	30,5	31,5	31,5	30,4	27,4	23,2	19,9	11,7
VIII	gef.	..	25,35	23,45	21,1	17,4	(13,3)	10,95	5,75
	ber.	..	25,3	23,5	21,0	17,5	13,6	11,12	6,11
IX	gef.	..	22,68	20,46	17,70	14,35	10,94	8,70	4,66
	ber.	..	22,9	20,7	18,0	14,6	11,0	8,88	4,77
X	gef.	..	16,46	13,68	11,14	8,37	5,92	4,48	1,97
	ber.	..	16,3	13,6	11,0	8,23	5,75	4,33	2,00
XI	gef.	..	10,46	7,98	5,95	4,05	2,65	1,91	0,68
	ber.	..	10,5	7,99	5,96	4,00	2,66	1,83	0,59
XII gef.	..	5,00	3,31	2,18	1,27	(0,76)	(0,54)	(0,20)	..

chloridlösungen¹. Die Konzentration an freiem Ammoniak in der 4. Spalte und die Grösse α , die Verteilung des Kupfers auf die verschiedenen Komplexe, wurden mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten in 2-molarem Ammoniumnitrat ausgerechnet².

Es ist zu bemerken, dass die Lösungen VIII und IX in Bezug auf Gerhardtit ziemlich stark übersättigt waren³. Sie blieben jedoch während der paar Stunden, die die Messungen dauerten, völlig klar und schieden erst nach einem Tag einen Niederschlag aus.

In der 2. Hälfte von Tabelle 24 sind die gefundenen Molarextinktionen wiedergegeben⁴. Von den Extinktionen sind einige eingeklammert; diese Werte wurden nicht direkt gemessen, sondern sind interpoliert oder extrapoliert. Die gemessenen Extinktionen von Lösung I wurden schon früher in Tabelle 15 angeführt. Mit Hilfe der hier angeführten Werte wurde graphisch für die Wellenlängen 610, 590 und 578 $m\mu$ interpoliert. Bei Lösung XII, die das Spektrum des Kupriions in 2-molarem Ammoniumnitrat zeigt, wurden die eingeklammerten Werte einigermassen sicher für 2-molares Ammoniumnitrat auf Grund der entsprechenden Extinktionen von verdünnten wässrigen Kuprisalzen extrapoliert⁵.

Die Zimmertemperatur lag während der Messungen bei 18—20°.

¹ Es ist zulässig Kuprichlorid zu verwenden, da die Kupferkonzentration im Verhältnis zur Konzentration an Ammoniumnitrat ständig klein ist.

² Die Berechnung erfolgte auf graphischem Wege, mit Hilfe des in der vorhergehenden Abhandlung ausgerechneten Materials; s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 22.

³ s. loc. cit. S. 29.

⁴ Die Bedeutung der berechneten Molarextinktionen, die neben den gefundenen Werten angeführt sind, wird später erklärt.

⁵ Über die Absorption des Kupriions in Wasser und Ammoniumnitratlösungen s. übrigens Tab. 27.

In Figur 6 sind die Absorptionskurven der gemessenen Lösungen eingetragen. Das für jede Kurve angeführte N

