Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Kadmiums, Zinks und Silbers.

Von

W. BONSDORFF.

Mit 8 Figuren im Text.

Einleitung.

Während über die komplexen Ammoniaksalze schon viele Untersuchungen vorliegen, sind die freien Metallammoniakhydroxyde bis in die letzte Zeit ganz im Hintergrund geblieben, was wahrscheinlich darauf beruht, daß die meisten Metallammoniakhydroxyde nur in Lösung existieren und außerdem immer einen kleineren oder größeren Überschufs von NH_3 brauchen, wodurch die Untersuchungen sehr erschwert werden.

Es schien deshalb sehr lohnend zu sein, mit den zu Gebote stehenden physikalisch-chemischen Hilfsmitteln die Metallammoniakhydroxyde näher zu studieren. Meine Absicht war zuerst nur die komplexen Kupriammonikhydroxyde zu untersuchen, aber weil es sich zeigte, daß es mit unseren Hilfsmitteln sehr schwer war, quantitative Resultate zu bekommen, habe ich, um Vergleich-Material zu erhalten, auch die Lösungen von Nickel-, Kadmium-, Zink- und Silberhydroxyden in Ammoniak untersucht.

Als ich diese Arbeit über die genannten komplexen NH_3 -Hydroxyde im Frühling 1902 begann, war, wie gesagt, sehr wenig über sie bekannt. Von Kupferammoniaklösungen lag eine Untersuchung von DAWSON und MC CRAE² vor. Diese Forscher haben gezeigt, daß beim Auflösen von CuO in NH_3 anscheinend $\text{CuO} \cdot 2\text{NH}_3$ sich in Lösung bildet. Bei ihren Untersuchungen war der Ver-

¹ Auszug aus einer akademischen Abhandlung zur Erlangung des Doktorgrades der Universität Helsingfors.

² *Journ. Chem. Soc.* **77** (1900), 1239.

teilungssatz von NERNST zugrunde gelegt. Wird nämlich Chloroform mit NH_3 -Lösung geschüttelt, so verteilt sich das undissoziierte NH_3 in einem konstanten Verhältnis zwischen beiden Lösungsmitteln. Wenn nun durch Komplexbildung ein Teil von dem NH_3 gebunden wird, ändert sich die Verteilung, und die Größe dieser Änderung gibt den Grad der Komplexbildung.

Auch liegen zwei kurze Abhandlungen von BOUZAT¹ vor, in welchen er die Neutralisationswärme des Kupferoxydammoniaks mit einigen Säuren untersucht und bemerkt, daß die entwickelten Wärmemengen einen konstanten Überschufs gegen die Neutralisationswärme sowohl von Kupferhydroxyd — Säure, wie von NH_3 — Säure zeigen. Der Verfasser hat auch die Verbindungswärme von Kupferoxydammoniak untersucht und als Mittel gefunden: CuO gefällt + 28NH_3 gel. (14 l) = $\text{CuO} \cdot 28\text{NH}_3$ gel. + 4.2 Cal. BOUZAT zieht aus den Versuchen den Schlufs, daß Kupferoxydammoniak eine starke komplexe Base ist. Doch ist diese Schlufsfolgerung auf Grund der Verbindungswärme eine sehr zweifelhafte.

Über Nickel- und Kadmiumhydroxyd ist aus der älteren Literatur² nur zu entnehmen, daß sie unter Bildung von komplexen NH_3 -Hydroxyden sich in NH_3 lösen. Von $\text{Zn}(\text{OH})_2$ glaubte man früher, daß es beim Lösen in NH_3 ein Zinkat bildet. Obwohl diese ältere Ansicht, seitdem HANTZSCH³ gezeigt hatte, daß $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kaum imstande ist auch mit starken Basen wie NaOH ein Zinkat zu bilden, bei den physikalischen Chemikern sicherlich nicht viel Anklang fand, waren doch keine direkten Versuche vorhanden, welche das wirkliche Verhalten solcher Lösungen aufklären konnten.

Von Silberoxyd hat man schon lange gewußt, daß es mit NH_3 eine feste Verbindung, das sogenannte Knallsilber, bildet. Doch waren über die Lösungen von Ag_2O in NH_3 bei Beginn meiner Arbeit keine direkten Messungen vorhanden. Meine Absicht war auch die Silberammoniakhydroxyde außer durch Leitfähigkeits- auch mittelst Potential- und Löslichkeitsmessungen zu studieren. Doch sind unterdessen schon zwei Arbeiten eine von WHITNEY und MELCHER⁴ und die andere von EULER⁵ erschienen, in welchen gezeigt wird, daß die komplexen Kationen hier ähnlich wie bei Silber-

¹ *Compt. rend.* **134**, 1216. 1310.

² Vergl. DAMMER, Handbuch der Chemie.

³ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 298.

⁴ *Journ. Am. Chem. Soc.* **25** (1903), 69; *Chem. Centrbl.* **1903** I, 620.

⁵ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1854.

ammoniaksalzen konstituiert sind, also daß jedes Atom Silber zwei Molekeln NH_3 bindet.

Während der zwei Jahre, welche seit Beginn dieser Arbeit verflossen, sind jedoch auch einige andere Arbeiten über die komplexen Metallammoniakhydroxyde in der Literatur erschienen. Die hierüber vorliegenden Untersuchungen sollen später zur Besprechung kommen.

1. Darstellung der Lösungen.

Kupferhydroxyd $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Wie in der Literatur angegeben ist, kann man diesen Körper auf sehr verschiedenem Wege darstellen. Je nach der Darstellungsweise bekommt man entweder kolloidales oder kristallinisches Kupferhydroxyd.¹

Das kolloidale Kupferhydroxyd oder Hydrogel enthält in frischem Zustande eine große Menge Wasser, nicht chemisch gebunden, sondern als Absorptions- und Imbibitionswasser.² Es ist sehr schwer dasselbe rein zu erhalten, weil es wie alle kolloidalen Substanzen ein großes Absorptionsvermögen besitzt und infolge dessen immer hartnäckig Alkali zurückhält und leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiert. Außerdem muß man sehr vorsichtig sein, daß es bei vielem Waschen sich nicht in Oxyd verwandelt. Das blaue kolloidale Kupferhydroxyd erleidet nämlich auch unter Wasser sehr leicht Veränderungen, verliert allmählich sein Wasser, bis zuletzt ein braunes Oxyd, welches nach SCHIAFFNER und ROSE³ der Formel $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht, resultiert.

Die kristallinen und amorphen Kupferhydroxyde, welche sich von den Hydrogelen dadurch unterscheiden, daß sie ein chemisches Hydrat von der Formel $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ darstellen, sind verhältnismäßig beständig. Man kann sie, wie mehrere Forscher gezeigt haben, frei von Alkali und Kohlensäure ohne Schwierigkeit erhalten.

Das Kupferhydroxyd zu unserem Zwecke wurde aus einer lauwarmen, verdünnten Kupferammoniumsulfat- oder -nitratlösung⁴ durch Füllen mit einer ungefähr äquivalenten Menge reiner, verdünnter Natriumhydratlösung unter Kohlensäure-Abschluß erhalten.

¹ *Ann. Chem. u. Pharm.* **51** (1844), 179; *Arch. Pharm.* [2] **89**, 35; *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 195; *Compt. rend.* **34** (1852), 573; **53** (1861), 209; *Arch. Pharm.* **89** (1857), 35.

² *Z. anorg. Chem.* **5** (1894), 466.

³ *Journ. soc. chim.* **37** (1882), 197.

⁴ Alle Präparate sind von KAHLBAUM bezogen.

Das zur Anwendung kommende Natriumhydroxyd war aus mit Natrium dargestelltem, festem Natriumhydroxyd bereitet. Weil auch in diesem Präparate Karbonat enthalten ist, wurde davon erst eine gesättigte Lösung bereitet, die klare von Karbonat freie Schicht abgezogen und mit kohlensäurefreiem Wasser verdünnt. In der so bereiteten Natriumhydroxydlösung waren nur Spuren von Karbonat nachweisbar.

Aus einer Kupferammoniumsulfat-Lösung scheidet sich ein schöner, blauer, flockiger Niederschlag ab, welcher mit der Zeit immer körniger wird. Aus Kupferammoniumnitrat-Lösung bekommt man einen kristallinischen Niederschlag. Kupferhydroxyd, das auf eine dieser beiden Arten erhalten ist, ist leicht zu waschen. Zu diesem Zwecke wurde der Niederschlag in geschlossenen Flaschen mit lauwarmem kohlensäurefreiem Wasser so lange dekantiert, bis das Waschwasser eine neutrale Reaktion gab. Wenn dann die Leitfähigkeit des Waschwassers zu einem konstanten Minimalwert gesunken war, wurde die Substanz als rein angesehen.

Das auf diese Weise erhaltene Kupferhydroxyd wurde dann in vorher durch Destillation über Kalk gereinigtem Ammoniak von einem bekannten Titer gelöst, und zwar in feuchtem Zustande, weil bekanntlich die meisten Metallhydroxyde, wenn sie getrocknet werden, sich weniger lösen.

Obwohl es sich zeigte, daß in einer solchen Lösung weder Kohlensäure noch Schwefel- resp. Salpetersäure nachzuweisen war, wurde zur Kontrolle noch reines Kupferoxyd in Ammoniak gelöst und die Leitfähigkeit einer solchen Lösung mit der Leitfähigkeit einer entsprechenden aus Kupferhydroxyd und Ammoniak bereiteten Lösung verglichen. Wie später gezeigt wird, geben die beiden Lösungen dieselben Werte, was wohl zeigt, daß sie als identisch zu betrachten sind.

Wenn das feuchte Kupferhydroxyd in Ammoniak von verschiedenen Konzentrationen gelöst wurde, zeigte sich bald, daß in einer solchen Lösung die NH_3 -Konzentration erheblich größer als die Kupferkonzentration war. Für die Messungen war es jedoch wichtig, auch Lösungen zu bekommen, welche in bezug auf Kupfer so konzentriert wie möglich waren.

Um das überschüssige Ammoniak von einer solchen Lösung zu entfernen, wurden verschiedene Methoden geprüft. Erstens wurde durch die Lösung reiner Wasserstoff durchgeleitet und das entweichende NH_3 in Schwefelsäure gesammelt. Aber es zeigte sich

doch, daß es sehr zeitraubend war, auf diese Weise das überschüssige NH_3 wegzutreiben. Nicht bessere Resultate bekam man, wenn kohlenstofffreie Luft durch die Lösung geleitet wurde. Auch habe ich versucht die ammoniakalische Lösung mit Chloroform auszuschütteln. Der Verteilungskoeffizient des NH_3 zwischen Chloroform und Wasser ist jedoch zu klein, um diese Methode mit Vorteil anwenden zu können.

Die dritte Methode, das Behandeln der Lösungen in Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure, erwies sich als die zweckmäßigste. Die Kupferammoniaklösungen wurden in einen großen Exsikkator gebracht und der Exsikkator zum Vakuum abgesaugt. Die Wirkung ist sehr intensiv. Von einer Lösung, in welcher die ursprüngliche NH_3 -Konzentration 12 normal war, sind schon nach ungefähr 24 Stunden die ersten Spuren von $\text{Cu}(\text{OH})_2$, welches eine kristallinische Struktur zeigt, abgeschieden. Die Ammoniakkonzentration ist dann ungefähr auf ein Drittel der ursprünglichen Konzentration gefallen.

Die NH_3 -Konzentration einer solchen Lösung ist direkt durch Titration mit Schwefelsäure, Nitrophenol als Indikator, zu bestimmen. Nur ist zu bemerken, daß die Lösung erst zu verdünnen ist, um den Farbumschlag besser konstatieren zu können. Zur Kontrolle wurden die Lösungen auch mit Aluminiumspänen geschüttelt, wobei metallisches Kupfer ausfällt, und die farblos gewordene Lösung titriert. Auf beide Weisen bekam man übereinstimmende Werte.

Die Kupferkonzentrationsbestimmung der Lösungen wurde elektrolytisch nach den Angaben von Luckow¹ ausgeführt. In die Lösung wurde Schwefelsäure bis zur neutralen Reaktion zugesetzt und bei einem Überschufs von Salpetersäure gewöhnlich über Nacht mit einer Stromstärke von 0.3 Amp. elektrolysiert. Das Kupfer scheidet sich sehr schön auf der netzförmigen Platinkatode aus. Immer wurden von einer Lösung zwei Analysen, welche auf Zehntel mmg miteinander übereinstimmten, gemacht.

Nickelhydroxyd $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Nickelhydroxyd wurde erst als voluminöser, apfelgrüner Niederschlag aus einer verdünnten Nickelsulfatlösung durch Fällen mit reiner Natronlauge gewonnen. Es zeigte sich jedoch bald, daß es unmöglich war, einen sulfatfreien Niederschlag so zu bekommen. Ganz reines Nickelhydroxyd kann man erhalten, wenn zu einer

¹ *Zeitschr. analyt. Chem.* 19 (1880), 1.

verdünnten Nickelnitratlösung¹ ein kleiner Überschufs von Natronlauge zugesetzt wird. Um den Niederschlag schneller waschen zu können, geschah das Fälln in lauwarmer Lösung, wobei der entstandene Niederschlag nicht so voluminös ist, wie der in der Kälte erhaltene. Der Niederschlag wurde erst mit reinem, dann mit NH_3 -haltigem und zuletzt mit warmem, kohlensäurefreiem Wasser in zugeschlossenen Flaschen dekantiert. Wenn das Waschwasser dann eine konstante Minimalleitfähigkeit erhalten hatte, wurde der Niederschlag in ähnlicher Weise wie Kupferhydroxyd in NH_3 gelöst. Die Lösung gab keine Reaktion weder auf Salpeter- noch auf Kohlensäure.

Noch schneller konnte ich ein ganz reines Nickelhydroxyd aus lauwarmer Nickelammoniumnitrat-Lösung mittels Natronlauge bekommen.

Die in bezug auf Nickel konzentriertesten Lösungen wurden auch hier durch Evakuieren einer NH_3 -reicheren Nickelhydroxyd-Lösung über Schwefelsäure gewonnen.

In den den Lösungen, in denen die NH_3 -Konzentration unbekannt war, wurde direkt auf NH_3 mit Nitrophenol als Indikator titriert.

Die Nickelkonzentration wurde elektrolytisch in einer ammoniakalischen, Ammoniumsulfat enthaltenden Lösung, gewöhnlich über Nacht bei einer Stromstärke von 0.5 bis 1 Amp. nach den Angaben von NEUMANN² bestimmt. Die elektrolytische Nickelbestimmung gab sehr genaue Werte.

Kadmiumhydroxyd $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Kadmiumhydroxyd wurde aus einer verdünnten, lauwarmen Kadmiumnitrat-Lösung mit einer berechneten Menge reiner Natronlauge ausgefällt.³ Der Niederschlag wurde in ähnlicher Weise wie beim Kupfer unter Kohlensäure-Abschluss so lange dekantiert bis weder der Niederschlag noch das Waschwasser eine Nitratreaktion mehr gab. Wenn das Waschwasser eine konstante Minimaleitfähigkeit zeigte, wurde das Hydroxyd, wie früher in feuchtem Zustande, in Ammoniak gelöst. In den so erhaltenen NH_3 -haltigen Lösungen konnte keine Kohlensäure nachgewiesen werden.

¹ Vergl. TEICHMANN, *Ann. Chem. u. Pharm.* 156 (1870), 17.

² Die Elektrolyse der Metalle; vergl. *Zeitschr. analyt. Chem.* 3 (1864), 334; 19 (1880), 320.

³ Vergl. *Ann. Chem. u. Pharm.* 51 (1844), 168.

Die in bezug auf Kadmium konzentriertesten Lösungen wurden wieder durch Evakuieren der NH_3 -reicheren Lösungen über konzentrierte Schwefelsäure erhalten.

Das Kadmium wurde als Oxyd bestimmt. Eine abpipetirte Menge der Flüssigkeit wurde zum Trocknen eingedampft, nach Ansäuern mit Salpetersäure geglüht und als Oxyd gewogen. Die Analysen stimmten sehr gut miteinander überein. Auch versuchte ich Kadmium elektrolytisch zu bestimmen, aber es gelang mir nicht auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu bekommen.

Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Das Zinkhydroxyd wurde für unsere Zwecke erst in ähnlicher Weise wie bei HANTZSCH¹ aus verdünnter Zinksulfatlösung mit reiner Natronlauge in der Kälte gefällt. Es scheidet sich ein amorpher, ziemlich schwer waschbarer Niederschlag ab, welcher unter Kohlensäure-Abschluss mit kohlensäurefreiem Wasser, wie bei den anderen Hydroxyden, dekantiert wurde, bis das Waschwasser keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gab und bis die Leitfähigkeit des Waschwassers zu einem Minimum gesunken war.

