

# Studien über Ammoniumsalze

von

Dr. Richard Reik.

(Mit 4 Textfiguren.)

Aus dem Laboratorium für chemische Technologie des Prof. J. Oser an der Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1902.)

Die nachstehenden Versuche nahmen ihren Ausgang von folgender Beobachtung: Bei Gelegenheit der vergleichsweisen Darstellung von Formamid nach allen bekannten Methoden wurde der Inhalt des mit Ammoniumformiat beschickten und nach A. W. Hofmann fünf Stunden auf  $230^{\circ}$  erhitzten Einschmelzrohres direct der fractionierten Destillation im Vacuum unterworfen. Hierbei erhielt ich beträchtliche Anfangsfractionen, welche auf dem Wege zur Vorlage und in derselben sofort erstarrten. Die nähere Untersuchung des resultierenden, sehr zerfließlichen Körpers, dessen Schmelzpunkt um  $110^{\circ}$  lag, zeigte, dass unverändertes ameisensaures Ammon vorlag: das Salz war somit anscheinend im Vacuum unzersetzt destilliert worden. Da mir unter den gegebenen Versuchsbedingungen eine intermediäre Dissociation und Wiedervereinigung der Dissociationsproducte nicht wahrscheinlich erschien, in der Literatur aber meines Wissens nur ein einziger Fall von unzersetzter Vergasbarkeit eines Ammonsalzes (Salmiak<sup>1</sup>) zu finden ist, veranlasste mich diese Beobachtung, anfänglich gemeinsam mit Herrn Dr. Leopold Kohn, eine Reihe von Ammonsalzen auf ihr Verhalten unter vermindertem Drucke zu prüfen, wobei mir namentlich das Studium der sauren essigsauren Salze (es finden sich drei in der Literatur) wichtig zu sein

---

<sup>1</sup> Baker, Journ. chem. Soc., 1894, 611.

schien. Bei dieser Gelegenheit konnten auch viele irrige Literaturangaben, die Salze selbst betreffend, richtiggestellt werden.

Die neutralen Salze wurden durch Einleiten von Ammoniakgas in die durch Eis gekühlte ätherische Lösung der betreffenden wasserfreien Säure bereitet, da die Handelspräparate weder rein, noch auch, wie später zu erwähnen ist, in allen Fällen neutral sind. Das Gas passierte einen mit gebranntem Kalk und einen mit Natronkalk gefüllten Trockenthurm und trat durch einen rechtwinkelig gebogenen, sehr weiten Vorstoß in die Lösung der Säure ein. Man muss ziemlich verdünnte Lösungen verwenden, den Gasstrom lebhaft gehen lassen und außerdem durch den Rückflusskühler von Zeit zu Zeit trockenen Äther nachgießen, um Verstopfung des Zuleitungsrohres zu verhüten. Zur bequemen Analyse dieser ungemein hygroskopischen Körper diente ein an anderer Stelle<sup>1</sup> beschriebener, kleiner Filtrier- und Wägeapparat.

### Ameisensaures Ammon.

Das durch Ausfällung aus ätherischer Lösung dargestellte neutrale Ammoniumformiat ist ohneweiters nahezu rein.

Analyse: Substanz 4.4184 g auf 1000 cm<sup>3</sup>, davon je 50 cm<sup>3</sup>.<sup>2</sup>

- |  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. Substanz 0.22092 g, 0.06026 g NH <sub>3</sub> | } berechnet                 |
| = 27.27 % NH <sub>3</sub> .                      |                             |
| 2. Substanz 0.22092 g, 0.06019 g NH <sub>3</sub> |                             |
| = 27.25 % NH <sub>3</sub> ,                      | } 26.98 % NH <sub>3</sub> . |
| 3. Substanz 0.22092 g, 0.05984 g NH <sub>3</sub> |                             |
| = 27.09 % NH <sub>3</sub> ,                      |                             |

Das Ammoniumformiat lässt sich, wie schon Andreasch<sup>3</sup> mittheilt, aus heißem Alkohol unzersetzt umkrystallisieren und wurde stets in dieser Weise gereinigt.

<sup>1</sup> Chemiker-Zeitung, XXV. 11.

<sup>2</sup> Lunge bezeichnet mit vollem Rechte das Abmessen aliquoter Theile von bereiteten Lösungen an Stelle des getrennten Einwägens für verschiedene Analysen (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, I, 54) als das weitaus ungenauere Verfahren. Dasselbe musste jedoch mit Rücksicht auf die große Hygroskopicität der fraglichen Körper häufig angewendet werden.

<sup>3</sup> Berliner Berichte, 12, 973 a.

## Analyse:

- I. Versuch. 0·2483 g Substanz gaben 0·06704 g  $\text{NH}_3$ .  
 II. Versuch. 0·2329 g Substanz gaben 0·0627 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
$\text{NH}_3$ . . . . .	27·00	26·92	26·98

Der Schmelzpunkt des Salzes wird von Grailich<sup>1</sup> und Souchay und Groll<sup>2</sup> übereinstimmend mit 100° angegeben, während die von Curtius und Jay<sup>3</sup> angeführten Zahlen 114 bis 116° mit meinen Beobachtungen übereinstimmen. Es muss jedoch bemerkt werden, dass der Körper unter schwacher, oft schon bei 112° beginnender Gasentwicklung schmilzt und selbst der Schmelzpunkt des ganz reinen Salzes unscharf ist. Die gefüllten Röhrchen für die Schmelzpunktsbestimmung konnten während einiger Tage zum Trocknen im Schwefelsäure-Exsiccator belassen werden, da sich das ameisensaure Ammon beim Stehen über Schwefelsäure nicht verändert.