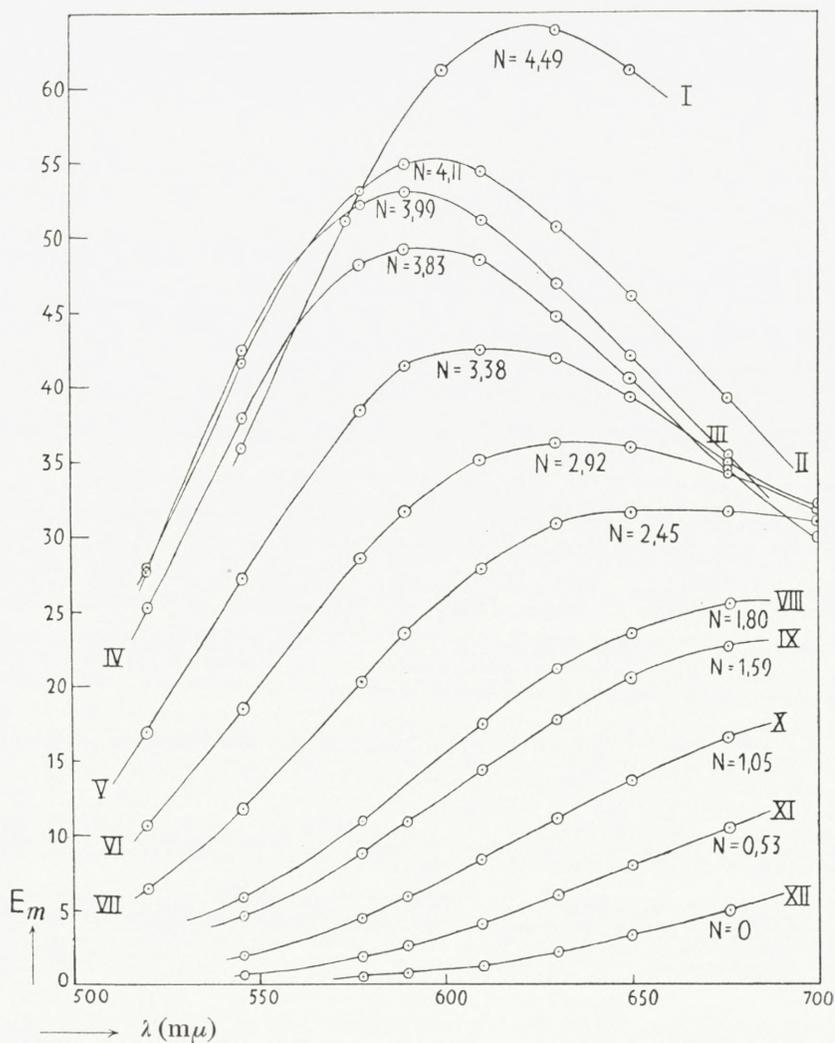


Fig. 6. Die Absorptionskurven der gemessenen Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat.

bezeichnet wie gewöhnlich die Anzahl der komplex gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kupferatom. Man sieht, wie die Absorption mit wachsendem N ständig steigt. Es ist

interessant, dass das Absorptionsmaximum vom Ultrarot mit wachsendem N ständig weiter in das sichtbare Spektrum verschoben wird bis N gleich 4 ist, um hierauf wieder dem Ultrarot zuzuwandern¹. Bereits diese Figur gibt uns eine Vorstellung von den Spektren der einzelnen Amminkomplexe.

Um die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes für Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat zu zeigen, wurde eine Lösung mit gleichem N, also der gleichen Verteilung zwischen den Komplexen wie in Lösung IX, aber nur mit einer halb so grossen Kupferkonzentration gemessen.

Tabelle 25.

Die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes in 2-molarem Ammoniumnitrat.

$C_{\text{Cu}(\text{NO}_3)_2}$ ···	0,01068	0,02143
C_{NH_3} ·····	0,01712	0,03429
N ·······	1,58	1,59
676	22,40	22,68
650	20,38	20,46
630	17,80	17,70
610	14,46	14,35

In Tabelle 25 sind die Absorptionen der beiden Lösungen bei 4 Wellenlängen miteinander verglichen. Man sieht, dass das BEER'sche Gesetz innerhalb der Versuchsgenauigkeit gilt, wie dies für ein Medium mit einer grossen und konstanten Konzentration an einem bestimmten Salz auch im voraus zu erwarten war.

¹ Vergl. H. LEY, Ztschr. anorg. Chem. **164** (1927) 391.

2. Berechnung der Absorptionskurven.

Die gemessenen Lösungen waren bekannte Gemische von Amminkomplexen. Die Aufgabe bestand darin, aus den gefundenen Absorptionskurven die Absorptionskurven der einzelnen Amminkomplexe zu berechnen.

Bei jeder der benutzten Wellenlängen kann man die Molarextinktion der gemessenen Lösungen als Summe der Molarextinktionen der einzelnen Komplexe ausdrücken. Bezeichnet man die Molarextinktionen der Komplexe vom Kupri- bis zum Pentamminkupriion mit E_0, E_1, \dots bzw. E_5 und die entsprechenden Grössen für a mit a_0, a_1, \dots bzw. a_5 , so erhält man für jede der gemessenen Lösungen:

$$a_0 \cdot E_0 + a_1 \cdot E_1 + a_2 \cdot E_2 + a_3 \cdot E_3 + a_4 \cdot E_4 + a_5 \cdot E_5 = E_m.$$

Die Unbekannten in diesen Gleichungen sind E_1, \dots, E_5 , die Molarextinktionen der Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat, während E_0 gleich der Molarextinktion der gemessenen Kupferlösung ohne Zusatz von Ammoniak (Lösung XII, Tab. 24) ist.