Zur Kontrolle wurde Zinkhydroxyd auch aus einer verdünnten Sulfatlösung durch Fällen mit Baryt bereitet. Zu einer bekannten einige Tropfen Phenolphthalein enthaltenden Zinksulfatlösung wurde solange verdünnter Baryt zugesetzt, bis die erste Rosafärbung zu bemerken war. Weil die Operation in der Wärme vorgenommen wurde, setzte sich der Niederschlag, welcher außer $\text{Zn}(\text{OH})_2$ auch BaSO_4 enthielt, ziemlich leicht zu Boden. Die Fällung wurde noch mit warmem, kohlensäurefreiem Wasser in zugeschlossenen Flaschen dekantiert, bis das Waschwasser eine konstante Leitfähigkeit gab.

Die auf beide Weisen dargestellten Zinkhydroxyde wurden in feuchtem Zustande in ähnlicher Weise wie die anderen Hydroxyde in NH_3 gelöst.

Der Zinkgehalt der Lösungen wurde als ZnO bestimmt. Eine gewisse Menge wurde abpipetiert, zum Trocknen eingedampft und nach Ansäuern mit Salpetersäure geglüht. Immer wurden zwei Analysen gemacht, welche sehr gut miteinander übereinstimmten.

Wie auch HANTZSCH¹ und KURILOFF² gezeigt haben, dürfte es

¹ *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 298.

² *Chem. Centrbl.* **1901** II, 1222.

ziemlich schwer sein, von Sulfat ganz reines Zinkhydroxyd darzustellen. HANTZSCH und KURILOFF geben an, daß, wenn das Hydroxyd durch eine berechnete Menge Alkali aus Zinksulfatlösung gewonnen wird, der Niederschlag auch nach völligem Auswaschen bis zum Ausbleiben der Barytprobe im Filtrat noch eine erhebliche Menge Säure als basisches Sulfat zurückhält.

Später ist eine Arbeit von EULER¹ erschienen, in welcher er behauptet, daß von Zinknitratlösung mittels Natronlauge ganz reines Zinkhydroxyd zu bekommen sei. Ich habe deshalb noch einmal das Zinkhydroxyd von Zinknitratlösung mit einer berechneten Menge Natronlauge bereitet, in feuchtem*Zustande in Ammoniak gelöst und mit der so erhaltenen Lösung die Messungen wiederholt.

Silberoxyd Ag_2O .

Ag_2O wurde durch Fällern aus einer verdünnten AgNO_3 -Lösung mit Natronlauge erhalten. Wie bekannt, ist es sehr leicht zu waschen. Um Silberkarbonat in der ammoniakalischen Lösung zu vermeiden, wurde eine gesättigte Lösung von Ag_2O in NH_3 bereitet. Weil nämlich Silberkarbonat viel unlöslicher als Silberoxyd in Ammoniak ist, kann bei einem Überschuß des letzteren das erste nicht mehr in der Lösung vorhanden sein. Die klare Lösung wurde abpipetiert und zu Messungen gebraucht.

Die Ag-Konzentration der Lösung wurde durch Titration mit HCl bestimmt.

II. Potentialmessungen.

Um nun erst die Komplextypen bei den Metallammoniakhydroxyden zu bestimmen wurden Konzentrationsketten der ammoniakalischen Lösungen von Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkhydroxyden untersucht, nach der Methode, die BODLÄNDER² bei der Untersuchung der Silberammoniaksalz-Lösungen eingeführt hat.

Die Potentialmessungen wurden nach dem üblichen Kompensationsverfahren von POGGENDORFF und DU BOIS-REYMOND³ gemacht.

Die Versuchsanordnung war die übliche. Als Nullinstrument diente ein nach OSTWALDS³ Angaben dargestelltes LIPPMANN'Sches

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 36 (1903), 3400.

² Festschrift zur Feier von RICH. DEDEKIND, Braunschweig 1901, S. 153; Zeitschr. phys. Chem. 39 (1901), 597; s. auch Z. anorg. Chem. 39 (1904), 197.

³ OSTWALD und LUTHER, Physiko-chemische Messungen.

Kapillarelektrometer mit vertikaler Kapillare. Die Stellung der Quecksilberoberfläche wurde mit einem Mikroskop beobachtet. Hinter dem Kapillarelektrometer war eine Lampe mit kleiner Flamme angebracht. Durch Anwendung eines genauen FRANKESchen Kompensationsapparates konnte man sehr gut Millivolt direkt ablesen und zehntel Millivolt schätzen. Als Arbeitselement diente ein Akkumulator, welcher mit einem Normal-Westonelement geaicht wurde.

Die Potentiale wurden gegen eine Normalelektrode HgHgCl in $n\text{-KCl}$ -Lösung gemessen.

Die Versuche wurden in einem Thermostaten bei 25°C . ausgeführt.

Versuche mit Konzentrationsketten von Kupfer- und Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Als Elektroden bei diesen Versuchen wurden sowohl Platinelektroden, welche elektrolytisch mit einem Kupfer- resp. Nickelüberzug belegt waren, als auch elektrolytisch überzogene Kupfer- resp. Nickelelektroden angewendet. Auch wurde versucht, die so dargestellten Elektroden zu amalgamieren. Es zeigte sich jedoch bald, daß es unmöglich war, konstante und reproduzierbare Potentiale zu bekommen. Abgesehen davon, daß man mit zwei ähnlich gefertigten Elektroden ganz abweichende Werte erhielt, konnte man auch mit derselben Elektrode in einer bestimmten Lösung keine konstanten Werte bekommen. Meistens zeigte sich, daß die Potentiale kontinuierlich mit der Zeit abnahmen.

Diese Inkonstanz der Potentiale beruht beim Kupferammoniakhydroxyd jedenfalls darauf, daß Kupriammoniakhydroxyd sich zu Kuproammoniakhydroxyd reduziert, die Lösung also mit der Elektrode nicht im Gleichgewicht steht. Beim Nickel löst sich wahrscheinlich die Elektrode in überschüssigem Ammoniak, so daß die ursprüngliche Ionen-Konzentration der Lösung verändert wird. Damit stimmt überein, daß man schon viel konstantere Potentiale erhält, wenn ammoniakalische Nickelhydroxydlösungen von einer relativ großen Metallkonzentration gemessen werden. Wie wir später sehen werden, ist es jedoch unmöglich, eine Nickelammoniaklösung darzustellen, in welcher nicht ein großer Überschufs von Ammoniak vorhanden wäre. Außerdem ist es auch für unsere Untersuchungen nötig bei konstanter Metallkonzentration die Ammoniakmengen variieren zu lassen, also mindestens in einigen Lösungen einen relativ großen Überschufs von NH_3 zu brauchen.

Versuche mit Konzentrationsketten von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Bei den Messungen wurden mit einem elektrolytisch dargestellten Kadmiumüberzug versehene Platinelektroden angewendet. Man erhält sehr schöne konstante Elektroden, wenn nur darauf geachtet wird, daß die Elektroden mit schwachem Strom elektroplattiert werden. Konstante Elektroden bekommt man auch, wenn die so dargestellten amalgamiert werden. Die amalgamierten Elektroden geben ein höheres Potential als die unamalgamierten. Bei unseren Messungen, bei denen es sich um relative Potentialunterschiede handelt, war es natürlich nur wichtig immer gleich dargestellte Elektroden anzuwenden. Um eine Oxydation der Elektroden zu vermeiden, wurden sie vor jeder Messung eine Zeitlang mit Kadmium elektrolytisch überzogen.

Die Messungen mit variierenden Ammoniak-Konzentrationen und konstanter Kadmium-Konzentration sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Konzentrationsketten von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Kadmium- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Kad- miums äqn.*	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
1	25	0.0167	6.454	3.227	9.72	4.01	0.0470	4.24
2	25	0.00835	6.454	2	9.75	2.30	0.0780	4.21
3	25	0.0167	5	3.227	6.95	4.01	0.0298	4.24
4	25	0.0167	6.454	5	9.72	6.96	0.0172	4.02
5	25	0.0167	6.454	4	9.72	5.22	0.0330	4.15
6	25	0.0167	4	3.227	5.22	4.01	0.0140	4.09
7	25	0.0167	5	4	6.95	5.22	0.0158	4.31
8	25	0.00835	6.454	3	9.75	3.69	0.0525	4.22
9	25	0.00835	3	2	3.69	2.30	0.0265	4.34
10	25	0.0167	6.454	2	9.72	2.30	0.0740	4.06

* äqn. = äquivalentnormal.

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Resultate sehr gut miteinander überein. Dem komplexen Kation kommt also die Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_n$ zu, wo n 4 mal so groß ist wie m .

Um den Wert von m zu bestimmen, wurden weitere Versuche mit konstantem NH_3 -Gehalt und variierendem Metallgehalt gemacht.

Obwohl man konstante Potentiale bekam, war bei der Berechnung der Messungen kein konstanter Wert für m zu erhalten. Die Potentialunterschiede zwischen zwei Lösungen mit demselben Ammoniak und variierendem Metallgehalt sind zu klein, um die erhaltenen Werte zur Berechnung von m sicher verwerten zu können. Manchmal bekam ich Werte, aus welchen m sich zu 1 berechnen läßt. Nach den Messungen ist es also nicht sicher, ob dem komplexen Kation die Formel $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ oder $\text{Cd}_2(\text{NH}_3)_8$ u. s. w. zukommt. Es liegt jedoch kein Grund vor, anzunehmen, daß die Formel nicht $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ wäre.

Mittels Tensionsmessung von ammoniakalischen Kadmiumnitratlösungen hat KONOWALOFF¹ gefunden, daß jedes Atom Kadmium wahrscheinlich vier Molekeln Ammoniak zur Komplexbildung aufnimmt. DAWSON und McCRAE² sind wieder durch Bestimmungen von der Verteilung des NH_3 zwischen ammoniakalischen Kadmiumjodidlösungen und Chloroform zu einem ähnlichen Resultat gekommen. Auch läßt sich aus den von GAUS³ ausgeführten NH_3 -Partialdruckbestimmungen von ammoniakalischen Kadmiumsulfatlösungen für NH_3 ein Wert berechnen, welcher nahe 4 ist. Danach würde also das komplexe Kadmiumammoniakhydroxyd ähnlich, wie die davon sich ableitenden komplexen Kadmiumammoniaksalze gebaut sein.

Nachdem meine Messungen ausgeführt waren, ist eine Arbeit von EULER⁴ erschienen, in welcher er durch Untersuchungen der Konzentrationsketten nach der BODLÄNDERSchen Methode sowohl in Kadmiumammoniak-sulfat wie in dem freien Hydroxyd für das komplexe Kation die Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}$ findet.

Die von EULER erhaltenen Werte stimmen also überein mit den meinigen.

Überführungs- und Potentialuntersuchungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Zinkhydroxyd ist wie bekannt ein amphoterer Elektrolyt, welcher unter Salzbildung sowohl in Säuren als in Basen sich löst. Auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen und von Bestimmungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats hat HANTZSCH⁵ zeigen können, daß Zinkhydroxyd eine sehr schwache Säure ist, die auch bei einem

¹ Journ. russ. phys.-chem. Ges. **31** (1819), 910; Chem. Centrbl. **1900** I, 646.

² Journ. Chem. Soc. **77** (1900), 1239.

³ Z. anorg. Chem. **25** (1900), 236; s. auch LOCKE.

⁴ Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903), 3400.

⁵ Z. anorg. Chem. **30** (1902), 289.

Überschuß von Alkali nur sehr geringe Mengen Zinkat bildet und wahrscheinlich vorwiegend kolloidal gelöst ist. Daß in einer Alkalilösung von Zinkhydroxyd nur geringe Mengen von Zinkat vorhanden sind, hat auch HERZ¹ durch Dialysatorversuche bewiesen.

Wenn also Zinkhydroxyd mit so starken Basen wie KOH und NaOH kaum ein Zinkat bildet, war zu erwarten, daß es auch nicht mehr imstande wäre, mit Ammoniak ein Zinkat zu bilden. Da, soviel mir bekannt, keine direkten Versuche darüber in der Literatur zu finden waren, habe ich einige Überführungsversuche mit Zinkammoniaklösungen ausgeführt.

Der Apparat dazu war ganz einfach, wie die nebenstehende Fig. 1 zeigt. Der eine Schenkel *a* wurde mit Zinkammoniaklösung bis zum Glashahn *c* gefüllt. Der andere Schenkel *b* samt der sehr weiten Durchbohrung des Hahns war mit einer Ammoniaklösung von entsprechendem Gehalt gefüllt. Wenn man sich überzeugt hatte, daß die Oberfläche in beiden Röhren genau auf demselben Niveau stand, wurde der Hahn *c* geöffnet und ein Strom mit 120 Volt durch die Lösung geschickt. War nun die in dem rechten Schenkel befindliche Elektrode Kathode, so zeigte es sich, wenn nach einigen Stunden der Glashahn zugeschlossen und der Strom unterbrochen wurde, daß hier eine beträchtliche Menge von Zink nachzuweisen war. Um sicher zu sein, daß keine Diffusion in der Richtung der Kathode während des Versuches stattgefunden hatte, wurde noch ein zweiter Versuch gemacht, bei dem die Flüssigkeitsoberfläche in dem rechten Schenkel absichtlich etwas höher als in dem linken war. Das Resultat war dasselbe.

Der Gegenversuch, bei dem der Strom in entgegengesetzter Richtung geschickt wurde, zeigte, daß nach der Anode keine Spur Zink gewandert war. Nachdem nun bewiesen war, daß ein Zinkat in meßbarer Menge nicht vorliegt, wurden die Potentialmessungen ausgeführt.

Bei den Zinkammoniakmessungen war es sehr schwer, konstante Elektroden zu bekommen. Es wurde versucht Platinelektroden in gewöhnlicher Weise elektrolytisch mit Zink zu überziehen, aber die so gewonnenen Elektroden gaben keine konstanten Werte. Durch

Fig. 1.

¹ Z. anorg. Chem. 31 (1902), 454.

schwaches Amalgamieren der Elektroden konnte ich ebenfalls keine konstanten Werte erhalten. Es gelang mir jedoch auf einem anderen Wege, brauchbare Elektroden darzustellen. Die Platinelektroden wurden in einer verdünnten, einen Tropfen reinen Quecksilbers enthaltenden Zinkcyanalliumlösung bei schwachem Strom mit Zink überzogen. Die Lösung wurde bei der Elektrolyse bis ungefähr 60° erwärmt. Wahrscheinlich wurde hier durch die kleine Löslichkeit des Quecksilbers eine schwache Amalgamierung der Elektroden herbeigeführt.

Die brauchbaren Elektroden waren also nur unter ganz bestimmten Verhältnissen zu erhalten. Besonders ist zu bemerken, daß nicht zu lange elektrolysiert werden darf. Doch konnte ich niemals mit zwei auf ganz ähnliche Weise dargestellten Elektroden dieselben Potentiale in ein und derselben Lösung bekommen, obwohl die beiden Elektroden für sich konstante und reproduzierbare Potentiale gaben. Es war deshalb nötig, die verschiedenen Lösungen mit ein und derselben Elektrode zu messen. Um zu kontrollieren, ob die Elektrode bei dem Versuche unverändert geblieben war, wurde die zuerst gemessene, schon eine Zeitlang konstant gebliebene Lösung wieder mit derselben Elektrode gemessen, wobei derselbe Wert herauskam.

Die auf diese Weise ausgeführten Potentialmessungen von Zinkhydroxydammoniaklösungen sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

Konzentrationsketten von Zinkhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Zink- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Zinks äqn.	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
1	25	0.0330	4	2	5.20	2.26	0.0335	3.13
2	25	0.0330	6	2	8.78	2.26	0.0547	3.14
3	25	0.0330	6	4	8.78	5.20	0.0212	3.16
4	25	0.0165	4	2	5.24	2.29	0.0320	3.01
5	25	0.0165	6	2	8.81	2.29	0.0520	3.33
6	25	0.0165	6	4	8.81	5.24	0.0200	2.99
7	25	0.0648	4	2	5.12	2.19	0.0330	3.03
8	25	0.0648	6	4	8.69	5.12	0.0205	3.03
9	25	0.0648	4	2	8.69	2.19	0.0535	3.03

Wie man sieht, stimmen die aus den verschiedenen Messungen berechneten Werte ausgezeichnet miteinander überein. Nach diesen Messungen hat das komplexe Kation also die Formel $\text{Zn}_m(\text{NH}_3)_{3m}$.