Analyse des über Schwefelsäure gestellten Salzes:

- I. Nach 13 Tagen: 0·1931 g Substanz gaben 0·05163 g  $\text{NH}_3$ .  
 II. Nach 25 Tagen: 0·1917 g Substanz gaben 0·05146 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
$\text{NH}_3$ . . . . .	26·74	26·84	26·98

Recht auffallend ist die Beobachtung, dass neutrales Ammoniumformiat aus überschüssiger heißer Ameisensäure unverändert auskrystallisiert, während die Bildung eines sauren Salzes zu erwarten wäre. Wie ich später berichten werde, habe ich auf diesem Wege glatt saures essigsäures Ammon erhalten. Hingegen wurde ameisensaures Ammon wiederholt mit einem großen Überschusse von wasserfreier Säure während kürzerer und längerer Zeit auf 100° erwärmt und stets das neutrale Ausgangsproduct zurückgewonnen.

<sup>1</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1858, 281.

<sup>2</sup> L. c. 1859, 323.

<sup>3</sup> Journal für praktische Chemie [2], 39, 34.

## Analyse:

- I. Versuch. 0·2372 g Substanz gaben 0·3686 g metallisches Platin, entsprechend 0·0643 g  $\text{NH}_3$ .  
 II. Versuch. 0·1878 g Substanz gaben 0·0507 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	<u>Berechnet</u>
$\text{NH}_3$ . . . . .	27·18	27·00	26·98

Auch die Destillation des neutralen Salzes bei gewöhnlichem Drucke, eine Operation, durch welche bei der Essigsäure und Propionsäure mindestens Gemische von der annähernden Zusammensetzung des einfachsauren Ammonsalzes entstehen (siehe bei den betreffenden Salzen), führt nicht zur Bildung eines sauren Ammonsalzes der Ameisensäure. Über das diesbezügliche Verhalten des Formiates liegen verschiedene Angaben vor. Pelouze<sup>1</sup> behauptet, dass das neutrale Salz bei 140° ein wenig Ammoniak abgebe und sich bei 180° in Blausäure und Wasser zersetze. Andreasch<sup>2</sup> berichtigt diese Angaben durch sorgfältige Versuche und stellt folgenden Verlauf des Vorganges fest: Nach dem Schmelzen tritt bei 155° starke Entwicklung von Ammoniak und Kohlenoxyd auf und es destilliert eine dünnflüssige, blausäurefreie, stark alkalische Fraction bis 175°. Die zweite Fraction von 175 bis 195° ist dickflüssiger, schwach sauer und gleichfalls frei von Blausäure. Die dritte Fraction über 195° (Formamid) enthält geringe Spuren von Blausäure. Vor ihm wies schon Lorin<sup>3</sup> nach, dass das hauptsächlichste Zersetzungsproduct von Ammoniumformiat Formamid ist. Allerdings tritt nach diesem Autor Blausäure in der Fraction von 180 bis 200° in reichlicher Menge auf, wie Andreasch meint, infolge Überhitzung als Product der secundären Reaction  $\text{HCONH}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HCN}$ .

Trotzdem keiner der drei Autoren die Bildung eines sauren Salzes erwähnt, wiederholte ich diesen Versuch. Ich bettete die Retorte behufs gleichmäßiger Erhitzung in ein Bad

<sup>1</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, II, 88.

<sup>2</sup> Berliner Berichte, 12, 973 a.

<sup>3</sup> Comptes-rendus, LIX, 51; Journal für praktische Chemie, XCIV, 63.

von Eisenfeilspänen und erhielt als Hauptproduct der Destillation Formamid (195 bis 209°). Den Vorlauf theilte ich in zwei Fractionen von 129 bis 144° und von 144 bis 195°, welche beide stark alkalisch reagierten, ein Umstand, der mit Rücksicht auf die saure Reaction der wässerigen Lösungen übersaurer fettsaurer Salze, die weitere Untersuchung nahezu überflüssig machte. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure hinterließen diese kleinen Antheile des Destillates wenige Krystalle, welche den Schmelzpunkt des neutralen Formiates zeigten. Nebenbei sei bemerkt, dass ich in Übereinstimmung mit Andreasch nur die Bildung ganz geringer Mengen Blausäure wahrnahm. Dagegen beobachtete ich vor längerer Zeit gelegentlich der Darstellung von Formamid durch trockene Destillation eines Gemenges von Natriumformiat und Salmiak nach Verley<sup>1</sup> reichliche Bildung von Blausäure; doch konnte hier, da ich mit großen Mengen arbeitete, allerdings leicht eine theilweise Überhitzung eingetreten sein.

Die angeführten Umstände berechtigen zur Annahme, dass ein beständiges, saures Ammonsalz der Ameisensäure nicht erhältlich ist; es bleibt nur die Möglichkeit offen, dass sich das neutrale Salz mit überschüssiger Säure zu lockeren, bei niederen Temperaturen existenzfähigen Verbindungen nach Art der sauren Nitrate vereinigen könnte.