Betrachtet man Tabelle 24, so sieht man, dass der Pentamminkomplex nur in Lösung I stark hervortritt. Benutzt man deshalb zur Berechnung von E_1, E_2, \dots, E_4 die Lösungen II—XI, so kann man für E_5 die für die verdünnte wässrige Lösungen bekannten Werte, die in Tabelle 14¹ angegeben sind, einsetzen ohne einen grösseren Fehler zu begehen. Nachdem E_4 berechnet ist, kann man Lösung I, die ein reines Tetrammin-Pentammin-Gemisch darstellt, zur Bestimmung von E_5 in 2-molarem Ammoniumnitrat benutzen.

¹ Aus Fig. 3 geht weiter hervor, dass die Absorption des Pentamminkomplexes in Wasser und 2-molarem Ammoniumnitrat nicht sehr verschieden ist.

Die Lösungen II—XI geben bei jeder der 7 Wellenlängen von 676 bis 546 $m\mu$ 10 Gleichungen zur Bestimmung von E_1, \dots, E_4 . Die 7 Gleichungsreihen wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate aufgelöst¹. Hat man erst eine Reihe von Gleichungen gelöst, sind die übrigen verhältnismässig leicht zu lösen, da alle 7 Gleichungsreihen dieselben α -Koeffizienten haben. Da bei den Wellenlängen 700 und 520 $m\mu$ Lösungen, bei denen der Monamminkomplex vorherrschte, nicht gemessen worden sind, wurde E_1 für diese Wellenlängen extrapoliert und danach E_2, \dots, E_4 aus den vorliegenden Messungen berechnet.

Tabelle 26.
Molarextinktionen der Amminkupriionen.

λ	In 2-molarem Ammoniumnitrat					In Wasser	
	$\text{Cu}(\text{NH}_3)^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{+2}$
700	(18,0)	28,4	36,4	28,0	..	28,8	74,2
676	14,6	29,2	37,7	33,6	..	34,6	78,0
650	10,9	26,9	39,6	40,8	82,6	41,0	81,0
630	8,0	23,0	40,9	45,2	83,3	46,2	81,1
610	5,0	18,7	37,7	51,1	76,6	50,4	75,4
590	3,3	13,1	33,1	53,6	63,2	52,0	62,4
578	1,9	10,8	27,8	53,1	53,5	51,1	53,0
546	0	6,8	13,8	43,9	27,5	40,4	28,2
520	..	4,0	6,5	29,4	..	27,7	14,5

In Tabelle 26 sind die nach der beschriebenen Methode berechneten Molarextinktionen der 5 Amminkomplexe in 2-molarem Ammoniumnitrat angegeben. Fig. 7 zeigt die Absorptionskurven der Komplexe. Die +Punkte geben die berechneten Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat wieder,

¹ Für die Ausführung der sehr grossen Rechnungen bin ich Herrn stud. act. POUL JOHANSEN zu grossem Dank verpflichtet.

und man sieht, dass dieselben sauber auf glatten Kurven liegen, trotzdem $E_1, E_2, \dots E_5$ bei jeder Wellenlänge für