Damit ist natürlich nicht entschieden, ob dem Kation die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ oder $\text{Zn}_2(\text{NH}_3)_6$ u. s. w. zukommt. Erst die Messungen mit konstantem Ammoniak- und wechselndem Zinkgehalt könnten hierüber Aufschluss geben. Leider haben wir jedoch, ebenso wenig wie beim Kadmium, konstante Werte für m aus den beobachteten Potentialunterschieden bekommen, so daß die Frage auch hier noch offen bleibt. Es liegt jedoch kein Grund vor, anzunehmen, daß die Formel des Kations nicht $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3$ wäre.

In der bereits erwähnten Arbeit von KONOWALOFF¹ hat der Verfasser durch Untersuchungen über die Tension der ammoniakalischen Zinknitratlösungen gefunden, daß jedes Atom Zink wahrscheinlich vier Molekeln NH_3 zum komplexen Kation bindet. Dasselbe Resultat für ammoniakalische Zinksulfatlösungen haben auch die Untersuchungen von DAWSON und McCRAE¹ gegeben. Und aus Dampfdruckbestimmungen der ammoniakalischen Zinksulfatlösungen von GAUS¹ läßt sich für das pro Atom Zink gebundenen NH_3 ein Wert, welcher zwischen drei und vier ist, berechnen. Es war deshalb auffällig, daß, obwohl in den Zinkammoniaksalzen das komplexe Kation wahrscheinlich die Formel $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4$ hat, in dem freien Hydroxyd nur 3NH_3 an 1Zn gebunden sein sollten.

In der früher erwähnten Abhandlung von EULER¹ hat der Verfasser Konzentrationsketten von Zinkammoniaksulfat- resp. -hydroxyd

Tabelle 3.

Konzentrationsketten von Zinkhydroxyd in Ammoniak bei gleichem Zink- und wechselndem Ammoniakgehalt.

Versuch	Temperatur in °	Konzentrat. des Zinks äqn.	Konzentrat. d. Ammoniaks		Aktive Masse des Ammoniaks		E Volt	n/m
			I	II	I	II		
10	25	0.05	3	1.5	3.53	1.59	0.0340	3.32
11	25	0.05	5	1.5	6.86	1.59	0.0550	2.93
12	25	0.25	2.5	1.5	2.94	1.63	0.0238	3.14
13	25	0.25	6	2.5	8.80	2.94	0.0446	3.18
14	25	0.25	6	1.5	8.80	1.63	0.0684	3.17

¹ l. c.

nach demselben Schema wie bei Kadmium hergestellt und gelangt zu dem Schlufs, dafs sowohl in Zinkammoniaksulfat als in Zinkammoniakhydroxyd das komplexe Kation die Formel $\text{Zn}_m(\text{NH}_3)_{4m}$ hat.

Ich habe deshalb meine Versuche mit neuen Lösungen und Elektroden ganz unabhängig von den früheren wiederholt, finde aber wieder für n/m denselben Wert wie früher, wie die vorstehende Tabelle 3 zeigt.

III. Leitfähigkeitsmessungen.

Um einen Aufschlufs über den Dissoziationsgrad der komplexen Kupfer-, Nickel-, Kadmium-, Zink- und Silberammoniakbasen zu bekommen, wurden Leitfähigkeitsmessungen von den ammoniakalischen Hydroxydlösungen der genannten Metalle ausgeführt. Des Vergleiches wegen habe ich ähnliche Messungen auch von ammoniakalischen Baryumhydroxyd- und Kupfersulfatlösungen gemacht.

Die Leitfähigkeiten wurden nach der üblichen KOHLRAUSCHschen Wechselstrom-Methode gemessen. Die zur Untersuchung kommenden Lösungen wurden in Stöpselflaschen gebracht und wenn die Flascheninhalte die Temperatur des Bades angenommen hatten, konnten die Messungen beginnen. So war es möglich, die Leitfähigkeitsmessungen rasch durchzuführen. Dies war auch sehr wichtig, weil trotz zugeschlossener Elektrodengefäße besonders die konzentrierteren Lösungen Kohlensäure aus der Luft anziehen konnten und von den stärkeren Ammoniaklösungen vielleicht während der Versuche etwas NH_3 entwich, was jedoch in Anbetracht der kleinen Leitfähigkeit des NH_3 nur einen sehr geringen Einfluß haben konnte. Jeder einzelne Leitfähigkeitswert ist ein Mittelwert dreier Messungen. Gewöhnlich habe ich erst eine Messung gemacht und dann, als die erforderlichen Widerstände bekannt waren, eine neue Portion der Lösung gemessen. Die Leitfähigkeit des kohlensäurefreien reinen Wassers betrug 2 bis $3 \cdot 10^{-6}$. Dieser Wert wurde nicht von den beobachteten Leitfähigkeiten der Lösungen abgezogen.

Die Messungen wurden bei 18° ausgeführt.

Leitfähigkeitsmessungen von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Da ich zuerst mit Kupferammoniaklösungen gearbeitet habe, sollen die Leitfähigkeiten derselben hier an erster Stelle angegeben werden.

Um nun zu konstatieren, in welcher Richtung die Leitfähigkeiten der Lösungen gehen, wurde das Leitvermögen von Lösungen

sowohl mit konstantem NH_3 -, als mit konstantem Kupfergehalt ausgeführt.

In folgenden Tabellen sind die so erhaltenen Zahlen angegeben.

Leitfähigkeitsmessungen von Kupferoxyd resp. -hydroxyd in Ammoniak bei konstantem NH_3 -Gehalt.

Tabelle 4.

CuO äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{CuO} + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0445	8	7.6	38.4
0.0223	8	7.6	23.7
0.0148	8	7.6	18.5
0.0111	8	7.6	15.3
0.0056	8	7.6	11.1
0.0028	8	7.6	9.1

Tabelle 5.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0639	8	7.6	48.6
0.0312	8	7.6	30.3
0.0213	8	7.6	23.1
0.0160	8	7.6	19.0
0.0799	8	7.6	13.0
0.0040	8	7.6	10.1

Tabelle 6.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$	Leitfähigkeit von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$
0.0400	4	10.8	40.8
0.0307	4	10.8	34.5
0.0154	4	10.8	23.2
0.0102	4	10.8	18.9
0.0077	4	10.8	16.7
0.0038	4	10.8	13.8
0.0019	4	10.8	12.3
			10*

Tabelle 7.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$
0.1077	2.5	10.9	70.6
0.0776	2.5	10.9	56.9
0.0388	2.5	10.9	36.9
0.0194	2.5	10.9	24.9
0.0097	2.5	10.9	17.8
0.0049	2.5	10.9	14.5

Tabelle 8.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$
0.0299	5.2	9.7	32.9
0.0150	5.2	9.7	21.0
0.0075	5.2	9.7	15.5
0.0037	5.2	9.7	13.5
0.0019	5.2	9.7	11.2

Tabelle 9.

Cu(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$	Leitfähigkeit von $\text{Cu(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^{4 \cdot x}$
0.0410	6.7	8.4	38.5
0.0205	6.7	8.4	24.6
0.0137	6.7	8.4	19.4
0.0103	6.7	8.4	16.4
0.00513	6.7	8.4	12.8

Die Lösungen sind alle durch Lösen von Cu(OH)_2 in Ammoniak
bereitet, ausgenommen die in der Tabelle 4, welche zur Kontrolle
durch Lösen von CuO in NH_3 dargestellt wurden.

(S. Tabelle 10, S. 149.)

Um den Gang der Leitfähigkeiten ersichtlich zu machen, habe
ich auf Grund der erhaltenen Zahlen Kurven gezeichnet sowohl für
Lösungen mit konstantem NH_3 - wie für solche mit konstantem
Metall-Gehalt. Im ersten Falle (Fig. 2) sind die Metall-Konzen-

Tabelle 10.
Leitfähigkeiten von Kupferhydroxyd in Ammoniak bei
variablen Gehalt beider Komponenten.

NH ₃ norm.	Leitfähigkeiten 10 ⁴ ·κ					
	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Cu(OH) ₂
	äqn. = 0	äqn. = 0.005	äqn. = 0.01	äqn. = 0.02	äqn. = 0.03	äqn. = 0.04
0.25	5.1	6.8	8.2	—	—	—
0.5	6.8	9.0	11.5	16.0	19.1	—
0.75	8.0	10.4	13.4	18.5	22.4	25.2 (NH ₃ = 0.7 n)
1	8.9	11.7	14.8	20.5	25.2	29.2
1.5	9.9	13.5	16.6	23.5	28.6	34.0
2	10.6	14.6	17.7	25.0	31.0	36.8
2.5	10.9	15.0	18.3	26.0	32.5	38.5
3	10.9	15.2	18.7	26.6	33.5	39.8
3.5	10.8	15.2	18.7	26.8	—	40.5
4	10.8	15.0	18.5	26.7	34.1	40.7
5	10.1	—	17.9	26.0	33.1	40.2
6	9.1	13.5	16.9	25.2	—	—
7	8.1	12.4	—	24.0	33.7	37.3
8	7.6	—	14.2	22.4	28.8	—
10	5.4	8.8	12.0	19.4	25.0	31.0

trationen, im zweiten (Fig 3) die NH₃-Konzentrationen als Abszissen aufgetragen.

Aus diesen Kurven ist sofort zu sehen, welchen bedeutenden Einfluß die Ammoniak-Konzentration auf die Leitfähigkeitswerte ausübt. Die Leitfähigkeitszahlen von Lösungen mit denselben Kupfer- und verschiedenen Ammoniakkonzentrationen sind nicht dieselben, vielmehr zeigt die Kurve 4 norm. NH₃ die größte Leitfähigkeit, während die Leitfähigkeitskurven für kleineren wie für größeren NH₃-Gehalt niedriger laufen.

Ein sehr klares Bild über den Gang der Leitfähigkeiten bei wachsendem NH₃-Gehalt gibt Fig. 3.

Betrachten wir nun zuerst die Leitfähigkeitskurve des reinen NH₃.

Wie schon KOHLRAUSCH¹ gefunden hat, steigt die Leitfähigkeit des Ammoniaks anfangs, bis die Lösung ungefähr 3 normal ist. Hier ist das Maximum erreicht, und mit zunehmendem NH₃-Gehalt sinkt die Leitfähigkeit allmählich. Die Abnahme der Leitfähigkeit scheint durch die Anreicherung der Lösung an Nichtelektrolyt und

¹ KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160

Fig. 2.

Fig. 3.

die daraus folgende Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bedingt zu sein. Der Punkt der maximalen Leitfähigkeit bei Ammoniak wäre also nach GOLDSCHMIDT¹ so zu erklären, daß bis dahin das begünstigende Moment der absoluten Zunahme der Ionen-Konzentration dem hemmenden Moment einer Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit entgegenwirkt; von da ab aber mit weiterem Zurückgehen der Dissoziation das letztere überwiegt.

Wenn wir nun die Kupferammoniak-Kurven mit der Leitfähigkeitskurve von reinem NH_3 (Fig. 3) vergleichen, so bemerken wir, daß alle diese Kurven mit verschiedenen Kupferkonzentrationen ein Maximum der Leitfähigkeit zeigen, und zwar ist dieses Maximum ungefähr in demselben Punkte, wie bei reinem NH_3 . Doch ist leicht zu sehen, daß das Maximum der Leitfähigkeit, ein wenig nach rechts verschoben wird und zwar desto mehr, je größer die Kupferkonzentration ist.

Weil nun die Kupferammoniak-Kurven ähnlich wie die Kurve von reinem NH_3 verlaufen, besonders aber, da die Punkte der maximalen Leitfähigkeit ungefähr bei derselben NH_3 -Konzentration liegen, lag es nahe, anzunehmen, daß die Leitfähigkeitswerte in einem bestimmten Punkte sich aus den Leitfähigkeiten der beiden Komponenten, des Ammoniaks und des gebildeten komplexen Kupferammoniakhydroxyds addieren. Wenn es jedoch so wäre, müßte bei allen NH_3 -Konzentrationen derselbe Wert herauskommen, wenn man von den Leitfähigkeitswerten der Lösungen die des ungebundenen reinen NH_3 abzieht.

Das ist jedoch nicht der Fall, was auch ganz leicht zu ersehen ist. Denn in der Lösung haben wir wenigstens zwei Komponenten, nämlich: Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak, welche aufeinander einen beträchtlichen Einfluß ausüben. Die in der Lösung befindlichen Basen enthalten alle ein gemeinsames Ion, nämlich das Hydroxylon. Sicher ist deshalb, daß die OH -Ionen der schwächeren Base durch die OH -Ionen der stärkeren Base zurückgedrängt werden und zwar umsomehr, in je größerer Konzentration die letztgenannte Base vorhanden ist. Wenn die stärkere Base in sehr kleinen Konzentrationen vorhanden ist, von denen sehr wenig OH -Ionen in der Lösung erzeugt werden, kann der umgekehrte Fall eintreten, so daß die kleine Menge der OH -Ionen der stärkeren Base durch die OH -Ionen der schwächeren Base zurückgedrängt wird. Das Zurück-

¹ *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

gehen der Hydroxylionen-Konzentration ist also die erste Störung, welche in erheblichem Maße die Lösung unseres Problems erschwert.

Aber außerdem wird, wie viele Verfasser, besonders ARRHENIUS, gezeigt haben, in einer Lösung irgend eines Elektrolyten die innere Reibung durch Zusatz von schlechten Elektrolyten erheblich vergrößert. Ebenso wird die Beweglichkeit der Ionen herabgesetzt, weshalb die Leitfähigkeitszahlen einer solchen Lösung keinen exakten Maßstab mehr für den wirklichen Dissoziationszustand der Lösung geben. Sicherlich wird auch deshalb die Leitfähigkeit der Kupferammoniak-Lösung durch die vom Ammoniak bedingte Vergrößerung der inneren Reibung herabgesetzt.

Die Leitfähigkeitszahlen, welche wir für eine Kupferhydroxydlösung in Ammoniak bekommen, repräsentieren also in keinem Falle eine Summe der Leitfähigkeiten der reinen komplexen Kupferammoniakbasen und des reinen Ammoniaks. Sicher ist, daß die erhaltenen Zahlen immer kleiner sind, als die Summe aus den Leitfähigkeiten der reinen Komponenten. Ja, sie können sogar kleiner ausfallen, als die Leitfähigkeit der stärkeren Komponenten allein.

Es besteht also die Frage, ob wir die störenden Einflüsse irgendwie eliminieren und die wirkliche Leitfähigkeit der Kupferammoniakbase bestimmen können, wodurch die letztere definiert wäre. Mit den Hilfsmitteln, welche wir bisher besitzen, ist es wahrscheinlich unmöglich, diese Frage zu beantworten. Denn zu den zwei störenden Faktoren, welche wir eben erwähnt haben, kommt noch ein dritter hinzu, welcher die Sache noch komplizierter macht, indem die Leitfähigkeitsversuche andeuten, daß wir in der Lösung nicht allein zwei, sondern mehrere Komponenten vor uns haben.

Betrachten wir nämlich die Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kupfer- und zunehmendem Ammoniakgehalt (Fig. 3), so bemerken wir, daß sie bis 3—4 normal NH_3 erheblich wachsen. Man könnte vielleicht vermuten, daß diese Erhöhung durch die zunehmende Konzentration der Hydroxylionen des NH_3 bedingt wäre. So ist das Verhalten jedoch nicht zu erklären. Denn wenn wirklich dasselbe Kupferammoniakhydroxyd bei allen NH_3 -Konzentrationen in der Lösung vorhanden wäre, sollte man, wenn man von den Leitfähigkeitszahlen der Lösungen die des Ammoniaks abzieht, bei wachsendem NH_3 -Gehalt wegen der wachsenden Reibung abnehmende κ -Werte erwarten. Wenn wir dies aber tun und diese κ -Kurven

zeichnen, sieht man, daß sie bis zu einer Konzentration von 3 norm. NH_3 erheblich steigen.

Wir können deshalb den Verlauf der Kurven kaum anders erklären als dadurch, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen eine resp. mehrere Kupferammoniakbasen in der Lösung vorhanden sind, welche schwächer sind, als die bei größeren NH_3 -Konzentrationen vorherrschende Kupferammoniakbase.

Folgen wir nämlich unseren Kurven weiter, so bemerken wir, daß sie von 3—4 norm. NH_3 ab immer sinken. Um das zu erklären, brauchen wir mehrere Kupferammoniakhydroxyde bei den größeren NH_3 -Konzentrationen nicht anzunehmen. Denn wenn auch nur zwei Hydroxyde nämlich ein Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak hier vorhanden sind, ist der Verlauf der Kurven ganz normal. Bei so großen NH_3 -Konzentrationen wird durch die Vergrößerung der inneren Reibung die Leitfähigkeit kontinuierlich vermindert. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß bei größerem NH_3 -Überschuß zum größten Teil nur eine und zwar eine stärkere Kupferammoniakbase vorhanden ist.