In bester Übereinstimmung mit dieser Beobachtung steht die Thatsache, dass überhaupt kein saures Salz der Ameisensäure bekannt ist, während derartige Verbindungen der anderen Fettsäuren, namentlich der Essigsäure bekanntlich in großer Zahl beschrieben sind. Es werden zwar in einer Zusammenstellung von Salzer<sup>2</sup> zwei saure Formiate  $(\text{H} \cdot \text{COO})_2\text{Cu} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H} \cdot \text{COONa} \cdot \text{CH}_2\text{O}_2$  erwähnt und außerdem findet sich an anderer Stelle<sup>3</sup> ein saures Kaliumsalz der Ameisensäure  $\text{HCOOK} + \text{CH}_2 \cdot \text{O}_2$ . Die beiden Alkalisalze wurden von Bineau beschrieben, welcher glaubte, dieselben durch Umkrystallisieren

<sup>1</sup> Bulletin de la société chimique (3), 9, 690.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 223, 1.

<sup>3</sup> Annales de chim. et de phys. (3), XIX, 291; XXI, 183 (an beiden Stellen dieselbe Mittheilung); Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1847/48, 1, 547.

von neutralem Salz aus heißer Ameisensäure erhalten zu haben. Dem gegenüber ist festzustellen, dass nach ihm Heintz<sup>1</sup> bei seinen diesbezüglichen Versuchen in beiden Fällen neutrales Salz zurückgewann und erklärt, es gelinge nicht, ein saures ameisensaures Natron oder Kali darzustellen. Das Kupfersalz stellte C. v. Hauer<sup>2</sup> mit 21·3% Kupfer dar und Zepharovich nahm die Messung der Krystalle vor; allein Wertheim<sup>3</sup> gelang die Neudarstellung dieses Salzes nicht, und Lossen und Voss<sup>4</sup> wiesen nach, dass ein saures Kupfersalz der Ameisensäure aus der Literatur zu streichen ist, da sie beim Umkrystallisieren von Kupferformiat aus sehr heißer Ameisensäure stets neutrales Salz zurückerhielten.

**Sublimation und Destillation.** Das Ammoniumformiat lässt sich unter vermindertem Druck ohne Änderung seiner Zusammensetzung sublimieren und destillieren. Zu diesem Zweck muss die Substanz im evacuierten System mehrere Stunden bei 30 bis 40° getrocknet werden. Nach entsprechender Steigerung der Badtemperatur (circa 145°) tritt in erster Linie Sublimation ein. Dieselbe wurde wiederholt unter verschiedenen Drucken zwischen 8 und 20 *mm* mit größeren Substanzmengen ausgeführt. Ich greife zwei Analysen heraus, welche von den Sublimationen mit tiefstem und höchstem Versuchsdrucke stammen. Das Ausgangsproduct enthielt 27·2% NH<sub>3</sub>.

- I. Druck = 8·2 *mm*, Temperatur = 88°, Badtemperatur = 150°.  
0·1665 g Substanz gaben 0·0455 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Berechnet
NH <sub>3</sub> . . . . .	27·33
	<u>26·98</u>

- II. Druck = 20 *mm*, Temperatur = 101°, Badtemperatur = 165°.  
1·174 g Substanz gaben 1·8224 g Platin entsprechend  
0·319 g NH<sub>3</sub>.

<sup>1</sup> Poggendorff's Annalen, XCVIII (4. Serie, 8, 462), Jahresbericht 1856, 484.

<sup>2</sup> Sitzungsberichte der Wiener Akademie, 43, Abth. II, 548.

<sup>3</sup> Ebenda, 55, Abth. I, 7.

<sup>4</sup> Annalen der Chemie und Pharmacie, 266, 33.

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  . . . . . 27·19

Der Apparat für jene Sublimationen, deren Product analysiert werden sollte, bestand im wesentlichen aus einer kleinen Retorte, deren Hals in einem Winkel von etwa  $120^\circ$  gebogen war und einem dieser als Vorlage angeschlossenen Wägeröhrchen, dessen Boden in ein Hahnrohr auslief. Im Tubus der Retorte befand sich das Thermometer, das Wägerohr war durch entsprechende Zwischengefäße mit Manometer und Pumpe verbunden. Sobald eine genügende Substanzmenge übergangen war, wurde das Wägerohr einerseits durch den Hahn, anderseits mit seinen eingeschliffenen Stopfen verschlossen und das Sublimat konnte trocken gewogen werden.

Wenn die Sublimation eingeleitet ist, kann die Temperatur des Bades stark erhöht werden, ohne dass das Salz schmilzt; es wird nur der Gang der Verdampfung beschleunigt. Steigt der Druck im System jedoch über 25 *mm*, so beginnt das Salz plötzlich, unter spontaner Verschlechterung des Vacuums, zu schmelzen und stürmisch zu destillieren. Lässt man nun die Badtemperatur fallen (da bei der Destillation das Bad nur wenig über den Siedepunkt erhitzt sein muss), so verbessert sich in kurzer Zeit das Vacuum und es tritt Constanz des Druckes ein. Die Destillation geht sodann ruhig und gleichmäßig vor sich, auch wenn der Druck im System allmählich stark unter 25 *mm* herabgesetzt wird. Nur wenn das Salz noch Spuren von Feuchtigkeit enthält, schmilzt dasselbe bei entsprechender Badtemperatur unter vorübergehender Dissociation, ohne vorher zu sublimieren. Die beim Beginn des Schmelzens auftretende Dissociation ist in beiden Fällen so geringfügig, dass sie nur vom Manometer ausgewiesen wird, auf die Zusammensetzung des Destillates jedoch keinen Einfluss hat. Dasselbe erstarrt in der Vorlage sofort oder nach kurzer Zeit vollständig und stellt unverändertes Ammoniumformiat dar.