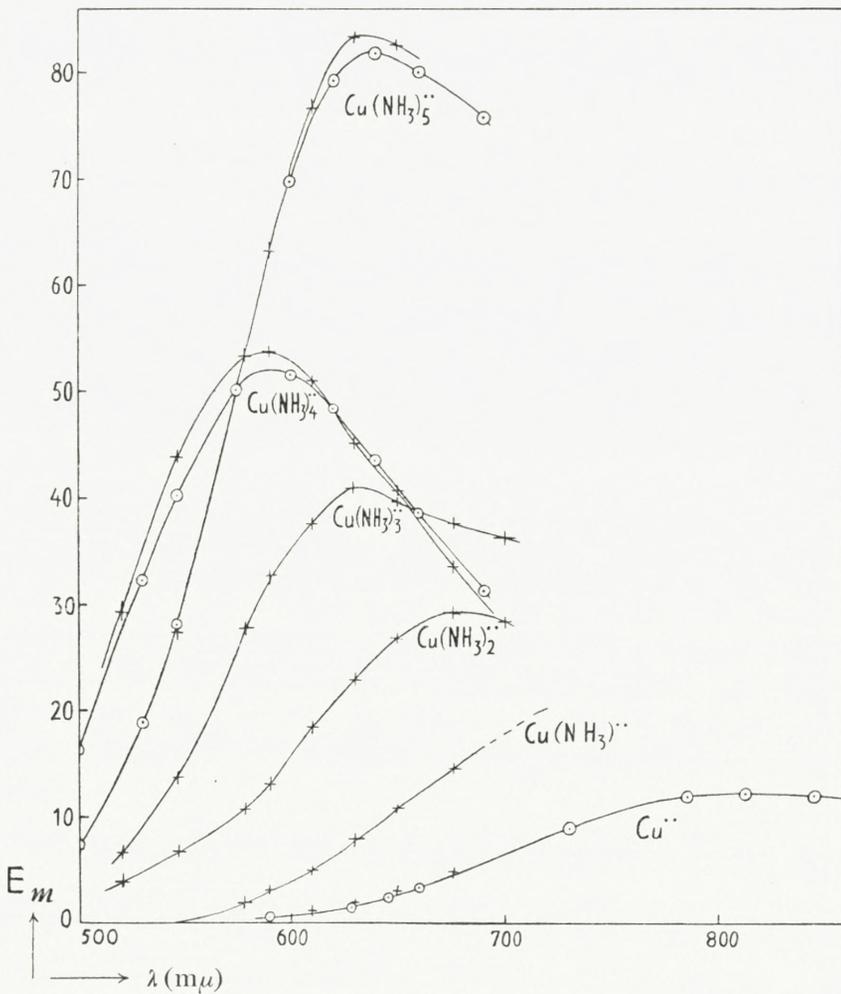


Fig. 7. Die berechneten Absorptionskurven der Amminokuprionen in Wasser und 2-molarem Ammoniumnitrat. Die + Punkte zeigen die Spektren in 2-molarem Ammoniumnitrat und die \odot Punkte die Spektren in verdünnter wässriger Lösung.

sich berechnet wurden. Da bei der Berechnung der Spektren der Amminokomplexe weit mehr Gleichungen benutzt wurden als notwendig gewesen wäre, interessiert es zu sehen,

wie gut die berechneten Molarextinktionen das experimentelle Material befriedigen. Dies geschah in der Weise, dass man rückwärts rechnete und die Absorption der 10 Lösungen II—XI, die bei der Berechnung von E_1, E_2, \dots, E_4 benutzt wurden, berechnete. Tabelle 24 enthält den Vergleich zwischen den berechneten und den gefundenen Extinktionen dieser Lösungen. Wie man sieht ist die Übereinstimmung gut. Die berechneten und die gefundenen Werte weichen im allgemeinen weniger als 1% und nur ganz ausnahmsweise mehr als 3% von einander ab. Da die Extinktionsdifferenzen von der Grösse der Extinktionen recht unabhängig sind, sind die prozentualen Abweichungen bei den kleinen Extinktionen am grössten. Man sieht, dass ungefähr gleich viele Abweichungen nach der positiven wie nach der negativen Seite vorkommen, und dies zeigt, dass das experimentelle Material gut ausgeglichen ist. Die Tatsache, dass die ausgeführten Absorptionsmessungen mit einer Genauigkeit, die innerhalb der Versuchsfehlergrenze liegt, von den für die Amminkomplexe berechneten Extinktionskoeffizienten bestätigt werden — was nicht der Fall zu sein brauchte —, ist eine indirekte Bestätigung dafür, dass wirklich die Spektren der Amminkomplexe berechnet wurden.

In den beiden letzten Spalten der Tabelle 26 ist zum Vergleich die Absorption des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes in verdünnter wässriger Lösung angeführt¹. Wie man sieht ist die Absorption der beiden Komplexe in Wasser und in 2-molarem Ammoniumnitrat einigermaßen gleich (siehe auch Fig. 7). Besonders interessant ist, dass die Extinktionskoeffizienten für den Tetramminkomplex, die in Wasser von Tetrammin-Pentammin-Gemischen und in 2-mo-

¹ Die angeführten Werte sind mit Hilfe des Materials von Tabelle 14 für die betreffenden Wellenlängen interpoliert.

larem Ammoniumnitrat von Diammin-Triammin-Tetrammin-Gemischen berechnet wurden, einigermaßen übereinstimmen. Die durchgehend etwas grössere Absorption in 2-molarem Ammoniumnitrat beruht vermutlich auf einer Deformation der Spektren, die durch die grosse Salzkonzentration verursacht wird; sie kann aber auch auf Versuchsfehlern beruhen.

Tabelle 27.

Molarextinktionen des Kupriions in Wasser, in 2-molarem und in 5-molarem Ammoniumnitrat.