Es ist auch anzunehmen, daß die bei den größeren NH_3 -Konzentrationen vorherrschende Kupferammoniakbase mehr NH_3 in dem komplexen Kation, als die bei kleineren NH_3 -Konzentrationen existierenden schwächeren Basen enthält. Nach dem Massenwirkungsgesetz scheint es nämlich notwendig, daß bei großem Überschuß von NH_3 eine NH_3 -reichere aus einer NH_3 -ärmeren Base gebildet wird. Daß die NH_3 -reichere Base stärker ist, steht auch mit anderen Erfahrungen¹ im Einklang.

Ich hatte gehofft, der Lösung des Problems mit Hilfe der ARRHENIUSSchen Theorie der isohydrischen Lösungen² näher zu kommen. Wenn wir nämlich zwei oder mehrere Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion in solchem Verhältnis in Wasser gelöst haben, daß die Konzentrationen des gemeinsamen Ions bei allen gelösten Elektrolyten dieselben sind, ist die Leitfähigkeit des Gemisches, wenn keine anderen Beeinflussungen vorhanden sind, ebensoviele, wie die Summe aus den Leitfähigkeiten der einzelnen Komponenten.

Wenn wir also in unseren Lösungen nur zwei Basen hätten, nämlich ein bestimmtes Kupferammoniakhydroxyd und Ammoniak,

¹ Vergl. F. AUERBACH, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 353. Der Verfasser hat bewiesen, daß die Polyborsäure bedeutend stärker als die Borsäure ist.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **2** (1888), 284

so sollten wir, vorausgesetzt, daß wir genügend kleine Kupferkonzentrationen nehmen, bei einem gewissen NH_3 -Gehalt zu isohydrischen Punkten kommen, also zu einem Punkt, wo die OH -Ionenkonzentration der Kupferammoniakbase ebensogroß wäre wie die OH -Ionenkonzentration des NH_3 . Aber in diesem Falle sollten, wenn wir die Form der NH_3 -Leitfähigkeitskurve in Betracht ziehen, nicht allein ein, sondern zwei solche Punkte und zwar auf beiden Seiten des Maximums der NH_3 -Leitfähigkeit vorhanden sein. Diese isohydrischen Punkte würden nicht die Summe der Leitfähigkeiten der beiden reinen Komponenten ausmachen, weil infolge der durch NH_3 bedingten inneren Reibung die Leitfähigkeit herabgesetzt wird, weshalb auch der Punkt bei größerer NH_3 -Konzentration nicht auf derselben Höhe wie bei niedrigerer NH_3 -Konzentration sein würde.

Beim Eintreten solcher Punkte könnte man mit ziemlicher Sicherheit den Dissoziationsgrad der Kupferammoniakbase bestimmen. Denn die wegen der inneren Reibung bedingte Leitfähigkeitserniedrigung pro Mol NH_3 dürfte annähernd dieselbe, wie bei anderen Elektrolyten und somit eliminierbar sein.

Solche isohydrischen Punkte haben wir jedoch nicht gefunden, was auch erklärlich ist, wenn mehrere Hydroxyde vorhanden sind; denn in diesem Falle wäre es schwer, sich gerade einen solchen Punkt zu denken, wo die Hydroxylionen-Konzentrationen der vorhandenen Basen dieselben wären. Außerdem würde man auf diese Weise nur die Summe der Leitfähigkeiten der beiden Basen ermitteln können.

Leitfähigkeitsversuche mit $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$.

Um nun mindestens einen qualitativen Aufschluß über die Größenordnung der beiden störenden Einflüsse auf die Leitfähigkeit der Mischung zu bekommen, habe ich die Leitfähigkeiten von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$, wo die einzelnen Komponenteleitfähigkeiten bekannt sind, untersucht.

Wie wir später sehen werden, ist es sehr wahrscheinlich, daß NH_3 in geringem Grade mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ein Komplexhydroxyd bildet.¹ Dieses Verhalten kann jedoch nur einen unbedeutenden Einfluß auf den Gang der Leitfähigkeiten ausüben.

Die erhaltenen Leitfähigkeitszahlen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$, sowie die des Gemisches $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ sind in folgenden Tabellen angegeben.

¹ Vergl. GAUS, l. c.

Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und von
 $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$.

Tabelle 11.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn.	Leitfähigkeit v. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $10^4 \cdot \kappa$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot \kappa$
0.1108	199.8	3.4	10.9	168.0
0.0554	105.4	3.4	10.9	90.6
0.0277	55.0	3.4	10.9	49.3
0.01385	28.2	3.4	10.9	28.6
0.00693	14.3	3.4	10.9	18.8
0.00346	7.2	3.4	10.9	14.9
0.00138	3.6	3.4	10.9	12.3

Tabelle 12.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn.	Leitfähigkeit v. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $10^4 \cdot \kappa$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot \kappa$
0.0277	55.0	5.2	9.6	44.1
0.01385	28.2	5.2	9.6	25.3

Tabelle 13.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn.	Leitfähigkeit v. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $10^4 \cdot \kappa$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ $10^4 \cdot \kappa$
0.0554	105.40	6.7	8.4	74.9
0.01385	28.20	6.7	8.4	23.4
0.00346	7.20	6.7	8.4	11.3
0.00069	1.60	6.7	8.4	10.0

Tabelle 14.

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn.	Leitfähigkeit v. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $10^4 \cdot \kappa$	NH_3 norm.	Leitfähigkeit v. NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_2$ $10^4 \cdot \kappa$
0.0554	105.4	8	7.6	67.9
0.01385	28.2	8	7.6	20.1
0.00346	7.2	8	7.6	9.6
0.00069	1.6	8	7.6	7.5

Tabelle 15.

Ba(OH) ₂ äqn.	Leitfähigkeit v. Ba(OH) ₂ 10 ⁴ ·x	NH ₃ norm.	Leitfähigkeit v. NH ₃ 10 ⁴ ·x	Leitfähigkeit von Ba(OH) ₂ + NH ₃ 10 ⁴ ·x
0.0554	105.4	13.4	3.1	55.5
0.01385	28.2	13.4	3.1	14.2
0.00346	7.2	13.4	3.1	4.5
0.00069	1.6	13.4	3.1	3.4

Wenn wir die von mir erhaltenen, mit den aus den KOHLRAUSCHSchen Tabellen¹ berechneten und interpolierten Leitfähigkeiten des reinen Ba(OH)₂ vergleichen, ist zu bemerken, daß, trotzdem wir möglichst Kohlensäure zu vermeiden versuchten, die unseren ungefähr 4% kleiner sind. Weil jedoch die Leitfähigkeiten sowohl von reinem Ba(OH)₂ als von Ba(OH)₂ + NH₃ mit demselben Fehler behaftet sind, so dürfte die Vergleichbarkeit der Leitfähigkeiten beide Lösungen nicht darunter leiden.

Wir haben wieder die Leitfähigkeitskurven gezeichnet, wobei die Ba(OH)₂-Konzentrationen als Abszissen, die Leitfähigkeiten als Ordinaten dienen. (Fig. 4.)

Beim Vergleich der Leitfähigkeitskurven der Mischung Ba(OH)₂ + NH₃ mit der Leitfähigkeitskurve von reinem Ba(OH)₂, ist zu bemerken, daß trotz der Eigenleitfähigkeit des NH₃, die Leitfähigkeit des Gemisches sehr bald kleiner wird als die des Ba(OH)₂ allein. Und je größer der NH₃-Gehalt ist, bei um so kleineren Ba(OH)₂-Konzentrationen sinkt die Leitfähigkeit des Gemisches auf den Leitfähigkeitswert des reinen Ba(OH)₂, um dann kontinuierlich weiter abzunehmen.

Wie bei den Kupferammoniaklösungen, machen sich auch hier wieder dieselben beiden Einflüsse zur Verminderung der Leitfähigkeit des Gemisches von Ba(OH)₂ + NH₃ geltend, nämlich das Zurückdrängen der OH-Ionen und die durch NH₃ vergrößerte innere Reibung der Lösung.

Aus den Kurven ist zu sehen, daß zur Leitfähigkeitserniedrigung der Gemische die Vergrößerung der inneren Reibung einen viel größeren Einfluss, als das Zurückgehen der OH-Ionen ausübt. Der erste Einfluss überwiegt bald ganz den zweiten. Das ist auch natür-

¹ KOHLRAUSCH und HOLBOEN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

lich, wenn wir bedenken, daß NH_3 eine sehr schwache Base ist. Da dagegen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ eine sehr starke ist, erzeugt sie schon in kleineren Konzentrationen die Menge OH -Ionen, welche zur vollständigen Zurückdrängung der OH -Ionen des NH_3 nötig sind. Bei

Fig. 4.

ganz kleinen $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Konzentrationen ist die Leitfähigkeit des Gemisches größer, als die des $\text{Ba}(\text{OH})_2$, weil hier die OH -Ionen-Konzentration des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ noch sehr gering ist.

Weil wir nun in der Mischung $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ vorwiegend zwei Komponenten mit bekannten Leitfähigkeiten haben, können

wir durch theoretische Überlegung¹ den anderen Einfluß, nämlich das Zurückgehen der OH-Ionen, berechnen, wodurch die Vergrößerung der inneren Reibung in der Mischung ermittelt werden kann.

Wir haben die Massenwirkungsgleichung

$$\text{NH}_4\cdot\text{OH} = k (G - \text{OH}),$$

wo k die Dissoziationskonstante des NH_3 und G die durch Titration gefundene Gesamtkonzentration der Lösung ist.

Wenn nun weiter c_1 die Ionenkonzentration, C die Konzentration des nicht ionisierten Ammoniaks ist, so lautet die Gleichung:

$$c_1 \cdot c_1 = k (G - c_1) = k C.$$

Wenn wir c_2 OH-Ionen von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zusetzen, so verschwinden durch Rückgang der Dissoziation des Ammoniaks $x\text{NH}_4$ - und $x\text{OH}$ -Ionen.

Die Gleichung ist dann

$$(c_1 - x + c_2) (c_1 - x) = k [G - (c_1 - x)]$$

Setzen wir $(c_1 - x) = y$, so ist

$$(c_2 + y) y = k (G - y)$$

$$y^2 + (c_2 + k) y - k G = 0$$

$$y = c_1 - x = -\frac{(c_2 + k)}{2} + \sqrt{\left(\frac{c_2 + k}{2}\right)^2 + k G}$$

Die Leitfähigkeit des Ammoniaks L verhält sich vor der isohydrischen Beeinflussung zu der nach erfolgter Beeinflussung l , wie c_1 zu $(c_1 - x)$.

Die berechnete Leitfähigkeit des Ammoniaks, welche wir von der des Ammoniakgemisches subtrahieren müssen, um die Leitfähigkeit des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zu bekommen, ist also

$$l = L \cdot \frac{c_1 - x}{c_1}.$$

Aus der Gleichung

$$y^2 + (c_2 + k) y - k G = 0$$

¹ Vergl. GOLDSCHMIDT, *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 97.

findet man, daß, wenn c_2 um einen Betrag α zunimmt, y um einen Betrag, der kleiner als $\frac{G k}{c_2^2} \cdot \alpha$ ist, abnimmt. Wir sehen also, daß ein Fehler von c_2 sehr wenig auf den Wert von y einwirkt.

In den folgenden Tabellen sind einige Versuchsserien angegeben. Ich habe die Leitfähigkeit, welche in dem Gemisch $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ nach erfolgter isohydrischer Beeinflussung dem NH_3 zukommt, berechnet. Diese korrigierten Leitfähigkeitswerte sind von denen des Gemisches subtrahiert, und alsdann berechnet, um wieviel die für $\text{Ba}(\text{OH})_2$ erhaltenen Leitfähigkeitswerte niedriger sind, als die ursprünglichen.

(S. Tabellen 16 u. 17, S. 160.)

Wenn wir die Tabellen betrachten, so ist zu bemerken, daß in beiden die berechneten Leitfähigkeitsverminderungen per Mol NH_3 gut miteinander übereinstimmen. Doch geht aus ihnen hervor, daß, während die Leitfähigkeitserniedrigung des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in der ersten Tabelle, also in einer Ba-Konzentration von 0.1108 bis 0.0277 pro Mol NH_3 , ungefähr 4.4% ist, sie in der zweiten, also bei einer 0.01385 Ba-Konzentration, nur 3.7% pro Mol NH_3 beträgt.

GOLDSCHMIDT¹ hat gezeigt, daß die Leitfähigkeit der NaCl , KNO_3 , Na_2SO und LiCl -Lösungen je nach der Natur des Elektrolyten um 2 bis 3% pro Mol NH_3 herabgesetzt wird. Die Prozentzahlen sind also hier größer, als die von GOLDSCHMIDT bei den erwähnten Alkalisalzlösungen gefundenen. Weil nun mehrwertige Kationen als schwächere Ionen überhaupt mehr oder weniger zu NH_3 -Komplexbildung neigen², ist es wahrscheinlich, daß $\text{Ba}(\text{OH})_2$ zum Teil mit NH_3 ein komplexes Hydroxyd bildet. Da das komplexe Baryumammoniak-Ion komplizierter als das Baryum-Ion ist, könnte ersteres vielleicht eine kleine Wanderungsgeschwindigkeit haben, weshalb die durch NH_3 bedingte innere Reibung der Lösung vergrößert wird.

Bei geringeren Ba-Konzentrationen ist die Komplexbildung kleiner, als bei höheren, weshalb wir hier auch eine kleinere Prozentzahl bekommen. Bei konstanter Ba-Konzentration und wachsender NH_3 -Konzentration ist die innere Reibung pro Mol NH_3 ziemlich konstant. Es scheint folglich, als ob für die Komplexbildung nur die Ba-Konzentration maßgebend wäre. Doch sieht man, daß die

¹ l. c.

² Vergl. GAUS l. c.

Durch die innere Reibung bedingte Erniedrigung der Leitfähigkeit des Baryumhydroxyds
in einem Gemisch von $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NH}_3$.

Tabelle 16.

Ba(OH)_2 äqu.	NH_3 norm.	Leitföh. von Ba(OH)_2 $10^4, \%$	Leitföh. von NH_3 $10^4, \%$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 +$ NH_3 $10^4, \%$	Gemischleitföh. — Ammoniak- leitfähigkeit $10^4, \%$	Korrig. Leit- fähigkeit v. NH_3 $10^4, \%$	Gemischleitföh. — (korrig.) Am- moniakleitfähig. $10^4, \%$	Verminderung der Leit- fähigkeit v. Ba(OH)_2 in $\%$	
								in Ganzen	pro Mol. NH_3
0.1108	3.4	199.8	10.9	168.8	157.9	0.6	168.2	15.8	4.6
0.0554	3.4	105.4	10.9	90.6	79.7	1.1	89.5	15.1	4.4
0.0354	6.7	105.4	8.4	74.9	68.1	0.5	74.4	29.4	4.4
0.0554	8	105.4	7.6	67.9	60.1	0.5	67.5	36.0	4.5
0.0354	13.4	105.4	8.1	55.5	52.4	0.2	55.4	47.4	3.5(?)
0.0277	3.4	55.0	10.9	49.3	38.4	2.1	47.2	14.2	4.2

Tabelle 17.

Ba(OH)_2 äqu.	NH_3 norm.	Leitföh. von Ba(OH)_2 $10^4, \%$	Leitföh. von NH_3 $10^4, \%$	Leitfähigkeit von $\text{Ba(OH)}_2 +$ NH_3 $10^4, \%$	Gemischleitföh. — Ammoniak- leitfähigkeit $10^4, \%$	Korrig. Leit- fähigkeit v. NH_3 $10^4, \%$	Gemischleitföh. — (korrig.) Am- moniakleitfähig. $10^4, \%$	Verminderung der Leit- fähigkeit v. Ba(OH)_2 in $\%$	
								in Ganzen	pro Mol NH_3
0.01385	3.4	28.2	10.9	23.6	17.7	4.1	24.5	13.1	3.8
0.01385	6.7	28.2	8.4	23.4	14.9	1.9	21.5	23.8	3.6
0.01385	8	28.2	7.6	20.1	11.5	0.2	19.9	29.4	3.7
0.01385	13.4	28.2	3.1	14.2	11.2	0.1	14.1	50.0	3.7

Komplexbildung in sehr geringem Grade vor sich geht. Denn ohne dies würde man erwarten, daß auch bei konstantem Ba- und steigendem NH_3 -Gehalt die Komplexbildung zunehmen müßte.