Analysen: Das Ausgangsproduct enthielt  $27\cdot2\%$   $\text{NH}_3$ . Destillation unter einem Drucke von 14 *mm*, Siedepunkt  $= 95^\circ$ , Badtemperatur  $= 125^\circ$ .

I. 1·6036 g Substanz auf 100 *cm*<sup>3</sup>, davon 25 *cm*<sup>3</sup> zur Analyse.

0·4009 g Substanz gaben 0·1082 g  $\text{NH}_3$ .

- II. 1·1664 g Substanz auf 100  $\text{cm}^3$ , davon 25  $\text{cm}^3$  zur Analyse.  
 0·2916 g Substanz gaben 0·0787 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
$\text{NH}_3$ . . . . .	26·99	26·99	26·98

Analytisch nachweisbare Dissociation, Zerfall in Ammoniakgas, das von der Pumpe abgesaugt wird, und freie Ameisensäure, die in der gekühlten Vorlage zurückbleibt, tritt nur ein, wenn das Salz erhitzt wird, so lange es feucht ist oder der Druck im System plötzlich stark gesteigert wird.

### Die Ammonsalze der Essigsäure.

**Neutrales Ammoniumacetat.** Berthelot fand schon im Jahre 1874,<sup>1</sup> dass das Ammoniumacetat des Handels nicht neutral, sondern sauer sei, wie er meint, nach Art des Natriumbiacetats oder Kaliumtriacetats. Außerdem enthalte dasselbe, wenn in der Wärme hergestellt, Acetamid. Ich kann bestätigen, dass das käufliche Präparat auch heute kein neutrales Acetat darstellt; sein Ammoniakgehalt nähert sich vielmehr dem des einfach sauren Salzes.

Analyse zweier verschiedener Präparate:

- I. 1·5125 g Substanz auf 250  $\text{cm}^3$ , davon je 50  $\text{cm}^3$  zur Analyse.  
 1. 0·3025 g Substanz gaben 0·0442 g  $\text{NH}_3$ .  
 2. 0·3025 g Substanz gaben 0·0435 g  $\text{NH}_3$ .  
 II. 0·3528 g Substanz gaben 0·055 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.		II.	Berechnet für	
	1.	2.		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}^2$
$\text{NH}_3$ . . . . .	14·61	14·38	15·59	22·07	12·4

Zur Darstellung des neutralen Acetates empfiehlt Berthelot,<sup>2</sup> eine Lösung desselben im lebhaften Ammoniakstrome bis zur

<sup>1</sup> Bulletin de la société chim. de Paris, 22, 440; ebenda 24, 107.

<sup>2</sup> L. c.



Krystallisation einzudampfen und die Krystalle mehrere Monate unter einer Glocke der Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auszusetzen. Smit<sup>1</sup> neutralisiert zur Darstellung des Salzes krystallisierbare Essigsäure, die auf dem Wasserbade erhitzt wird, durch Ammoniumcarbonat. Ich verwendete auch hier die eingangs beschriebene Methode und erhielt aus nahezu wasserfreier Essigsäure bei guter Kühlung recht reine Präparate. Trotzdem hielt ich es für geboten, das Salz bei jeder Neudarstellung zu analysieren. Ich greife zwei Bestimmungen heraus:

- I. 0·2995 g Substanz gaben 0·0645 g  $\text{NH}_3$ .  
 II. 0·9666 g Substanz gaben 0·211 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	<u>Berechnet</u>
$\text{NH}_3$ . . . . .	21·54	21·83	22·07

Der Schmelzpunkt des neutralen Ammoniumacetates liegt nach Kraut<sup>2</sup> bei 89°; diese Zahl, die als einzige Angabe in Beilstein's Handbuch<sup>3</sup> übergegangen ist, muss auf 112·5 bis 114° berichtigt werden. Die Bestimmung des Schmelzpunktes bereitet infolge der ungemein großen Zerfließlichkeit des Salzes Schwierigkeiten. Ich erhielt bei zahlreichen Versuchen zwischen 105 und 113° schwankende Resultate und traf schließlich folgende Anordnung: Das Salz wurde in einer kleinen dickwandigen Eprouvete mit eingesetztem Thermometer, die durch Natronkalkthürme mit der Pumpe in Verbindung stand, drei Stunden lang bei 40° getrocknet. Sodann wurde durch die Thürme trockene Luft eingelassen und die Substanz im Ölbad langsam erhitzt. Auf diese Weise erhielt ich die oben erwähnten Zahlen 112·5 bis 114°. Das Salz scheint sich beim Schmelzen zum Theile zu zersetzen, da sich schwache Gasentwicklung zeigt und die geschmolzene Substanz schon bei etwa 106° wieder erstarrt. Kraut dürfte das Salz nicht rein

<sup>1</sup> Bulletin de la société chim., 24, 539.

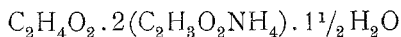
<sup>2</sup> Arch. Pharm. (2), CXVI, 38; Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1863, 321.

<sup>3</sup> I, 401.

in Händen gehabt haben. Berthelot und Smit führen keinen Schmelzpunkt an.