	In Wasser		In 2-molarem NH ₄ NO ₃ C _{Cu(NO₃)₂} = 0,04282		In 5-molarem NH ₄ NO ₃ C _{CuCl₂} = 0,01972	
	C _{CuSO₄} = 0,6159	C _{CuCl₂} = 0,01972	gef.	korr.	gef.	korr.
	676	..	4,44	5,00	4,78	5,79
650	2,74	2,83	3,31	3,14	3,96	3,59
630	1,83	1,89	2,18	2,05	2,67	2,38
610	1,16	1,14	1,27	1,19	1,61	1,43
590	0,67	0,91	0,78
578	0,47
546	0,17

In Tabelle 27 sind einige Messungen angeführt, die die Absorption des Kupriions in Wasser, 2- und 5-molarem Ammoniumnitrat zeigen. In Wasser sind neben eigenen Messungen einer 0,01972-molaren Kuprichloridlösung¹ einige Werte einer von GRÜNBAUM² gemessenen 0,6159-molaren Kuprisulfatlösung angegeben. Diese Werte wurden, wenn man die Hg-Linien 578 und 546 m μ ausnimmt, für die entsprechenden Wellenlängen graphisch interpoliert. Bei den

¹ Diese Lösung wurde bei einer Schichtdicke von 12 cm gemessen.

² F. GRÜNBAUM, Ann. d. Physik (4) 12 (1903) 1008.

Ammoniumnitratlösungen geben die mit »gef.« bezeichneten die direkt gemessenen Werte wieder. Ausser den gefundenen Molarextinktionen in 2-molarem Ammoniumnitrat, die bereits früher in Tabelle 24 angeführt wurden, sind noch einige Messungen einer 0,01972-molaren Kuprichloridlösung in 5-molarem Ammoniumnitrat angegeben.

Aus dem in Tabelle 27 angeführten Material geht hervor, dass die Absorption des Kupriions selbst in recht starken Sulfatlösungen¹ nicht sehr verschieden von der Absorption in verdünnter wässriger Lösung ist, wogegen Ammoniumnitrat das Spektrum des Kupriions in ganz beträchtlichem Grad verändert. Die vom Ammoniumnitrat verursachte Änderung des Spektrums ist recht gesetzmässig; die prozentuale Extinktionserhöhung ist nämlich bei den verschiedenen Wellenlängen ungefähr gleich gross und der Konzentration an Ammoniumnitrat ziemlich proportional.

Es spricht einiges dafür, dass die grössere Absorption des Kupriions in Ammoniumnitratlösungen gegenüber in Wasser auf einen kleinen Gehalt an Ammincomplexen in diesen Lösungen zurückzuführen ist. Das Kupriion muss doch in einem gewissen Maasse im Stande sein Ammoniak vom Ammoniumion zu binden; ob das in diesem Zusammenhang von Bedeutung ist, darüber kann aber nur eine Berechnung Aufschluss geben. Zur Berechnung des Gehaltes von Ammincomplexen in Ammoniumkuprisalzlösungen hat man folgende Gleichungen: In Ammoniumsalzlösungen gilt $[\text{NH}_3][\text{H}^+] = [\text{NH}_4^+] \cdot k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{NH}_3}$, wobei $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{NH}_3} = 10^{-14}/10^{-4,75} = 10^{-9,25}$ ist. Bringt man zum Ausdruck, dass die Wasserstoffionenkonzentration und die totale Ammoniakkonzentra-

¹ Über die Gültigkeit des BEER'schen Gesetzes in Kuprisulfatlösungen s. R. MECKE und H. LEY, Ztschr. physik. Chem. **111** (1924) 391.

tion gleich gross sind, so erhält man weiterhin $[H'] = [NH_3] + C_{Cu} \cdot N$; da N klein ist, so ist $N = [Cu(NH_3)']/[Cu'']$, so dass man $N = k_1 \cdot [NH_3]$ setzen kann, wobei $k_1 = 20,5 \cdot 10^3$ die Komplexitätskonstante des Monamminkomplexes ist. Setzt man die bekannten Werte für $[NH_4]$ und C_{Cu} in diese Gleichungen ein, so berechnet sich der Gehalt der 2-molaren Ammoniumnitratlösung an Monamminkomplex zu 2,3 % und der der 5-molaren Ammoniumnitratlösung zu 5,4 %¹.