Wir haben also bemerkt, daß in einem Gemisch $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ die Erniedrigung der Leitfähigkeit des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ durch Vergrößerung der inneren Reibung eine erhebliche ist. Wenn wir nun in Betracht ziehen, daß in einer Kupferammoniaklösung nur komplizierte Kationen vorhanden sind, ist der durch NH_3 bedingte Einfluss wahrscheinlich hier noch größer.

Weil dagegen auch die stärksten Kupferammoniakbasen, wie die Leitfähigkeitskurven zeigen, viel schwächere als $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sind, werden die OH -Ionen des NH_3 durch die genannten Basen nicht so stark zurückgedrängt, wie durch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, so daß die Leitfähigkeitsverminderung im ganzen hier wohl kleiner ist als beim $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Natürlich ist außerdem auch in Betracht zu ziehen, ob wir verdünntere oder stärkere NH_3 -Lösungen haben. Denn wie schon früher erwähnt, sind die in wenig NH_3 enthaltenden Kupferhydroxyd-Lösungen vorhandenen Basen allem Anschein nach schwach. (Vergl. Fig. 2).

Um noch die Leitfähigkeitskurven von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 1$ norm. NH_3 mit konstantem Kupfer und wachsendem NH_3 -Gehalt mit denen des $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ vergleichen zu können, habe ich einige Messungen mit den letzteren ausgeführt.

Tabelle 18.

Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$	
		$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn. = 0.01	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ äqn. = 0.02
0	—	20.6	40.2
0.5	6.8	22.1	—
1	8.9	23.0	41.0
1.5	9.9	—	40.5
2	10.6	23.5	39.9
2.5	10.9	23.5	—
3	10.9	23.4	38.4
4	10.8	22.3	36.5
5	10.1	20.8	34.5
7	8.1	—	30.8
10	5.4	13.5	24.0

Aus den Leitfähigkeitszahlen ist zu sehen, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen der Leitfähigkeit erst ein wenig steigt und zwar bis zu desto größere NH_3 -Konzentrationen, je kleiner das $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Gehalt ist. Die OH -Ionenkonzentrationen des $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sind noch zu klein, um die OH -Ionen des NH_3 zurückzudrängen. Bei größeren NH_3 -Konzentrationen hingegen wird die innere Reibung der Lösung so groß, daß die Leitfähigkeit kontinuierlich abnimmt.

Beim Vergleich dieser Leitfähigkeitskurven Fig. 3 mit den entsprechenden Kupferammoniak-Kurven, sieht man, daß beide von ungefähr 4—5 norm. NH_3 an ziemlich parallel laufen. In kleineren NH_3 -Konzentrationen ist der Kurvenverlauf aber ganz verschieden. Während die Leitfähigkeitswerte bei $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ bis ungefähr 3—4 norm. NH_3 rasch steigen, nehmen die Leitfähigkeitswerte des $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ sehr wenig zu.

Dieses Verhalten der Leitfähigkeitskurven deutet wieder an, daß bei größeren NH_3 -Konzentrationen eine stärkere Kupferammoniakbase in der Lösung vorherrscht, während bei kleineren NH_3 -Konzentrationen wahrscheinlich schwächere Kupferammoniakbasen existieren.¹

Leitfähigkeitsversuche mit Kupfersulfat-Ammoniaklösungen.

Es war noch interessant zu sehen, wie sich die Leitfähigkeitszahlen einer Lösung von Kupfersulfat-Ammoniak zu denen von Kupferhydroxyd-Ammoniak verhalten. Zu diesem Zwecke habe ich die Leitfähigkeiten von zwei Kupfersulfatkonzentrationen, nämlich 0.01 und 0.02 äq. norm., mit wachsenden NH_3 -Konzentrationen untersucht. In folgender Tabelle gebe ich die erhaltenen Zahlen.

In einer solchen Lösung von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ gibt es keine gemeinsamen Ionen der beiden Komponenten, Kupferammoniak-sulfat und Ammoniak. Es ist dehalb sicher, daß die Leitfähigkeit des Ammoniaks durch isohydrischen Einfluß nicht in der Weise herabgesetzt wird, wie die des Ammoniaks durch OH -Ionen des Kupferammoniakhydroxyds. Jedoch wird die innere Reibung der Lösung auch in diesem Falle durch NH_3 vergrößert und infolgedessen die

¹ Denkbar, wenn auch kein Anhalt dafür vorliegt, wäre vielleicht noch, daß das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zu einem kleineren oder größeren Teil im NH_3 nicht chemisch, sondern kolloidal gelöst ist. Dann müßte man annehmen, daß bei wachsender NH_3 -Konzentration kolloidal gelöstes in chemisch gelöstes (komplexes) Hydroxyd übergeht, um die beobachteten Daten zu erklären.

Tabelle 19.

Leitfähigkeitsmessungen von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$.

NH ₃ norm.	a	a-Leitfähigk. v. ungebundener Menge des NH ₃ 10 ⁴ ·x	b	b-Leitfähigkeit v. ungebund. Menge d. NH ₃ 10 ⁴ ·x
	Leitfähigkeit v. 0.01 äqn. CuSO ₄ + NH ₃ 10 ⁴ ·x		Leitfähigkeit v. 0.02 äqn. CuSO ₄ + NH ₃ 10 ⁴ ·x	
0	7.2*	—	12.6*	—
0.25	13.8	6.9	—	—
0.5	13.5	6.9	21.0	14.4
1	15.7	6.9	23.3	14.5
2	17.6	7.1	24.3	13.7
3	17.9	7.0	24.6	13.6
4	17.6	6.8	24.3	13.5
5	16.8	6.6	—	—
7	14.6	6.5	19.3	11.8
10	11.1	5.7	14.8	9.4

* Nach KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 160.

Leitfähigkeit der Lösung herabgesetzt und zwar desto mehr, in je größerer Menge NH₃ vorhanden ist.

KONOWALOFF¹, DAWSON und MC CRAE¹ haben gezeigt, daß mindestens bei einem NH₃-Überschuß dem Kupferammoniaksulfat wahrscheinlich die Formel $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ zukommt. Wenn wir nun in allen NH₃-Konzentrationen dasselbe Kupferammoniaksulfat haben, und wir von den Leitfähigkeitswerten der Lösungen die der ungebundenen Menge des Ammoniaks abziehen, so sollten wir mit zunehmendem NH₃-Gehalt abnehmende Werte bekommen. Betrachten wir die erhaltenen Zahlen, so ist zu bemerken, daß kein Grund vorliegt, verschieden starke und verschieden konstituierte Kupferammoniaksulfate in nennenswerter Menge in der Lösung anzunehmen. Bei den niedrigeren Kupferkonzentrationen 0.01 äqn. ist jedoch zu bemerken, daß die erhaltenen Werte bis 3 norm. NH₃ konstant sind, um dann erst abzunehmen. Es würde also darauf deuten, daß wir auch hier bei kleineren NH₃-Konzentrationen schwächere Kupferammoniaksulfate in der Lösung hätten. Wahrscheinlich hingegen ist jedoch, daß die erhaltenen zu kleinen Werte auf anderen Ursachen beruhen.

Um nun die beiden Leitfähigkeitskurven von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ mit

¹ l. c.; vergl. GAUS, l. c.

den entsprechenden $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ Kurven vergleichen zu können, habe ich sie beide nebeneinander gezeichnet. (Fig. 3). Wir sehen, daß von ungefähr 3 norm. NH_3 ab, die Leitfähigkeitskurven von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ höher laufen, als die von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$. Man kann also den Schluß ziehen, daß mindestens die in höheren NH_3 -Konzentrationen befindliche Kupferammoniakbase besser als das entsprechende Kupferammoniumsulfat leitet, während in kleinen NH_3 -Konzentrationen die Lösung $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ eine bedeutend kleinere Leitfähigkeit, als $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$, besitzt.

Wie wir später sehen werden, bindet jedes Atom Kupfer zwei Molekel NH_3 bei den in kleinen NH_3 -Konzentrationen existierenden schwächeren Kupferammoniakbasen. Früher haben wir die Annahme ausgesprochen, daß die stärkeren Kupferammoniakbasen auch NH_3 -reichere wären. Wenn nun angenommen wird, daß das komplexe NH_3 -reichere Kation hier ähnlich als beim Kupferammoniumsulfat konstituiert ist, und infolgedessen auch gleich schnell wandert, so entspricht der Kurvenverlauf den zu erwartenden Verhältnissen bei etwa gleichstarker Dissoziation von Kupferammonium-sulfat und -hydroxyd, wegen der größeren Beweglichkeit von OH -Ionen gegen SO_4 -Ionen.

Leitfähigkeitsmessungen von Nickelhydroxyd-Ammoniaklösungen.

Weil die Leitfähigkeiten sowohl von Kupferammoniak-Lösungen, wie von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ schon so eingehend besprochen sind, ist zur Erörterung der Leitfähigkeiten von den anderen Metallammoniakhydroxyden nicht mehr viel zu sagen.

Die Leitfähigkeitsmessungen von $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ sind in zwei Verdünnungsreihen in ähnlicher Weise, wie beim Kupfer ausgeführt. Die erhaltenen Zahlen sollen in Tabellen hier folgen:

Leitfähigkeitsmessungen von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 20.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von NH_3 $10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ + NH_3 $10^4 \cdot \kappa$
0.0540	6	9.1	80.0
0.0270	6	9.1	43.1
0.0135	6	9.1	24.4
0.0068	6	9.1	16.1
0.0054	6	9.1	14.6

Tabelle 21.

NH ₃ norm.	Leitfähigkeit 10 ⁴ · κ				
	Ni(OH) ₂ = 0	Ni(OH) ₂ = 0.0505 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0101 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0202 äqn.	Ni(OH) ₂ = 0.0404 äqn.
0.545	7	12.7	—	—	—
0.75	8.0	13.9	—	—	—
1	8.9	14.7	22.7 (NH ₃ = 1.1 n.)	—	—
2	10.6	16.1	23.4	22.7 (NH ₃ = 2.18)	—
3	10.9	16.0	23.0	38.5	—
4	10.8	15.5	22.1	36.9	62.5
5	10.1	14.7	20.8	35.1	—
7	8.1	12.6	—	—	—
8	7.6	—	16.4	30.0	—
10	1.4	9.6	—	26.6	—

Vergleichen wir nun zunächst die Leitfähigkeitszahlen mit konstantem NH₃- und wechselndem Metallgehalt mit denen von Kupferammoniaklösungen, so bemerken wir sofort, wie viel rascher die ersteren mit wachsendem Metallgehalt zunehmen. Wenn wir die den Zahlen entnommene Leitfähigkeitskurve mit der entsprechenden des Ba(OH)₂ + NH₃ vergleichen, so ist zu sehen, daß sie ziemlich zusammenfallen. Die Zahlen deuten also an, daß Ni(OH)₂ mit NH₃ sehr starke Basen bildet.

In Übereinstimmung damit stehen auch die Leitfähigkeitskurven (Fig. 5) mit konstantem Nickel- und wachsendem NH₃-Gehalt. Beim Vergleich mit den entsprechenden Ba(OH)₂ + NH₃-Kurven (Fig. 3) sehen wir, daß sie nicht allein denselben Verlauf haben, sondern auch ziemlich zusammenfallen. Daher kann zur Erklärung des Verlaufes der Ni-Kurven die nämliche Erklärung dienen wie für den Verlauf der entsprechenden Kurven von Ba(OH)₂ + NH₃. Während beim Cu(OH)₂ + NH₃ die Leitfähigkeitskurven von 3—4 norm. NH₃ mit abnehmendem Ammoniakgehalt rasch fallen, ist ein solches Verhalten hier nicht zu konstatieren.

¹ Wie früher gesagt, wurde das zur Anwendung kommende Nickelhydroxyd aus einer Nickelnitratlösung mittels Natronlauge gefällt, da nur auf solche Weise ein reines Hydroxyd zu erhalten ist. Weil das Nickelhydroxyd aus Sulfat dargestellt und infolgedessen wahrscheinlich basisches Sulfat enthält, sind die Leitfähigkeitsmessungen in der vorläufigen Mitteilung *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 2324 zu klein ausgefallen.

Es ist deshalb auch nicht nötig, hier, wie es beim Kupfer geschah, bei kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere und NH_3 -ärmere Nickelammoniakbasen mindestens in nennenswerter Menge anzunehmen. Vielmehr deuten die Leitfähigkeiten an, daß nur eine Nickelammoniakbase in allen NH_3 -Konzentrationen vorliegt.

Fig. 5.

Weil $\text{Ni}(\text{OH})_2$ noch weniger als $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sich in NH_3 löst, ist es nicht möglich eine Nickelammoniak-Lösung darzustellen, in welcher nicht NH_3 in einen relativ großen Überschuß vorhanden wäre. Wegen derselben störenden Einflüsse, wie beim Kupfer, dürfte es hier auch schwer sein, die Dissoziation der reinen Nickelammoniakbasen genau zu bestimmen.

Leitfähigkeitsmessungen von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Die Versuche sind in ähnlicher Weise wie bei den anderen Metallen ausgeführt und in folgenden Tabellen angegeben:

(S. Tabellen 22—24, S. 167.)

Von den Leitfähigkeiten des Kadmiumhydroxyds in Ammoniak ist nicht viel anderes zu sagen, als von denen der entsprechenden

Leitfähigkeitsmessungen von Kadmiumhydroxyd in
Ammoniak.

Tabelle 22.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$
0.04385	5	10.1	62.3
0.02195	5	10.1	35.5
0.01095	5	10.1	21.5
0.00548	5	10.1	15.0
0.00274	5	10.1	12.0

Tabelle 23.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$	Leitfähigkeit von $\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \kappa$
0.4385	5	10.1	62.3
0.02195	2.5	10.9	38.1
0.01095	1.25	9.5	22.5
0.00548	0.63	7.4	13.5
0.00247	0.31	5.6	7.8

Tabelle 24.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit $10^4 \cdot \kappa$				
	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ = 0	$\text{Cd}(\text{OH})_2 =$ 0.0104 äqn.	$\text{Cd}(\text{OH})_2 =$ 0.0208 äqn.	$\text{Cd}(\text{OH})_2 =$ 0.0312 äqn.	$\text{Cd}(\text{OH})_2 =$ 0.0416 äqn.
1	8.9	17.7* ($\text{NH}_3 = 0.93 \text{ n}$)	—	—	—
1.5	9.9	21.5	29.7* ($\text{NH}_3 = 1.31 \text{ n}$)	—	—
2	10.6	22.5	34.9 ($\text{NH}_3 = 1.8 \text{ n}$)	—	—
2.5	10.9	22.8	35.5	—	—
3	10.9	22.9	35.5	48.0	60.0 ($\text{NH}_3 = 3.6 \text{ n}$.)
4	10.8	22.3	34.9	47.2	59.5
5	10.1	21.0	33.2	45.5	57.5
7	8.1	18.4	33.0	41.2	52.4
10	5.4	14.6	25.2	34.8	43.5

* $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen.

Nickelammoniak-Lösungen. Wir bemerken, daß die Leitfähigkeitskurven sowohl mit konstantem NH_3 - und steigendem Metall-, als auch die mit konstantem Metall- und wachsendem NH_3 -Gehalt (Fig. 6) ziemlich denselben Verlauf wie die entsprechenden Nickelammoniak-Kurven haben. Jedoch ist zu sehen, daß die Kadmiumammoniak-Kurven etwas niedriger laufen, als die entsprechenden

Fig. 6.

des Nickels. Kadmiumhydroxyd bildet also, danach zu urteilen, mit NH_3 eine etwas schwächere Base als Nickelhydroxyd.

Der Verlauf der Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kadmium- und wachsendem NH_3 -Gehalt gibt ebensowenig wie beim Nickel Anlaß anzunehmen, daß in kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere, und zwar NH_3 -ärmere Basen, als bei größerem NH_3 -Gehalt in der Lösung wären. Sehr wahrscheinlich ist deshalb, daß in allen NH_3 -

Konzentrationen nur eine Kadmiumammoniakbase vorherrscht und zwar von dem Typus $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$, wie die Potentialmessungen gezeigt haben.

In einer Arbeit: Über Ammoniak und Metallammoniakbasen¹ hat EULER die Leitfähigkeiten von zwei mit Kadmiumhydroxyd gesättigten NH_3 -Lösungen angegeben. Obwohl ich keine Leitfähigkeitsmessungen habe, welche mit denselben Kadmiumkonzentrationen ausgeführt wären, sieht man jedoch beim Vergleich der EULERSchen Zahlen mit den meinigen, daß die ersteren viel kleinere Leitfähigkeiten zeigen. Ich glaube jedoch, daß die relativ kleinen Zahlen von EULER darauf beruhen, daß bei Ausführung der Messungen $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen ist. Ich habe nämlich versucht, Leitfähigkeitsmessungen ebenfalls mit $\text{Cd}(\text{OH})_2$ gesättigten NH_3 -Lösungen zu machen, aber immer ist dabei $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen.