Sublimation und Destillation. Beide Operationen wurden in der früher angegebenen Weise ausgeführt. Hierbei stellte sich eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten des ameisensauren und des essigsauren Salzes heraus. Das neutrale Ammoniumacetat lässt sich nicht völlig unzersetzt sublimieren und destillieren, das Sublimat (Destillat) ist vielmehr stets ärmer an Ammoniak als das Ausgangsproduct. Der Ammoniakverlust entsteht nicht etwa in der Weise, dass das Salz Ammoniak abspaltet und sodann in einer bestimmten Zusammensetzung sublimiert; derselbe ist vielmehr bei verschiedenen Versuchen verschieden groß. Das Salz verdampft unter theilweiser Dissociation, wobei Entmischung der Dissociationsproducte stattfindet. Die Dämpfe zeigen für jeden Druck eine bestimmte Temperatur, welche jedoch nur wenig höher liegt (circa  $3^{\circ}$ ) als der entsprechende Siedepunkt des sauren Acetates, von dem später berichtet wird.

Ganz ebenso wie das neutrale verhält sich das käufliche Salz, das ein Gemenge von neutralem Acetat mit einem Überschusse des sauren Salzes vorstellt. Es sei schon an dieser Stelle bemerkt, dass kein Grund vorliegt, dieses 14- bis 15-procentige Salz als chemisches Individuum mit fester Zusammensetzung aufzufassen, wie es Berthelot zu thun geneigt war. Dieser Autor stellte auf Grund von Analysen des käuflichen Productes die umständliche Formel



auf,<sup>1</sup> obzwar er selbst bemerkt, dass ein Gemisch verschiedener Krystallformen vorlag und das Salz keine Garantien für Einheitlichkeit bot.

Analysen:

#### A. Sublimation von neutralem Salz.

a) Druck = 12 bis 13 *mm*, Temperatur =  $70^{\circ}$ .

I. 0.2366 g Substanz gaben 0.04281 g  $\text{NH}_3$ .

II. 0.1183 g Substanz gaben 0.02112 g  $\text{NH}_3$ .

<sup>1</sup> Bulletin de la société chim., 24, 107.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
NH <sub>3</sub> . . . . .	18·09	17·85	21·54

b) Druck = 9 *mm*, Temperatur = 66°.

0·1074 *g* Substanz gaben 0·02279 *g* NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Ausgangsproduct
NH <sub>3</sub> . . . . .	21·83

#### B. Destillation von käuflichem Salz.

a) Druck = 17 *mm*, Temperatur = 73° (Siedepunkt des sauren Salzes bei 17 *mm* = 72°).

I. 0·1972 *g* Substanz gaben 0·0293 *g* NH<sub>3</sub>.

II. 0·1972 *g* Substanz gaben 0·0294 *g* NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
NH <sub>3</sub> . . . . .	14·86	14·90	15·59

b) Druck = 15 *mm*.

0·2727 *g* Substanz gaben 0·03635 *g* NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Ausgangsproduct
NH <sub>3</sub> . . . . .	15 59

Destillation unter gewöhnlichem Druck. Nach einer Angabe von Kündig<sup>1</sup> entweicht beim Erhitzen von Ammoniumacetat anfangs sehr viel Ammoniak, bei etwa 160° bleibt das Thermometer längere Zeit constant, und es geht ein saures Destillat über; dieses enthält, wie Kündig vermuthet, saures essigsames Ammon, konnte von ihm aber nicht zur Krystallisation gebracht werden. Sobald das Thermometer über 160° steigt, destilliert viel Acetamid, bei 190° geht nahezu reines Acetamid über. Kraut<sup>2</sup> erhielt bei derselben Operation eine

<sup>1</sup> Annalen, 105, 277.

<sup>2</sup> Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1863, 321.

farblose Fraction zwischen 140 und 150°, welche durch Berührung mit einem Krystalle des neutralen oder eines sauren Salzes (siehe unten) sofort zu einer bei 50° schmelzenden Krystallmasse erstarrte; diese wird von ihm als saures Ammoniumacetat angesprochen.

Wenngleich der Schmelzpunkt des sauren Acetates in Wirklichkeit bei 66 bis 66·5° liegt, kann immerhin bestätigt werden, dass bei Destillation des neutralen essigsauen Ammons der unter Wasserabspaltung erfolgenden Bildung von Acetamid bei niedrigen Temperaturen die theilweise Abspaltung von Ammoniak vorausgeht. Hiebei resultiert regelmäßig ein Gemisch des sauren Salzes mit kleineren Mengen des neutralen Acetates, ähnlich dem käuflichen Producte. Ich erhielt wiederholt einen bei 120 bis 140° übergehenden, wasserhellen Destillationsantheil, welcher im Vacuum vom Wasser befreit wurde und sodann zu Krystallen erstarrte.

Analyse: Das Ausgangsproduct enthielt 21·8%  $\text{NH}_3$ .