Mit Hilfe des auf diese Weise berechneten Gehalts an Monamminkomplex wurden die korrigierten Werte für die Absorption des Kupriions in Tabelle 27 berechnet. Für die Absorption des Monamminkomplexes wurden die aus Tabelle 26 bekannten Molarextinktionen eingesetzt. Man sieht, dass der Gehalt an Amminkomplexen in Ammoniumnitratlösungen wirklich einen nicht geringen Teil der scheinbaren Deformation des Spektrums der Kupriionen erklärt, aber dass doch noch eine gewisse Deformation bleibt, die man der Salzwirkung zuschreiben muss.

Es spielt keine grosse Rolle, dass es bei der Berechnung der Spektren der Amminkomplexe nicht berücksichtigt wurde, dass die Kuprisalzlösung in 2-molarem Ammoniumnitrat ca. 2 % Monamminkomplex enthält. Es macht höchstens einige wenige Promille bei den berechneten Molarextinktionen des Monamminkomplexes aus und ist für die übrigen Spektren bedeutungslos.

¹ Für die Richtigkeit der so berechneten Gehalte an Amminkomplex ist es natürlich eine Voraussetzung, dass das verwandte Ammoniumnitrat vollständig neutral ist. Dass diese Bedingung hinreichend erfüllt ist, geht daraus hervor, dass das HENRY'sche Gesetz für Ammoniak mit einer Genauigkeit von einigen Promille bis herunter zu einer Konzentration von 0,005 in 2-molaren Lösungen des Salzes gilt (s. Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 14).

3. Diskussion der Spektren der Amminkupriionen.

Aus den Komplexitätskonstanten der Amminkomplexe konnte man schliessen, dass die Aufnahme des 5. Ammoniakmoleküls einen ganz anderen Charakter hat, als die Aufnahme der 4 ersten¹. Fig. 7 zeigt sehr schön, dass dies auch aus den gefundenen Absorptionsspektren der Ammin-komplexe hervorgeht. So sieht man, dass sich das Absorptionsspektrum vom Kupriion² zum Tetrammin-ion regelmässig verändert, um sich hierauf bei Einführung des 5. Ammoniakmoleküls in den Komplex auf ganz andere Art zu verändern. Die Tatsache, dass jedes der 4 ersten Ammoniakmoleküle das Absorptionsmaximum ziemlich genau um $35 \cdot 10^{12}$ Frequenzen nach dem sichtbaren Spektrum zu verschiebt, während das 5. Ammoniakmolekül das Absorptionsmaximum um eine ähnliche Frequenzzahl nach der entgegengesetzten Richtung verschiebt, ist ein deutlicher Beweis dafür, dass die Konstitution des Pentamminkomplexes von der der übrigen Amminkomplexe verschieden sein muss.

Die gefundenen Absorptionsspektren der Amminkomplexe dürften gerne schmaler sein, d. h. eine selektivere Absorption als die direkt gemessenen Mischungsspektren zeigen. Um dies nachzuprüfen, wurde die Grösse $\Delta \nu = \nu_{1/2 \text{ max.}} - \nu_{\text{ max.}}$ ausgerechnet, wobei $\nu_{\text{ max.}}$ die dem Absorptionsmaximum und $\nu_{1/2 \text{ max.}}$ die der halben Maximalabsorption (auf der Seite des Bandes, die gegen Blau gewendet ist) entsprechende Frequenz

¹ Untersuch. über Kupferammoniakverb. I, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) S. 19.

² Die Absorptionskurve des Kupriions ist auf Grund der Messungen von MECKE und LEY (Zeitschr. physik. Chem. **111** (1924) 391) von Kupri-sulfatlösungen im sichtbaren und im ultraroten Spektrum gezeichnet. Die eingetragenen + Punkte sind eigene, korrigierte Werte in 2-molarem Ammoniumnitrat.

angibt. Tabelle 28 enthält die Angabe von $\Delta\nu$ für die Ammin-komplexe und für einige der direkt gemessenen Mischungsspektren (s. Fig. 6). Man sieht, dass die berechneten Amminspektren wirklich etwas schmäler als die entsprechenden Mischungsspektren sind. Nur für $N = \text{ca. } 4$ ist der Unterschied klein, was daher kommt, dass dann beinahe reine Tetramminlösungen vorliegen. Die Tatsache, dass die berechneten Spektren der Amminkomplexe eine selektivere Absorption als die gemessenen Mischungsspektren zeigen, ist eine Stütze für deren Richtigkeit.

Tabelle 28.

Die Bandbreite der berechneten Spektren im Vergleich zur Bandbreite der direkt gemessenen Mischungsspektren.