Die in der Tabelle 24 befindlichen NH_3 -ärmeren Lösungen sind von einer sowohl in bezug auf Kadmium als in bezug auf NH_3 konzentrierteren Lösung durch Verdünnen mit Wasser gewonnen. Ein Vergleich der EULERSchen Lösungen zeigt, daß obwohl der NH_3 -Überschuß hier bedeutend größer als bei ihm ist, dennoch $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen ist.

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Die Leitfähigkeitsversuche wurden auch hier ebenso wie bei den anderen Metallen ausgeführt. Das Zinkhydroxyd wurde erst aus Zinksulfatlösung und zwar sowohl mit Natronlauge als mit Baryumhydrat ausgefällt und in NH_3 gelöst, wie früher beschrieben ist.

In folgender Tabelle sind die so erhaltenen Leitfähigkeitswerte zusammengestellt:

(S. Tabelle 25, S. 170.)

Die mit II bezeichneten Werte beziehen sich auf Lösungen, welche aus mittelst $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ausgefälltem Zinkhydroxyd bereitet sind. Wir sehen, daß die Leitfähigkeitszahlen der beiden Lösungen ziemlich gut miteinander übereinstimmen.

Weil, wie früher erwähnt, die aus Zinksulfat ausgefällten Zinkhydroxydpräparate etwas basisches Sulfat enthielten, wurden noch Versuche mit Lösungen gemacht, in welchen das Zinkhydroxyd aus Nitrat gewonnen und also als rein anzusehen war.

¹ *Chem. Centrbl.* 1903 II. 1104; vergl. *Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi* 1 (1903), 77.

Tabelle 25.

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak
bei steigendem Ammoniakgehalt.

Zn(OH)_2 aus ZnSO_4 .

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$						
	Zn(OH)_2 = 0	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.01 äqn.		$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.02 äqn.	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.03 äqn.	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.04 äqn.	
		I	II			I	II
0.5	6.8	8.4	8.3	10.3	13.2	14.0 ($\text{NH}_3 = 0.642$)	—
1	8.9	10.8	10.7	13.1	15.4	17.6	—
1.5	9.9	—	—	14.6	17.1	—	—
2	10.6	13.1	12.9	15.6	18.5	21.5	21.1
2.5	10.9	—	—	16.1	—	—	—
3	10.9	13.8	13.7	16.3	19.2	22.7	22.9
4	10.8	13.6	13.4	16.2	19.1	22.6	22.8
5	10.1	—	—	15.6	—	—	—
7	8.1	11.2	11.1	13.5	16.5	19.0	19.1
10	5.4	8.2	8.1	10.2	12.3	14.3	—

Die erhaltenen Zahlen sind in folgenden Tabellen angegeben:

Leitfähigkeitsmessungen von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Zn(OH)_2 aus $\text{Zn(NO}_3)_2$.

Tabelle 26.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Zn(OH)}_2 + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot x$				
	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.01 äqn.	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.02 äqn.	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.03 äqn.	$\text{Zn(OH)}_2 =$ 0.04 äqn.
0.25	5.6	6.4	—	—	—
0.5	6.8	8.6	10.2	—	—
1	8.9	11.1	13.5	15.6	17.0
1.5	9.9	12.6	15.2	17.5	19.5
2	10.6	13.4	16.2	18.8	21.1
2.5	10.9	13.8	—	—	—
3	10.9	14.0	17.0	19.6	22.3
4	10.8	13.7	16.8	19.5	22.3
5	10.1	—	16.0	19.0	21.5
7	8.1	10.8	13.9	16.5	19.2
10	5.4	8.1	10.2	12.1	14.2

Tabelle 27.

Zn(OH)_2 äqn.	NH_3 norm.	Leitfähigkeit von NH_3 $10^{-4} \cdot \%$	Leitfähigkeit v. Zn(OH)_2 + NH_3 $10^{-4} \cdot \%$
0.1	2.5	10.9	32.7
0.05	2.5	10.9	24.3
0.025	2.5	10.9	18.3
0.0125	2.5	10.9	14.5
0.0063	2.5	10.9	11.2

Ein Vergleich der Leitfähigkeitszahlen in der Tabelle 26 mit denjenigen der Tabelle 25 zeigt, daß sie nicht viel voneinander abweichen.

Wir sehen also, daß die in den ersten Lösungen noch befindlichen SO_4 -Ionen sehr geringen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben.

Betrachten wir die Leitfähigkeitszahlen von Zinkhydroxyd-Ammoniaklösungen, so bemerken wir, daß sie viel niedriger sind, als bei allen den bisher besprochenen Metallammoniaklösungen. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven mit konstantem Zink- und wachsendem NH_3 -Gehalt zeigt, daß die 0.01 äq. Kadmiumpulverlösung ungefähr ebensogut leitet wie eine Zinkammoniak-Lösung von viermal so starker Metallnormalität und gleichem NH_3 -Gehalt. (Fig. 6.)

Wir sehen also, daß Zinkhydroxyd mit NH_3 viel schwächere Basen als Kadmiumpulverhydroxyd bildet, obwohl die beiden Metalle in anderen Beziehungen sich ziemlich ähnlich verhalten. Es ist jedoch bemerkenswert, daß Cd(OH)_2 eine viel stärkere Base als Zn(OH)_2 ist. Bekanntlich bildet Zn(OH)_2 mit starken Alkalien wie KOH und NaOH mindestens zum Teil Zinkate, während kein anderes von uns studiertes Hydroxyd imstande ist, solche zu bilden. Es spricht also im selben Sinne, wenn Zn(OH)_2 auch mit NH_3 komplexes Ammoniak-Hydroxyd von schwächerer Basizität bildet.

In der eben erwähnten Arbeit von EULER¹ sind auch einige Leitfähigkeitsmessungen von ammoniakalischen Zinkhydroxydlösungen angegeben. Weil die Messungen sowohl in anderen Zink- als in anderen NH_3 -Konzentrationen ausgeführt sind, ist es schwer, diese Werte mit den meinigen zu vergleichen. Doch kann man sehen, daß die EULERSchen Werte ziemlich mit den von mir gefundenen übereinstimmen.

¹ l. c.

Auch hier bleibt übrigens die Möglichkeit zu prüfen, daß ein erheblicher Teil des Zinkhydroxyds kolloidal gelöst sei, was für die Schwäche der Base verantwortlich gemacht werden könnte.

Leitfähigkeitsmessungen von Silberoxyd in Ammoniak.

Des Vergleiches wegen habe ich noch einige Leitfähigkeitsmessungen mit konstantem Silber- und wachsendem NH_3 -Gehalt ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Tabelle 28.

Leitfähigkeitsmessungen von Silberoxyd in Ammoniak
bei wachsendem Ammoniakgehalt.

NH_3 norm.	Leitfähigkeit von $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot 10^4 \cdot \%$		
	Ag_2O = 0	$\text{Ag}_2\text{O} = 0.01$ äqn.	$\text{Ag}_2\text{O} = 0.02$ äqn.
0.068	1.5	20.8	—
0.126	3.5	—	40.5
0.25	5.1	21.9	41.0
0.5	6.8	22.7	41.3
0.75	8.0	—	41.5
1	8.9	23.1	41.8
1.5	9.9	23.4	41.4
2	10.6	23.5	40.3
3	10.9	23.2	39.6
4	10.8	22.4	37.8
5	10.1	21.1	35.5
7	8.1	18.6	32.1
10	5.4	14.8	27.0

Zeichnen wir nun wieder die Leitfähigkeitskurven (Fig. 6) und vergleichen wir sie mit denjenigen anderer Metallhydroxydammoniak-Lösungen, so sehen wir, daß die beiden Kurven ziemlich, sowie die entsprechenden $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ Leitfähigkeitskurven (Fig. 3) verlaufen. Erst steigt die Leitfähigkeit mit wachsendem NH_3 -Gehalt um so mehr, je kleiner die Ag-Konzentration ist, um dann ganz kontinuierlich mit wachsendem NH_3 -Gehalt zu fallen. Die Erklärung darüber ist wohl dieselbe wie bei $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$. Es ist noch zu bemerken, daß die beiden Leitfähigkeitskurven von $\text{Ag}_2\text{O} + \text{NH}_3$ noch höher laufen als die entsprechenden von $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$. Wir sehen also, daß Ag_2O mit NH_3 eine sehr starke Base bildet. Die

Leitfähigkeitskurven geben keinen Anlaß anzunehmen, daß mehrere verschieden starke Silberammoniakbasen in der Lösung vorhanden wären, sondern es ist sehr wahrscheinlich, daß vorwiegend nur eine Base und zwar von der Formel $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{OH}$ in allen NH_3 -Konzentrationen in der Lösung existiert.¹

IV. Hydroxylionenmessungen.

Um unserem Problem näher zu treten, war es von großem Interesse, die OH -Ionenkonzentration, über welche die Leitfähigkeitsmessungen wegen der inneren Reibung kein genaues Maß zu geben vermögen, in einer gegebenen Lösung von Metallhydroxyd in Ammoniak direkt bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke wurden Hydroxylionenmessungen nach der Methode von KOELICHEN² angestellt. Bekanntlich beruht diese darauf, daß Diacetonalkohol katalytisch durch die vorhandenen Hydroxylionen in Aceton verwandelt wird, ein Vorgang, der zeitlich zu verfolgen ist.

KOELICHEN hat durch seine Versuche beweisen können, daß in verdünnten wässrigen Lösungen die Spaltung des Diacetonalkohols als eine Reaktion erster Ordnung anzusehen ist.

Die Dilatometergefäße, welche bei den Versuchen gebraucht wurden, sind nach den Angaben von KOELICHEN gefertigt.³ Die Kapillarröhre habe ich selbst nach sorgfältiger Kalibrierung ausgewählt. Um genauere Resultate zu bekommen, war der Durchmesser der Kapillarröhre etwas kleiner, als in den von KOELICHEN benutzten Dilatometern. Die Dilatometerskala war eine willkürliche. Der zur Anwendung kommende Diacetonalkohol wurde von mir selbst nach den Angaben von KOELICHEN dargestellt.

¹ Als ich diese Messungen bereits ausgeführt hatte, erschien eine Arbeit von H. EULER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1854; vergl. WHITNEY und MELCHER, l. c. S. 5, wo er zwei Leitfähigkeitswerte angibt, welche in Übereinstimmung mit meinen Messungen zeigen, daß Silberammoniakhydroxyd eine sehr starke Base ist. Er fand auch, daß die Leitfähigkeit einer 0.1 norm. AgNO_3 -Lösung mit einer in bezug auf AgNO_3 ebenfalls 0.1, in bezug auf NH_3 0.2 normalen, ganz übereinstimmte. Daraus ist zu schließen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ -Ions dieselbe ist wie die des Ag -Ions, d. h. 55. Wenn die Beweglichkeit des OH -Ions bei 18° zu 174 angenommen wird, berechnet sich die äquivalente Leitfähigkeit des $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ zu $\Lambda = 229$.

² *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 129.

³ von Glasbläser SCHMIDT, Breslau.

Nach der Füllung des Dilatometers mit der Versuchsflüssigkeit wurde der Apparat in den Thermostaten, bestehend aus einem großen Glasgefäß, gebracht. Die Messungen wurden bei 25° C. ausgeführt. Die Dilatationen sind mit Hilfe eines Mikroskops beobachtet. Die erste Ablesung geschah nach 10 Minuten, gerechnet von dem Moment an, in dem das Dilatometer in den Thermostaten gebracht und dann alle 5 oder 10 Minuten je nach der Konzentration der OH-Ionen der Versuchsflüssigkeit.

Bei der Berechnung der Resultate wurden direkt die vom Meniskus durchwanderten Strecken nach einem beliebigen Maß gemessen, in die Formel eingesetzt, was zulässig ist, weil die Geschwindigkeitskonstante für Reaktionen erster Ordnung nur von der Maßeinheit der Zeit abhängig ist.¹

Die Ausführung der Versuche erfordert eine längere Übung. Besonders schwierig ist es, den Quecksilbertropfen, welcher als schützende Hülle der Versuchsflüssigkeit dienen soll, in die rechte Lage zu bringen. Es ist wichtig, daß er so dicht wie möglich an die Oberfläche der Versuchsflüssigkeit anschließt, so daß die oft unvermeidliche Luftblase zwischen dem Flüssigkeitsniveau und Quecksilber so klein wie möglich ist.

Obwohl der Quecksilbertropfen im Anfang der Versuche in die rechte Lage gebracht war, gingen doch sehr viele Messungen dadurch verloren, daß er während des Versuches in der Kapillare etwas gesunken war und Versuchsflüssigkeit über das Quecksilber drang.

Bei stark ammoniakalischen Lösungen ist es ziemlich schwer, konstante Geschwindigkeitskoeffizienten zu bekommen, weil sich während der Versuche leicht Gas zwischen dem Flüssigkeitsniveau und dem Quecksilber entwickelt.

Bei größeren OH-Ionenkonzentrationen geht die Spaltung des Diacetonalkohols schnell vor sich. Bei kleineren OH-Ionenkonzentrationen wird das Gleichgewicht zwischen Aceton und Diacetonalkohol erst nach längerer Zeit erreicht, weshalb die Versuche gewöhnlich über Nacht im Gange waren.

Bei allen meinen Versuchen wurden immer 1.13 ccm Diacetonalkohol mit 10 ccm der Versuchsflüssigkeit versetzt.

Ehe wir zur Besprechung unserer Resultate gehen, müssen die Resultate von KOELICHEN erst näher betrachtet werden. Er trennt

¹ OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie 2 II, 231.

seine Versuchsergebnisse in zwei Teile, nämlich in solche, die sich auf starke, und solche, die sich auf schwache Basen beziehen. Von den ersten hat er $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und NaOH , von den letzteren Ammoniak und einige Ammoniakbasen in verschiedenen Konzentrationen untersucht. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von OSTWALD hat er die OH -Ionenkonzentration für 0.0942 norm. NaOH berechnet und auf Grund einer Proportionalitätsannahme zwischen Geschwindigkeitskonstanten und OH -Ionenkonzentrationen die Hydroxylionenkonzentrationen bei allen anderen Lösungen erhalten.

Dabei hat er gefunden, daß bei den starken Basen die Geschwindigkeitskonstanten sich proportional den Hydroxylionenkonzentrationen der betreffenden Basen ändern, so daß zwei Basen mit derselben OH -Ionenkonzentration dieselbe Konstante geben. Die Basen aus der Gruppe der Ammoniakderivate dagegen gaben kleinere Geschwindigkeitskonstanten, als sie auf Grund ihrer Affinitätsgrößen zeigen sollten, und zwar war die Abweichung von den berechneten Geschwindigkeitskonstanten desto größer, je schwächer die Base war.

Um zu erfahren, worauf diese Abweichungen beruhen, hat der Verfasser die Leitfähigkeiten der genannten Ammoniakbasen erst in wässrigen Lösungen, dann in Reaktionsgemischen untersucht und die erhaltenen Zahlen mit denen von entsprechenden Natriumhydratlösungen verglichen. Er gelangt zu der Annahme, daß die zu kleinen Geschwindigkeitskonstanten darauf beruhen: „daß zwischen Diacetonalkohol, resp. Aceton und den Ammoniakderivaten irgend welche Vorgänge stattfinden, die das einfache Bild der katalytischen Spaltung des Diacetonalkohols in Gegenwart von OH -Ionen undeutlicher gestalten, und zwar ist es wahrscheinlich, daß Aceton mit Ammoniak und dessen Derivaten zu verschiedenen Aminen sich verbindet.“

Unter diesen Umständen war es nicht zu erwarten, daß aus den dilatometrischen Messungen sichere quantitative Schlüsse in bezug auf die OH -Ionenkonzentration der Metallammoniaklösungen zu ziehen wären. Deshalb habe ich auch solche Messungen nur mit Kupferammoniaklösungen ausgeführt. Hier können wir nämlich jedoch beim Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten zweier Kupferammoniak-Lösungen mit konstantem Kupfer- und verschiedenem NH_3 -Gehalt mit denen von zwei entsprechenden reinen NH_3 -Lösungen Resultate bekommen, welche mindestens qualitativ die bei Leitfähigkeitsmessungen ausgesprochenen Vermutungen bestätigen.