0·1809 g Substanz gaben 0·027 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$$\begin{array}{rcc} & \text{Berechnet für} & \\ & \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 & \\ \text{NH}_3 & \dots\dots 14\cdot93 & \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{12\cdot4} \end{array}$$

Verhalten über Schwefelsäure. Kraut führt in seiner schon mehrfach genannten Mittheilung an, dass essigsaueres Ammon über Schwefelsäure 9% an Gewicht verliere, indem es in ein saures Salz überzugehen scheine. Dieses sei identisch mit dem durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke erhaltenen Salze und zeige nach einer Analyse von Uelsmann die Zusammensetzung  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (Schmelzpunkt 50°). Da Kraut, wie ich aus seiner Angabe des Schmelzpunktes ersehe (89°), kein neutrales Salz, sondern ein Gemisch von saurem und neutralem Acetat als Ausgangsproduct in Händen hatte, habe ich sowohl das Verhalten des neutralen, als auch des käuflichen Ammoniumacetats beim Stehen über Schwefelsäure untersucht und gefunden, dass keines von beiden bei dieser Behandlung erhebliche Mengen von Ammoniak abgibt. Die Salze vermindern sich in der Exsiccatorglocke allerdings

mit der Zeit sehr erheblich, indem sie langsam dissociieren und theils von der Schwefelsäure aufgenommen, theils an den Wänden der Glocke ausgeschieden werden. Der Ammoniakgehalt des jeweiligen Rückstandes entspricht aber, mit der Einwirkungsdauer sehr langsam abnehmend, in jedem Zeitpunkt nahezu der Zusammensetzung des Ausgangsproductes. Die Angabe Kraut's dürfte dadurch entstanden sein, dass nur das Anfangs- und Endgewicht der Substanz bestimmt wurde und der Gewichtsverlust nach einer gewissen Zeit zufällig 9% betrug. Da der Ammoniakgehalt des neutralen und sauren Salzes um 9.67% differiert, glaubte Kraut, auf diese Weise Ammoniumbiacetat erhalten zu haben. Auch die Analyse von Uelsmann erklärt sich halbwegs, wenn man annimmt, dass Kraut, der sein Salz durch Einleiten von Ammoniak in Eisessig (1.006 specifisches Gewicht) darstellte, für seine Versuche ein Gemisch von der constanten Zusammensetzung des käuflichen Salzes verwendete (14 bis 15%) und eine sehr lange Versuchsdauer voraussetzt; in dieser Weise dürfte ein die Zusammensetzung des Biacetates annähernd aufweisendes Salz entstanden sein, dessen Schmelzpunkt um 16° tiefer lag als der der reinen Verbindung.

Analysen:

I. Neutrales Ammoniumacetat, 5 Monate im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden:

0.269 g Substanz gaben 0.058 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  ..... 21.56

Ausgangsproduct  
21.83

II. Käufliches Ammoniumacetat. Das Ausgangsproduct enthielt 15.59% Ammoniak:

Dauer der Einwirkung	Gramm Substanz	Gramm $\text{NH}_3$	Procente $\text{NH}_3$
3 Wochen .....	0.2167	0.0333	15.37
8    »       .....	0.2933	0.0444	15.14
12   »       .....	0.247	0.03737	15.13
33   »       .....	0.2841	0.04094	14.41

**Saures Ammoniumacetat.** Da durch keine dieser beiden von Kraut angegebenen Methoden ein einheitliches saures Salz gebildet wird, musste eine andere Darstellungsweise für dasselbe gesucht werden. Am nächsten lag der Versuch, das neutrale Salz mit heißer überschüssiger Säure zu behandeln; dieser wurde indessen fürs erste beiseite gelassen, da Berthelot angibt,<sup>1</sup> durch Auflösen von käuflichem essigsauren Ammon im gleichen Gewichte von krystallisirbarer Essigsäure ein in langen Nadeln schön krystallisiertes Salz von complicierter Zusammensetzung erhalten zu haben. Der Ammoniakgehalt betrug 9·5%, außerdem enthielt das Salz 51% »freie« Essigsäure. Berthelot stellt auf Grund dieser Zahlen die Formel  $2C_2H_4O_2NH_3 \cdot 3C_2H_4O_2 \cdot H_2O$  auf und theilt weiters mit, dass dieses Salz neuerdings in krystallisirbarer Essigsäure aufgelöst oder in Gegenwart eines Überschusses von gewöhnlicher Essigsäure dargestellt, mit denselben Eigenthümlichkeiten und in derselben Zusammensetzung wieder auskrystallisire. Dagegen konnte er weder ein dem Kaliumsalz  $C_2H_3O_2K \cdot C_2H_4O_2$  entsprechendes Biacetat, noch ein mit dem Natriumsalz  $C_2H_3O_2Na \cdot 2C_2H_4O_2$  correspondierendes Triacetat darstellen.

Die Beobachtung, dass Ammoniumacetat aus essigsaurer Lösung durch Zusatz von Äther mit geringerem Ammoniakgehalt ausgefällt wird, zeigte mir den ersten Weg zur Gewinnung des reinen Biacetats. Die Darstellung gelingt nicht durch einmalige Ausfällung. Es entsteht vielmehr, ob man nun von neutralem oder käuflichem Acetat ausgeht und die Lösung durch Eisessig in der Kälte oder Wärme bewerkstelligt, bei der ersten Fällung stets ein Salz, das 13 bis 14% Ammoniak enthält (vergl. die Zusammensetzung des käuflichen Productes). Diese Übereinstimmung kann mich indes nicht veranlassen, die Existenz eines einheitlichen Acetates von dieser Zusammensetzung anzunehmen; es zeigt sich vielmehr, dass bei Versuchen mit diesen Verbindungen Operationen, welche in ähnlicher Weise wiederholt werden, häufig zu Gemischen von annähernd constanter Zusammensetzung führen. So erhielt ich

<sup>1</sup> Bulletin de la société chim., 24, 107.

bei anderer Gelegenheit wiederholt eine Zwischenstufe mit 15% und eine solche mit 21% Ammoniak. Auch ist auf den bereits erwähnten Umstand an dieser Stelle hinzuweisen, dass das von Berthelot in den Jahren 1872 und 1875 untersuchte käufliche Präparat annähernd denselben Ammoniakgehalt aufwies wie die Handelsproducte, die ich in Händen hatte. Es ist daher, nebenbei bemerkt, auch keineswegs für die Einheitlichkeit beweisend, wenn Berthelot anführt, das oben erwähnte 9 $\frac{1}{2}$  procentige Acetat einigemale dargestellt zu haben.