	Cu^{++}	$\Delta\nu = 70.$
$N = 2,45$	$\Delta\nu = 80$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}$ $\Delta\nu = 62$
$N = 2,92$	$\Delta\nu = 79$	} $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{++}$ $\Delta\nu = 58$
$N = 3,38$	$\Delta\nu = 73$	
$N = 3,83$	$\Delta\nu = 74$	} $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ $\Delta\nu = 70$
$N = 3,99$	$\Delta\nu = 73$	
$N = 4,11$	$\Delta\nu = 78$	
$N = 4,49$	$\Delta\nu = 90$	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{++}$ $\Delta\nu = 59$

E. Zusammenfassung.

a) WEIGERT hat früher (1916) gezeigt, dass die Farbe von Kupferammoniaklösungen von der Ammoniakkonzentration abhängig ist. Um diese mit der Ammoniakkonzentration verbundene Farbenänderung näher zu untersuchen, wurden Lichtabsorptionsmessungen mit Kuprichloridammo-

niaklösungen ausgeführt. Es wurde durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch untersucht, in welcher Weise die Absorption mit der Kupfer- und Ammoniakkonzentration variiert.

b) Aus den Messungen geht hervor, dass die Molar-Extinktion bei konstanter Konzentration an freiem Ammoniak beinahe unabhängig von der Kupferkonzentration ist: Das BEER'sche Gesetz ist also unter diesen Umständen für die Kupriammoniaklösungen annähernd gültig. Die beobachteten kleinen Abweichungen von diesem Gesetz können darauf zurückgeführt werden, dass Änderungen in der Kupferkonzentration (Elektrolytkonzentration) in einem gewissen Maasse deformierend auf das Spektrum der Amminkomplexe wirken (vgl. dazu die Deformation, die HALBAN und EISENBRAND beim Spektrum des Nitrations gefunden haben).

c) Bei Lösungen mit konstanter Kupfer- und wechselnder Ammoniakkonzentration gehen die Absorptionskurven, wenn die Konzentration an freiem Ammoniak zwischen 0,5 und 10 liegt, alle durch einen Punkt und befriedigen alle Bedingungen, die an Absorptionsspektren von Gemischen nur zweier Stoffe zu stellen sind. Bei der Ammoniakkonzentration 0,5 liegt das Kupfer beinahe ausschliesslich als Tetramminkomplex vor. Es ist deshalb naheliegend anzunehmen, dass die Absorptionsänderung mit steigender Ammoniakkonzentration auf die Bildung eines Pentamminkomplexes zurückzuführen ist. Unter dieser Annahme konnten aus den Messungen die Komplexitätskonstante des Pentamminkomplexes sowie die Spektren des Tetrammin- und des Pentamminkomplexes berechnet werden. Die Komplexitätskonstante des Pentamminkomplexes wurde bei 15° mit

$$k_5 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{NH}_3]} \cdot \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{NH}_3}} = 0,321$$

gefunden. Die so berechnete Pentamminkonstante befriedigte innerhalb der Versuchsgenauigkeit das ganze experimentelle Material.

d) Durch Messung der geringen Farbenänderung, die Kupferammoniaklösungen bei Temperaturverschiebungen zeigen, war es möglich die Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der Pentamminkonstante zu berechnen. Auf diesem Wege wurde $d \ln k_5 / dT$ zu ca. $-0,015$ bestimmt, während man aus BOUZAT's Messungen der Wärmetönung $d \ln k_5 / dT$ zu $-0,02$ berechnet. Aus letzterem Temperaturkoeffizienten berechnet sich k_5 bei 18° zu $0,301$ und bei 25° zu $0,261$.

e) Mit Tetramminkuprichlorid ($\text{CuCl}_2, 4 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$) und Pentamminkuprichlorid ($\text{CuCl}_2, 5 \text{NH}_3, 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) wurden Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt. Die Löslichkeitsverhältnisse stimmten qualitativ mit der Existenz eines Tetrammin-Pentammin-Gleichgewichts überein. Im Verhältnis zu den recht grossen Variationen der Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen zeigten die Konzentrationslöslichkeitsprodukte einigermassen Konstanz. Das Löslichkeitsprodukt $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n][\text{Cl}]^2$ bei 18° betrug für das Tetramminsalz ca. 200 und für das Pentamminsalz ca. 50 .

f) Es wurden die Löslichkeitsbestimmungen von D. W. HORN von Diammin- und Tetramminkuprirrhodanid in Ammoniakwasser bei 25° diskutiert.