Die Messungen mit ammoniakalischen Kupferammoniakhydroxyd-Lösungen sind in folgenden Tabellen angegeben.

Dilatometrische Versuche mit ammoniakalischen
Kupferhydroxydlösungen.

Tabelle 29.

Versuch 1. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ norm.}$			Versuch 2. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2 \text{ norm.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	50	0.001513	10	42	0.001903
20	98	0.001507	20	82	0.001900
30	150	0.001568	30	121	0.001908
40	190	0.001512	40	156	0.001882
50	232	0.001501	50	193	0.001905
60	278	0.001527	60	225	0.001888
70	314	0.001500	70	260	0.001913
80	369	0.001579	80	290	0.001905
95	422	0.001557	95	335	0.001912
∞	1462		105	361	0.001900
		0.001529	∞	980	
					0.001902

Tabelle 30.

Versuch 3. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.04 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ norm.}$			Versuch 4. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2 \text{ norm.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
5	30	0.002598	5	90	0.004070
10	60	0.002638	10	175	0.004051
20	117	0.002654	20	335	0.004059
30	170	0.002645	30	485	0.004103
40	217	0.002603	45	675	0.004062
50	264	0.002608	50	725	0.004000
60	310	0.002629	55	785	0.004027
70	347	0.002582	60	835	0.004005
∞	1018		∞	1965	
		0.002620			0.004047

Tabelle 31.

Versuch 5. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.01756 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 1 \text{ n.}$			Versuch 6. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.049 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 0.52 \text{ n.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	43	0.002067	5	11	0.001036
20	83	0.002041	10	22	0.001042
30	123	0.002083	20	42	0.001006
40	160	0.002062	30	63	0.001018
50	195	0.002056	35	73	0.001018
60	230	0.002069	40	84	0.001030
70	260	0.002047	50	102	0.001011
80	293	0.002068	60	123	0.001029
∞	925	0.002062	70	141	0.001022
			∞	928	0.001023

Tabelle 32.

Versuch 7. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.07743 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2.36 \text{ n.}$			Versuch 8. $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 0.153 \text{ äqn.}; \text{NH}_3 = 2.21 \text{ n.}$		
t in Min.	Zahl der Teilstriche	k	t in Min.	Zahl der Teilstriche	k
10	21	0.006236	5	88	0.00719
20	39	0.006201	10	172	0.00730
30	55	0.006265	15	241	0.00710
40	69	0.006285	25	377	0.00727
50	80.5	0.006245	30	432	0.00715
60	90.5	0.006215	35	487	0.00718
70	99.5	0.006232	40	533	0.00712
80	107	0.006216	45	583	0.00721
120	129	0.006233	50	624	0.00718
∞	151	0.006236	∞	1108	0.00719

Der besseren Übersicht wegen habe ich die gewonnenen Resultate in der Tabelle 33 zusammengestellt. In der fünften Kolumne sind die nach den Geschwindigkeitskonstanten berechneten OH-Ionenkonzentrationen der Kupferammoniaklösungen angegeben. Als Ausgangswert ist der von KOELICHEN benutzte Wert $k = 0.02181$ für 0.0942 norm. NaOH genommen. KOELICHEN hat von den Leit-

fähigkeitszahlen von OSTWALD für 0.0942 norm. NaOH die OH-Ionenkonzentration 0.08762 berechnet. Seitdem ist jedoch die Beweglichkeit des OH-Ions von KOHLRAUSCH¹ neu bestimmt worden. Legt man diesen für 18° angegebenen Wert zugrunde, so berechnet sich die OH-Ionenkonzentration für 0.0942 norm. NaOH bei 25° zu 0.08261, welchen Wert wir benutzt haben. In sechster Kolumne sind die spezifischen Leitfähigkeiten der Kupferammoniaklösungen bei 18°. In der siebenten Kolumne sind die nach den Leitfähigkeitsmessungen von GOLDSCHMIDT² berechneten OH-Ionenkonzentrationen von NH₃ und in der achten die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 33.

Ver- such	Cu(OH) ₂ äqn.	NH ₃ norm.	<i>k</i> bei 25°	OH- Ionen- konz.	Spez. Leitföh. bei 18°	OH-Ionen- konz. von NH ₃ ber.	<i>k</i> von NH ₃ ber. bei 25°
1	0.01	1	0.001529	0.005787	0.001476	0.00377	0.000990
2	0.01	2	0.001902	0.007204	0.001768	0.00459	0.001214
3	0.04	1	0.002620	0.009924	0.002921	0.00377	0.000996
4	0.04	2	0.004047	0.015330	0.003675	0.00459	0.001214
5	0.01756	1.1	0.002062	0.007811	0.001890	0.00392	0.001034
6	0.049	0.52	0.001023	0.003875	0.001211	0.00283	0.000751
7	0.07743	2.36	0.006236	0.023621	0.005680	0.00471	0.001243
8	0.0153	2.21	0.007190	0.027340	0.008370	0.00469	0.001238

Betrachten wir erst die Versuche 1 und 2, in denen die Lösungen in bezug auf Kupferhydroxyd 0.01 äq. und in bezug auf Ammoniak 1 resp. 2 normal sind, und zwar soll die erste Lösung I, die zweite II bezeichnet sein. Wenn wir nun annehmen, daß dieselbe Kupferammoniakbase sowohl bei 1 norm., als auch bei 2 norm. NH₃ in der Lösung vorhanden wäre, so sollte der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten der Lösungen II und I höchstens ebenso groß sein, wie der von 2 norm. und 1 norm. Ammoniaklösungen. Die in der Lösung befindlichen Basen müssen aber sich noch isohydrisch beeinflussen und zwar wahrscheinlich in der Richtung, daß die OH-Ionen der NH₃ durch die Kupferammoniakbasen zurückgedrängt werden. Also wird die OH-Ionenkonzentration in den beiden Lösungen I und II herabgesetzt und infolgedessen sollte *k* (Lösung

¹ Vergl. KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 200.

² l. c.

II) — k (Lösung I) kleiner sein, als der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 .

Nun ist aber im Gegenteil k (Lösung II) — k (Lösung I) größer, als der Unterschied der Gewichtskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 . Dabei ist noch zu bemerken, daß die berechneten Geschwindigkeitskonstanten von NH_3 erheblich größer sind als die beobachteten¹, so daß der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten für 2 norm. und 1 norm. NH_3 in Wirklichkeit noch kleiner wäre.

Wir sehen also, daß mit zunehmendem NH_3 -Gehalt die Hydroxylionen-Konzentration erheblich gewachsen ist. Dieses Verhalten bestätigt die bei den Leitfähigkeitsmessungen ausgesprochene Annahme, daß die rasche Zunahme der Leitfähigkeit bei zunehmendem NH_3 -Gehalt, trotz der Vergrößerung der inneren Reibung darauf beruhen muß, daß eine oder einige stärker dissoziierte NH_3 -Basen gebildet werden. Betrachten wir die Leitfähigkeiten in den Versuchen 1 und 2, so sehen wir, daß sie mit zunehmendem NH_3 -Gehalt nicht ganz so rasch wachsen wie die Geschwindigkeitskonstanten. Dieses Verhalten hat wohl seinen Grund in der inneren Reibung der Lösung.

Ganz dasselbe Verhalten, wie die Versuche 1 und 2, zeigen auch die Versuche 3 und 4. Wir haben schon früher bemerkt, daß die Zunahme der Leitfähigkeit von 1 bis 2 normal NH_3 in einer Kupferhydroxyd-Ammoniaklösung von 0.04 äq. Kupfer viel größer ist, als in einer 0.01 äq. Kupferlösung. Es war deshalb auch zu erwarten, daß die OH-Ionenkonzentration, also auch die Geschwindigkeitskonstante, im ersten Falle viel rascher steigt, als im zweiten. Wenn wir die Tabelle betrachten, so bemerken wir, daß es wirklich so ist. Doch dürfte wohl die Geschwindigkeitskonstante für (0.04 äq. Cu + 1 n. NH_3) zu klein ausgefallen sein.

Es ist vielleicht auffallend, daß in den Versuchen 5, 6 und 7 die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten so klein sind, obwohl die Konzentration des $\text{Cu}(\text{OH})_2$ relativ groß ist; doch ist zu bemerken, daß alle diese Lösungen ziemlich konzentriert in bezug auf Kupfer sind, also NH_3 in ihnen nur in kleinem Überschuß vorhanden ist. Wenn wir die Leitfähigkeitskurven mit konstantem Kupfer und zunehmendem NH_3 -Gehalt betrachten, so bemerken wir in Übereinstimmung mit den erhaltenen kleinen OH-Ionenkonzentrationen, daß die Leitfähigkeiten in diesen Punkten relativ sehr klein sind, um

¹ Vergl. KOELICHEN.

dann mit zunehmendem NH_3 -Gehalt mindestens im Anfang sehr rasch zu steigen.

Da somit die dilatometrischen Messungen im ammoniakalischen Lösungen nur einen qualitativen, aber keinen quantitativen Maßstab für die Konzentration der OH-Ionen geben, habe ich solche Messungen mit den anderen Metallammoniakbasen nicht ausgeführt.

Nur ein Versuch mit $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ ist noch gemacht worden und folgt hierunter:

Tabelle 34.

$\text{Zn}(\text{OH})_2 = 0.234$ äqn.; $\text{NH}_3 = 2.36$ norm.

t in Minuten	Zahl der Teilstriche	k
5	50	0.00352
10	98	0.00352
20	189	0.00353
30	266	0.00343
40	337	0.00338
50	405	0.00337
62	478	0.00335
70	524	0.00334
81	579	0.00330
∞	1259	0.00342

Der kleine Wert der Geschwindigkeitskonstanten zeigt wie wenig OH-Ionen in der Lösung vorhanden sind, wie schwach also die gebildete Zinkammoniakbase ist, in Bestätigung dessen, was wir auch schon bei den Leitfähigkeitsmessungen gesehen haben.

V. Löslichkeitsversuche.

Um weiteren Aufschluss über die Konstitution der Metallammoniakbasen zu bekommen, habe ich Löslichkeitsversuche mit den Hydroxyden von Kupfer, Nickel, Kadmium und Zink in Ammoniak ausgeführt.

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Zuerst wurde aus einer Kupferammoniumsulfatlösung gefälltes reines Kupferhydroxyd in feuchtem Zustande in eine bekannte Ammoniaklösung gebracht und bei 25° geschüttelt. Sobald das

überschüssige Hydroxyd am Boden sich abgesetzt hatte, wurde eine bestimmte Menge von der klaren Lösung abpipettiert und das Kupfer elektrolytisch nach der üblichen Weise bestimmt. Es zeigte sich jedoch bald, daß zwei auf ganz ähnliche Weise bereitete Kupferhydroxydpräparate eine verschiedene Löslichkeit in Ammoniak hatten, was sicherlich so zu deuten ist, daß die Niederschläge wechselnde Mischungen von mehreren Modifikationen mit verschiedener Löslichkeit sind.

In folgender Tabelle sind einige Löslichkeitszahlen von einem so dargestellten Kupferhydroxydpräparat in Ammoniak angegeben.

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 35.

Temperatur in °	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.
25	2.63	3.05	0.096
25	2	2.12	0.067
25	1.32	1.08	0.034

Versuchen wir nun mit Hilfe dieser Zahlen die Konstanten, welche einen Aufschluß über die Konstitution der komplexen Kationen geben könnten, zu berechnen, so sehen wir bald, daß keine solchen zu erhalten sind. Dies beruht sicherlich darauf, daß wir in den Lösungen keinen einheitlichen Bodenkörper haben, also in der Gleichung

$$(\text{Cu}^{++}).(\text{OH})^2 = L$$

das Löslichkeitsprodukt L nicht konstant ist.

Um verschiedene Kupferhydroxyd-Modifikationen in dem Bodenkörper zu vermeiden, habe ich weitere Löslichkeitsversuche durch Austreiben des Ammoniaks aus einer Kupferammoniaklösung ausgeführt. Die Kupferammoniaklösung wurde in einen konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Exsikkator gebracht und evakuiert. Der Exsikkator befand sich in einem Thermostaten von 25° C. Sobald Kupferhydroxyd ausgefallen war, wurde die Lösung, um eventuelle Konzentrationsveränderungen zu vermeiden, noch umgerührt. Wenn nach kurzer Zeit der Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde eine bestimmte Menge von der Lösung zur Analyse genommen. Dann wurde weiter evakuiert und nach einiger Zeit dieselbe Operation

wiederholt. Die Ammoniakkonzentration der Lösung wurde nach Verdünnen mit Wasser in einer Probe direkt titriert, in einer zweiten Probe erst, nachdem das Kupfer durch Aluminiumspähne ausgeschieden und die Lösung farblos geworden war.

Da das auf diese Weise ausgeschiedene Kupferhydroxyd ganz kristallinisch ist, war anzunehmen, daß mindestens der aus derselben Lösung ausgefallene Niederschlag nur eine Modifikation darstelle. In folgenden Tabellen sind zwei so ausgeführte Löslichkeitsversuchsreihen zusammengestellt:

Löslichkeitsversuche von Kupferhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 36.

Temperatur	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	2.540	6.26	0.197	11.2
25	1.965	6.28	0.166	11.2
25	1.280	4.13	0.129	11.8
25	0.973	3.36	0.106	11.6
25	0.870	3.08	0.097	11.5
25	0.540	2.36	0.074	12.3
25	0.391	2.04	0.064	13.5

Tabelle 37.

Temperatur	NH ₃ norm.	Cu g pro l	Cu(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	3.176	8.06	0.253	12.4
25	2.070	5.72	0.180	11.8
25	1.272	4.75	0.149	13.8
25	0.451	2.54	0.080	15.4
25	0.320	2.13	0.067	16.6

Wenn wir die aus diesen Zahlen entnommenen Löslichkeitskurven (Fig. 7) betrachten, so bemerken wir, daß die beiden Kurven nicht zusammenfallen, was wohl, darauf beruht, daß nicht dieselben Hydroxydmodifikationen in den beiden Lösungen ausgefallen sind. Doch zeigen die beiden Kurven II und III, welche viel höher laufen als die Löslichkeitskurve I, einen übereinstimmenden Verlauf.

Wenn wir in einer Kupferhydroxydammoniaklösung einen ein-

heitlichen Bodenkörper haben, bekommen wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\text{Cu}^{++}(\text{OH}')^2 = L \quad \text{also} \quad \frac{(\text{OH}')^2}{(\text{NH}_3)^n} = \frac{L}{k c},$$

$$\text{Cu}^{++}(\text{NH}_3)^n = k c$$

wo L das Löslichkeitsprodukt, c die Kupferkonzentration und k eine Konstante ist.

Fig. 7.

Weil praktisch alles Kupfer im Komplex gebunden ist, bekommt man

$$\text{OH}' = 2 c$$

somit von obiger Gleichung

$$c = K(\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}},$$

wo $K = \sqrt[3]{\frac{L}{4k}}$ ist und schließlich

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}}}.$$

Wir haben früher erwähnt, daß DAWSON und Mc CRAE¹ durch Untersuchungen über die Verteilung des NH₃ zwischen ammonia-

¹ l. c.

kalischen Kupferoxydlösungen und Chloroform zu dem Schluß gelangt sind, daß jedes Atom Kupfer 2NH_3 zum komplexen Kation bindet.

Wenn nun der Wert $n = 2$ in der obigen Formel eingesetzt wird, bekommen wir für die Berechnung der Konstante

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)^{\frac{2}{3}}}.$$

Wie man in den Tabellen 36 und 37 sieht, stimmen die mit Hilfe dieser Formel berechneten Konstanten K genügend gut miteinander, und zwar in Tabelle 36 besser als in Tabelle 37.

In kleineren Kupfer und NH_3 -Konzentrationen werden die Konstanten größer, was vielleicht darauf beruhen könnte, daß die Analysenfehler hier mehr ins Gewicht fallen.

Aus den Löslichkeitsversuchen ist also der Schluß zu ziehen, daß zum mindesten bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß jedes Atom Kupfer 2NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Die Resultate stehen in vollkommener Übereinstimmung mit denen von DAWSON und MC CRAE. Auch die genannten Forscher haben bei ihren Untersuchungen Kupferammoniaklösungen angewendet, welche in bezug auf Kupfer relativ konzentriert gewesen sind.

Es ist deshalb ziemlich sicher, daß die nach Leitfähigkeits- und Hydroxylionenmessungen in den kleinen NH_3 -Konzentrationen existierenden schwachen Basen die Formel $\text{Cu}_m(\text{NH}_{3/2m})(\text{OH})_{2m}$ haben.