Wenn man das von der ersten Ausfällung mit Äther resultierende 13- bis 14procentige Salzgemisch neuerdings in Eisessig löst und mit Äther fällt, erhält man das einfach saure essigsäure Ammon.

Erster Versuch. 15·5procentiges Salz wurde in überschüssigem Eisessig in der Kälte gelöst. Nachdem die Lösung einen Tag gestanden hatte, wurde trockener, alkoholfreier Äther bis zur vollständigen Ausfällung zugesetzt. Das resultierende, mikrokrySTALLINISCHE Salz wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen.

I. 0·2053 g Substanz gaben 0·0286 g NH<sub>3</sub>.

II. 0·2053 g Substanz gaben 0·029 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	I.	II.
NH <sub>3</sub> . . . . .	13·93	14·12

Zweiter Versuch. Neutrales Salz wurde in der Kälte gelöst und nach eintägigem Stehen wie oben gefällt.

0·2411 g Substanz gaben 0·03244 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Ausgangsproduct
NH <sub>3</sub> . . . . .	13·46
	21·8

Dritter Versuch. 11 g neutrales essigsäures Ammon wurden mit 72 g 100procentiger Essigsäure acht Stunden am Wasserbade unter Abhaltung von Feuchtigkeit erwärmt und wie oben mit Äther ausgefällt.

0·1467 g Substanz gaben 0·02024 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	Ausgangsproduct
$\text{NH}_3$ . . . . .	21·8
13·79	

Vierter Versuch. Das Reactionsproduct vom zweiten Versuche ( $14\cdot07\%$   $\text{NH}_3$ ) wurde neuerdings gelöst, 17 Tage mit der Säure in Berührung gelassen und sodann gefällt.

0·1746 g Substanz gaben 0·2197 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
$\text{NH}_3$ . . . . .	12·4
12·58	

Dieses saure Salz entsteht indessen entgegen den Angaben Berthelot's viel glatter, wenn man neutrales Acetat in heißer Essigsäure auflöst und einfach auskrystallisieren lässt. Das neutrale Salz wird mit möglichst reinem Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles gelöst ist. Die dickflüssige Lösung erstarrt im Exsiccator zu einem Krystallbrei, welcher zwischen Filtrierpapier rasch abgepresst und mit trockenem alkoholfreiem Äther ausgewaschen wird.

I. Neutrales Acetat und Essigsäure in gleichen Mengen:

0·2929 g Substanz gaben 0·03765 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  . . . . . 12·85.

II. 46 g neutrales Acetat auf 60 g Essigsäure:

0·2671 g Substanz gaben 0·034 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  . . . . . 12·73.

III. 45 g neutrales Acetat auf 55 g Essigsäure:

0·5572 g Substanz gaben 0·06825 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  . . . . . 12·25.



## IV. 155 g neutrales Acetat auf 180 g Essigsäure.

0·2791 g Substanz gaben 0·035 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$\text{NH}_3$  . . . . . 12·54.

Ich begnüge mich mit der Anführung dieser vier voneinander unabhängig und zu verschiedenen Zeitpunkten vorgenommenen Darstellungen und Analysen des Biacetats, wenngleich mir ein reichlicheres Belegmaterial zur Verfügung steht. Es ist selbstverständlich, dass dieser Versuch sehr oft und mit wechselnden Mengen von Essigsäure wiederholt wurde, da Berthelot nach derselben Methode die Verbindung  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{NH}_3 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erhielt, ein Biacetat aber nicht darstellen konnte. Bei allen meinen Versuchen resultierte glatt dieses einfachsaure Ammonsalz, während es mir überhaupt nicht gelang, eine ammoniakärmere Verbindung der Essigsäure zu gewinnen. Es zeigte sich vielmehr die eigenthümliche Erscheinung, dass saures Ammoniumacetat, wenn es neuerdings mit krystallisirbarer Essigsäure zusammengebracht und kurz oder auch länger auf  $100^\circ$  erwärmt wird, mit höherem Ammoniakgehalt wieder auskrystallisiert.

Erster Versuch. 27 g Biacetat wurden mit dem gleichen Gewichte krystallisirbarer Essigsäure unter Abhaltung von Feuchtigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung erstarrte, über Schwefelsäure gestellt, nach längerer Zeit zu Krystallen, welche sorgfältig zwischen Filtrirpapier abgepresst und sodann mit alkohol- und wasserfreiem Äther ausgewaschen wurden.

I. 0·4416 g Substanz gaben 0·0688 g  $\text{NH}_3$ .

II. 1·235 g Substanz gaben 0·189 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.	Ausgangsproduct
$\text{NH}_3$ . . . . .	15·58	15·30	12·54

Zweiter Versuch. 22 g Biacetat wurden mit 25 g nahezu wasserfreier Essigsäure durch 3 Stunden am Wasserbade erwärmt und die sich beim Stehen über Schwefelsäure auscheidenden Krystalle wie oben behandelt.