g) Es wurden Löslichkeitsbestimmungen mit Tetramminkuprinitrat in Ammoniakwasser, das in Beziehung auf Ammoniumnitrat 2-molar war, bei 18° ausgeführt. Die Löslich-

keitsversuche stimmten qualitativ gut mit dem Tetrammin-Pentammin-Gleichgewicht überein, eine quantitative Übereinstimmung bestand aber nur bei kleinen Ammoniakkonzentrationen. Das Löslichkeitsprodukt des Tetramminsalzes $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{NO}_3]^2$ lag bei Konzentrationen an freiem Ammoniak von 0,005 bis 0,5 bei 0,6, es nahm aber bei höherer Ammoniakkonzentration ab und betrug in 10-molarem Ammoniakwasser nur noch 0,13. Einige Löslichkeitsversuche mit Bariumnitrat in 2-molarem Ammoniumnitrat legten klar, dass auch das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes mit steigender Ammoniakkonzentration in ähnlicher Weise fällt, und es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass es sich in beiden Fällen um eine Aussalzungswirkung des Ammoniaks handelt.

h) Es wurden die Absorptionsspektren von 11 Kupriammoniaklösungen in 2-molarem Ammoniumnitrat gemessen. In den gemessenen Lösungen variierte das Verhältnis von Ammoniak zu Kupfer von 0 bis weit über 4. Mit Hilfe der bekannten Komplexitätskonstanten wurden aus den gemessenen Mischungsspektren die Absorptionsspektren der einzelnen Amminkupriionen berechnet. Um das ganze Material auszunutzen, wurden die Messungen mittels der Methode der kleinsten Quadrate ausgeglichen. Die berechneten Absorptionsspektren zeigten eine selektivere Absorption als die direkt gemessenen Mischungsspektren. Sie befriedigten innerhalb der Versuchsgenauigkeit das gesamte experimentelle Material.

i) Aus den berechneten Absorptionsspektren geht hervor, dass die Konstitution des Pentammin-ions artverschieden von der Konstitution der übrigen Amminkupriionen ist. So wird das Absorptionsmaximum vom Kupriion zum Tetrammin-ion je Ammoniakmolekül um ca. $35 \cdot 10^{12}$ Frequenzen gegen

Blau, vom Tetrammin- zum Pentammin-ion dagegen um ca. $35 \cdot 10^{12}$ Frequenzen nach Rot verschoben.

Herrn Professor, Dr. NIELS BJERRUM möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die Erlaubnis zur Ausführung dieser Arbeit im chemischen Laboratorium der Kgl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule aussprechen.

Bemerkung bei der Korrektur. Nach der Einlieferung dieser Arbeit zur Gesellschaft ist eine Arbeit von F. ROSENBLATT (Zeitschr. anorg. Chem. **204** (1932) 351) erschienen, in welcher auch die Existenz des Pentamminkuprikomplexes nachgewiesen wird. Die von ROSENBLATT angegebene Stabilität dieses Komplexes steht in guter Übereinstimmung mit der hier gefundenen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	3
B. Optische Bestimmung der Pentamminkonstante	5
1. Methode	5
2. Das Hauptmaterial	7
3. Berechnung der Pentamminkonstante	11
4. Diskussion der Pentamminkonstante	14
5. Über die Gültigkeit des Beer'schen Gesetzes für die Ammin- kuprikomplexe	19
6. Optische Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Pent- amminkonstante	23
7. Die Absorptionskurven des Pentammin- und des Tetrammin- kuprikomplexes	26
8. Weigert's Normallösung für photometrische Messungen	28
C. Löslichkeitsversuche mit Amminkuprisalzen	30
1. Die Löslichkeitskurven für Tetrammin- und Pentamminkupri- chlorid bei 18°	30
a. Löslichkeitsbestimmungen	31
b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen	34
2. Diskussion der Horn'schen Löslichkeitsbestimmungen von Diammin- und Tetramminkuprirhodanid	37
3. Löslichkeit von Tetramminkuprinitrat in 2-molarem Ammo- niumnitrat bei verschiedener Ammoniakkonzentration	39
a. Löslichkeitsbestimmungen	39
b. Diskussion der Löslichkeitsbestimmungen	41
D. Die Absorptionsspektren der Amminkupriionen	46
1. Lichtabsorptionsmessungen	46
2. Berechnung der Absorptionskurven	51
3. Diskussion der Spektren der Amminkupriionen	58
E. Zusammenfassung	59