Wir haben früher die Ansicht ausgesprochen, daß die bei größerem NH_3 -Überschuß nach den Leitfähigkeitsmessungen existierenden stärkeren Basen auch NH_3 -reicher, als die in kleinen NH_3 -Konzentrationen befindlichen schwächeren Basen wären. Ein Vergleich der Leitfähigkeiten von $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$ mit konstantem Kupfer- und wachsendem NH_3 -Gehalt mit denen von $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ gibt auch Anlaß, anzunehmen, daß die stärkeren Kupferammoniakbasen ähnlich wie Kupferammoniumsulfat gebaut sind, also, daß jedes Atom Kupfer 4NH_3 bindet. Es wäre sehr interessant, diese Annahme experimentell zu prüfen.

Leider fehlen uns jedoch sichere Methoden dazu. Denn nachdem bei den Untersuchungen über Konzentrationsketten keine konstanten Potentiale zu bekommen waren, sind wohl die einzigen Messungen, welche einen Aufschluß hierüber geben könnten, entweder die NH_3 -

Partialdruckbestimmungen oder auch die Verteilungsversuche des NH_3 , wie sie von DAWSON und MC CRAE ausgeführt sind. Aber wir müssen bedenken, daß bei so großem NH_3 -Überschuß die beiden Methoden sehr ungenaue Werte geben würden, aus welchen nicht viel zu schließen wäre.

Löslichkeitsversuche von Nickhydroxyd in Ammoniak.

Das Nickelhydroxyd wurde in der früher beschriebenen Weise aus einer Nickelammoniumnitratlösung mittels Natronlauge gefällt, in feuchtem Zustande in NH_3 von bestimmtem Gehalte gebracht und bei 25° geschüttelt. Das Nickel wurde wie gewöhnlich elektrolytisch bestimmt.

In folgender Tabelle sind einige so ausgeführte Löslichkeitsversuche zusammengestellt:

Löslichkeitsversuche von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 38.

Temperatur	NH_3 norm.	Ni g pro l	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ äqn.
25°	1	0.084	0.00287
25	2	0.170	0.00579
25	3	0.257	0.00875
25	4	0.360	0.01227

Weil sicherlich mehrere Modifikationen in dem Bodenkörper vorhanden sind, lassen sich aus den erhaltenen Zahlen keine Konstanten berechnen.

Da der in diesen Versuchen angewendete Niederschlag einige Zeit unter Wasser gestanden und die Metallhydroxyde bekanntlich mit dem Alter überhaupt unlöslicher werden, ist es erklärlich, weshalb die erhaltenen Löslichkeiten so klein sind.

Um verschiedene Modifikationen gleichzeitig in dem Bodenkörper zu vermeiden, habe ich denselben Weg wie beim Kupfer angewendet. Aus einer NH_3 -reicheren Nickelhydroxydlösung wurde NH_3 so lange ausgetrieben, bis Nickelhydroxyd ausfiel, und die gesättigte Lösung analysiert. Die auf solche Weise erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 39 angegeben.

Löslichkeitsversuche von Nickelhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 39.

Temperatur	NH ₃ norm.	Ni g pro l	Ni(OH) ₂ äqn.	100 K
25°	4.911	2.580	0.0879	1.11
25	3.9	1.780	0.0607	1.10
25	2.101	0.835	0.0284	1.09
25	0.602	0.158	0.0054	1.09

Man sieht sofort, daß die erhaltenen Zahlen viel höher sind, als die in der Tabelle 38 angegebenen. Es ist jedoch zu bemerken, daß diese Zahlen in keinem Falle die größte Löslichkeit des Ni(OH)₂ in NH₃ darstellen. Denn ganz ähnlich wie beim Kupfer bekommt man auch hier verschiedene Löslichkeitskurven, je nach der Modifikation, die den Bodenkörper bildet.¹

Wenn wir nun in allen Lösungen dasselbe Nickelhydroxyd als Bodenkörper haben, bekommen wir nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$\begin{aligned} \text{Ni}^{++} \cdot (\text{OH}')^2 &= L \\ \text{Ni}^{++} \cdot (\text{NH}_3)^n &= k c \end{aligned} \quad \text{also} \quad \frac{(\text{OH}')^2}{(\text{NH}_3)^n} = \frac{L}{k c},$$

wovon

$$c = K(\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}} \quad \text{und} \quad K = c : (\text{NH}_3)^{\frac{n}{3}}.$$

KONOWALOW² sowie DAWSON und MC CRAE² haben gezeigt, daß in ammoniakalischen Nickelsalzlösungen jedes Atom Nickel wahrscheinlich 4NH₃ bindet. Wenn wir nun annehmen, daß die freien Nickelammoniakbasen ähnlich wie die ihnen entsprechenden Salze konstituiert sind, müssen wir in der Formel für n den Wert 4 einsetzen und bekommen also

$$K = \frac{c}{(\text{NH}_3)^{\frac{4}{3}}}.$$

Ich habe mit Hilfe dieser Formel aus den in der Tabelle 39 befindlichen Zahlen die Konstanten berechnet. Wir bemerken, daß sie genügend gut miteinander übereinstimmen. Dem komplexen Nickelammoniakhydroxyd kommt also sehr wahrscheinlich die Formel Ni_m(NH₃)_{4m}(OH)_{2m} zu.

¹ Vergl. STARCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 3840.

² l. c.

Die bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß existierenden Nickel-ammoniakbasen sind also anders gebaut als die entsprechenden Kupferammoniakbasen. Das steht in vollkommener Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen. Denn bei Nickelammoniaklösungen geben die Leitfähigkeitszahlen keinen Anlaß anzunehmen, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen schwächere und wahrscheinlich dann auch NH_3 -ärmere Basen in der Lösung vorhanden wären.

Löslichkeitsversuche von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Ganz ähnlich wie beim Kupfer und Nickel ist es sehr schwer, einheitliche Kadmiumhydroxydniederschläge zu bekommen.¹ Wenn ich aus Kadmiumnitratlösung gefälltes Hydroxyd in feuchtem Zustande in NH_3 löste, bekam ich Löslichkeitswerte, welche ebenso wie beim Kupfer keinen Aufschluß über die Komplexbildung geben konnten.

Um nur eine Hydroxydmodifikation in dem Bodenkörper zu bekommen, habe ich wieder denselben Weg, wie beim Kupfer und Nickel, ein wenig modifiziert angewendet. Aus einer Kadmiumhydroxydammoniaklösung wurde NH_3 so lange ausgetrieben, bis reichlich $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ausgefallen war. Weil das so ausgeschiedene Kadmiumhydroxyd ganz kristallinisch ist, war anzunehmen, daß nur eine beständige Modifikation als Bodenkörper vorhanden war. Nachdem der NH_3 -Gehalt der Lösung durch Titration bestimmt war, wurde eine gewisse Menge davon mit einem Teil des Niederschlages abpipettiert, auf ein bekanntes Volumen mit Wasser aufgefüllt und bei 25°C in einem Thermostaten geschüttelt. Die NH_3 -Konzentration der Lösungen war also vorher schon bekannt; der Kadmiumgehalt wurde wie früher durch Analyse als Oxyd bestimmt.

Die erhaltenen Löslichkeitszahlen sind in der Tabelle angegeben.

Löslichkeitsversuche von Kadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 40.

Temperatur	NH_3 norm.	CdO g pro l	$\text{Cd}(\text{OH})_2$ äqn.	100 K
25°	0.5	0.24	0.00374	0.95
25	1	0.62	0.00966	0.99
25	1.8	1.33	0.02075	0.99
25	4.6	4.92	0.07670	1.05

¹ Vergl. EULER, l. c.

Ganz ähnlich wie beim Nickel bekommen wir für die Berechnung mit $n = 4$ die in der Tabelle angegebenen Konstanten K , die genügend miteinander übereinstimmen. Die Löslichkeitsversuche bestätigen also die Potentialmessungen, nach welchen jedes Atom Kadmium 4 Molekeln NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Es ist noch zu bemerken, daß wir bei den Potentialmessungen einen relativ großen Überschuß von NH_3 gehabt haben, während derselbe in den Löslichkeitsversuchen relativ klein ist. Wir sehen also, daß sowohl bei kleinerem wie bei größerem NH_3 -Überschuß dieselbe Kadmiumammoniakbase in der Lösung existiert. Dies steht auch in Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen, welche keinen Anlaß anzunehmen geben, daß bei konstantem Kadmiumgehalt in kleinen NH_3 -Konzentrationen schwächere, NH_3 -ärmere Basen in der Lösung existieren würden.

Zu den Löslichkeitszahlen des $\text{Cd}(\text{OH})_2$ in der Tabelle 40 ist noch zu bemerken, daß sie natürlich nur die Löslichkeit dieser Kadmiumhydroxydmodifikation darstellen. Ganz wie beim Kupfer und Nickel bekommt man auch hier je nach der Modifikation des Hydroxyds verschiedene Löslichkeitskurven.

Um das zu illustrieren, gebe ich einen bei 25° durch Evakuieren erhaltenen Löslichkeitswert an:

welcher erheblich größer ist, als der aus unseren Tabellen entnommene.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Das Zinkhydroxyd, welches bei diesen Versuchen erst zur Anwendung kam, ist aus verdünnter Zinksulfatlösung mit einer berechneten Menge Baryumhydrat gefällt und gewaschen, wie früher beschrieben worden ist. In feuchtem Zustande wurde der Niederschlag, welcher neben Zinkhydroxyd also auch Baryumsulfat enthielt, mit NH_3 extrahiert und die klare Flüssigkeit dann in ähnlicher Weise wie beim Kupfer in einem Vakuumexsikkator bei 25° behandelt. Das Zinkhydroxyd scheidet sich kristallinisch aus. Die auf diese Weise erhaltenen Löslichkeitswerte sind in der Tabelle 41 angegeben.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 41.

Temperatur	NH ₃ norm.	ZnO g pro l	Zn(OH) ₂ äqn.
25°	1.287	7.28	0.1789
25	0.825	3.84	0.0944
25	0.311	0.85	0.0210

Ähnliche Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak hat schon früher W. HERZ¹ gemacht. Er hat das Zinkhydroxyd aus einer Zinksulfatlösung mit Ammoniak gefällt und bei 20° geschüttelt. Ein Vergleich der von HERZ angegebenen Löslichkeiten mit denen von mir gefundenen zeigt, daß die letztgenannten erheblich niedriger sind, obwohl man, wie beim Kupfer, durch Behandlung der Zinkhydroxydlösung in NH₃ höhere Werte bekommen sollte. HERZ² hat auch nachher bemerkt, daß die von ihm angewendeten Zinkhydroxydpräparate basische Zinksulfate enthielten. Später hat EULER³ Löslichkeitsversuche mit Zinkhydroxyd, welches aus Zinknitrat bereitet war, ausgeführt. Die von EULER erhaltenen Löslichkeitswerte sind erheblich kleiner als die von HERZ und als die meinen.

Weil wahrscheinlich auch das von mir aus Sulfat dargestellte Zinkhydroxyd etwas basisches Sulfat enthalten hat, habe ich noch Löslichkeitsversuche mit einem aus Nitratlösung ausgefällten Zinkhydroxyd ausgeführt. Das gefällte Zinkhydroxyd wurde in feuchtem Zustande in NH₃ gebracht und bei 25° C. geschüttelt. Wie früher, wurde auch hier der Zinkgehalt der Lösungen als Oxyd bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 42 zusammengestellt.

Löslichkeitsversuche von Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Tabelle 42.

Temperatur	NH ₃ norm.	ZnO g pro l	Zn(OH) ₂ äqn.
25°	0.321	0.34	0.0084
25	0.643	0.845	0.0209
25	1.215	2.70	0.0663
25	1.928	5.07	0.1244
25	2.570	7.01	0.1722
25	3.213	10.16	0.2496

¹ Z. anorg. Chem. 30 (1902), 280.

² Z. anorg. Chem. 31 (1902), 357.

³ l. c.

Des besseren Vergleichs wegen habe ich die Löslichkeitskurven von HERZ, EULER und mir selbst in Fig. 8 aufgetragen.

Wir bemerken, daß die von mir gefundene Löslichkeitskurve des aus Nitrat bereiteten Zinkhydroxyds noch niedrigere Löslichkeiten zeigt als die von EULER. Die abweichenden Löslichkeiten

Fig. 8.

beruhen sicherlich auf dem Vorhandensein verschiedener Zinkhydroxydmodifikationen, wie die Zahlen von EULER auch deutlich zeigen.

Obwohl die viel größeren Löslichkeitswerte des aus Zinksulfat bereiteten Hydroxyds vielleicht zum Teil von basischen Sulfaten herrühren, glaube ich doch, daß auch die verschiedenen Hydroxydmodifikationen hierbei eine große Rolle spielen.

Aus den erhaltenen Löslichkeitszahlen ergibt sich keine Konstante, welche einer einfachen Komplexbildung entsprechen würde, sicherlich deshalb, weil die Niederschläge Mischungen von verschiedenen Modifikationen sind.

Zusammenfassung der Resultate.

Durch Potentialmessungen nach der Methode von BODLÄNDER wurde gefunden, daß das komplexe Kation des Kadmiumammoniak-

hydroxyds nach der Formel $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}$ zusammengesetzt ist. Durch ähnliche Messungen ergab sich für das Kation des Zinkammoniakhydroxyds die Formel $\text{Zn}_m(\text{NH}_3)_{3m}$.

Beim Kupfer und Nickel konnten keine konstanten Potentiale erreicht werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Kupferhydroxyd in NH_3 ergeben, daß bei kleineren NH_3 -Konzentrationen eine oder mehrere schwächere Kupferammoniakbasen in der Lösung vorhanden sind. Ein Vergleich der Leitfähigkeitskurven von Kupferhydroxyd + Ammoniak mit den entsprechenden Kurven von Baryumhydroxyd + Ammoniak deuten an, daß von 3—4 norm. Ammoniak ab, eine stärkere Kupferammoniakbase in der Lösung vorherrscht. Wahrscheinlich ist die Zahl der gebundenen NH_3 -Molekeln bei der stärkeren Base größer als bei den schwächeren und zwar gibt ein Vergleich der Kupferhydroxyd-Ammoniaklösungen mit den entsprechenden Lösungen von Kupfersulfat Anlaß anzunehmen, daß die Zahl der gebundenen NH_3 -Molekeln in der stärkeren Base 4 ist.

Die Leitfähigkeitsmessungen von Nickel-, Kadmiumhydroxyd- und Silberoxyd in Ammoniak zeigen, daß sie mit NH_3 starke Basen bilden.

Aus den Leitfähigkeitszahlen von Zinkhydroxyd in NH_3 ist zu schließen, daß $\text{Zn}(\text{OH})_2$ im Gegensatz zum Kadmium sehr schwache Ammoniakbasen bildet.

Die Messungen der Hydroxylionenkonzentrationen nach der Methode von KOELICHEN bestätigen das Resultat der Leitfähigkeitsmessungen, daß bei kleinen NH_3 -Konzentrationen schwächere Kupferammoniakbasen als bei größerem NH_3 -Gehalt in der Lösung vorhanden sind. Auch bestätigt die kleine OH^- -Ionenkonzentration bei Zinkammoniakhydroxyd die gefundenen kleinen Leitfähigkeitswerte.

Die Löslichkeitsversuche von Kupfer-, Nickel-, Kadmium- und Zinkhydroxyd in NH_3 zeigen, daß die genannten Hydroxyde sehr leicht Veränderungen erleiden, weshalb es sehr schwer ist, definierbare Modifikationen zu bekommen.

Doch gelang es, beim Kupfer-, Nickel- und Kadmiumhydroxyd solche zu erhalten. Die aus diesen Löslichkeitszahlen berechneten Konstanten zeigen, daß bei relativ kleinem NH_3 -Überschuß jedes Atom Kupfer 2 NH_3 bindet, während ein Atom Kadmium oder Nickel je 4 NH_3 zur Komplexbildung aufnimmt.

Demnach sind also die komplexen Kupferammoniakbasen bei

kleinem Überschuß von NH_3 nach der Formel $\text{Cu}_m(\text{NH}_3)_{2m}(\text{OH})_{2m}$ zusammengesetzt, während den Nickel- und Kadmiumammoniakbasen bei allen NH_3 -Konzentrationen die Formeln $\text{Ni}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$ resp. $\text{Cd}_m(\text{NH}_3)_{4m}(\text{OH})_{2m}$ zukommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1902—1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Vorsteher der anorganischen physikalisch-chemischen Abteilung, Herrn Professor Dr. R. ABEGG, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets gern zuerteilte Interesse, sowie für seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Anorganische und physikalisch-chemische Abt. des Chemischen Universitätslaboratoriums.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1904.