2·3631 g Substanz gaben 0·3462 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

	Ausgangsproduct
$\text{NH}_3$ . . . . .	12·54
14·65	

Es konnte mithin unter den angegebenen Versuchsbedingungen die von Berthelot erhaltene Verbindung nicht dargestellt werden; gegen seine Angabe sind aber auch theoretische Bedenken zu erheben. Abgesehen davon, dass nur ganz wenige Ammonsalze organischer Säuren Krystallwasser enthalten, wird durch den Umstand, dass das neutrale Ammoniumacetat ebenso wie das Biacetat frei von Krystallwasser ist, die Existenz einer Verbindung  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  unwahrscheinlich gemacht.

Th. Salzer<sup>1</sup> stellt in einer Untersuchung über den Krystallwassergehalt der Salze mit Hilfe von zahlreichen Belegen aus der Literatur folgende Gesetzmäßigkeit auf: »Wenn eine einbasische Säure mit einem Metalle außer dem neutralen Salz auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle (bezogen auf ein Molekül Säure) mit zunehmendem Säuregehalte geringer.« Sämmtliche diesem Autor bekannten Salze, zu denen die Essigsäure das Hauptcontingent stellt, entsprechen dieser Regel, bis auf das besprochene Acetat Berthelot's, dessen Existenz daher schon von Salzer bezweifelt wird.

Es wäre wohl denkbar, dass es ein nur bei niederen Temperaturen existenzfähiges, krystallwasserfreies Salz der Essigsäure nach Art des Kalium-<sup>2</sup> und Natrium-Triacetates geben könnte, welch letztere von Lescoeur<sup>3</sup> unzweifelhaft dargestellt wurden. Allein die Bildung einer einheitlichen 9·5-procentigen Zwischenstufe mit Krystallwasser kann aus den angeführten Gründen und mit Rücksicht auf die Untersuchungen Lescoeur's über die Alkalisalze ausgeschlossen werden.

Immerhin ist nach meinen Versuchen die Wahrscheinlichkeit groß, dass ein ammoniakärmeres Salz der Essigsäure als

<sup>1</sup> Annalen, 223, 1.

<sup>2</sup> Berthelot. Annales de chim. et de phys.. (4), XXX, 528.

<sup>3</sup> L. c. (6), XXVIII, 241, 245.

das Biacetat überhaupt nicht existiert, wie ja Lescœur<sup>1</sup> vom Lithium nur ein Biacetat, nicht aber ein Triacetat erhalten konnte; auch das neutrale Thalliumsalz vereinigt sich nur mit einem Molecül Essigsäure, und zwar zu einem schon bei gewöhnlicher Temperatur recht unbeständigen Biacetat.

Sublimation und Destillation. Während das neutrale Salz, wie erwähnt wurde, beim Erhitzen im Vacuum zum Theile dissociiert, kann das Ammoniumbiacetat unter vermindertem Drucke völlig unzersetzt destilliert, beziehungsweise bei sehr niederen Drucken sublimiert werden. Beide Operationen werden in der früher beschriebenen Weise ausgeführt.

Erster Versuch. Destillation eines 12·25procentigen Salzes. Druck = 9 *mm*, Temperatur = 61°.

0·4061 *g* Substanz gaben 0·0494 *g* NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

NH<sub>3</sub> . . . . . 12·17.

Zweiter Versuch. Destillation eines 12·56procentigen Salzes. Druck = 16 *mm*, Temperatur = 71°.

I. 0·2388 *g* Substanz gaben 0·02954 *g* NH<sub>3</sub>.

II. 0·598 *g* Substanz gaben 0·0741 *g* NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	I.	II.
NH <sub>3</sub> . . . . .	12·37	12·39.

Das Biacetat schmilzt ohne Gasentwicklung zwischen 66° und 66·5°, und zwar zeigen alle Präparate, ob sie nun durch Ausfällung mit Äther gewonnen, oder durch Krystallisation aus heißer Essigsäure bereitet wurden, oder von der Destillation herrühren, genau denselben Schmelzpunkt.

Das saure essigsäure Ammon ist in Alkohol ziemlich leicht löslich. Durch Zusatz von Äther wird es aus der Lösung jedoch nicht unverändert ausgeschieden. Das ausfallende Salzgemisch besteht vielmehr fast ausschließlich aus neutralem Ammoniumacetat.

<sup>1</sup> L. c.

Erster Versuch. 12·75procentiges Biacetat wurde in Alkohol gelöst, mit Äther gefällt und ausgewaschen.

0·1886 g Substanz gaben 0·0394 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$$\text{NH}_3 \dots\dots 20\cdot89 \qquad \underbrace{\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4}_{22\cdot07}$$

Zweiter Versuch. 12·25procentiges Biacetat wie oben behandelt.

0·2347 g Substanz gaben 0·04943 g  $\text{NH}_3$ .

In 100 Theilen:

$$\text{NH}_3 \dots\dots 21\cdot06.$$

In ähnlicher Weise wird eine wässrige Lösung von Kaliumhydrosulfat durch Weingeist in normales Salz und in Schwefelsäure zerlegt, ein Vorgang, welcher auf Grund der Unlöslichkeit des normalen Kaliumsulfats in Alkohol vollkommen verständlich ist, da ja durch weiteren Zerfall des Anions  $\text{HSO}_4'$  in  $\text{H}^+$  und  $\text{SO}_4''$  auch die Ionen des neutralen Sulfates in der Lösung anwesend sind.

Zur Erklärung der Umsetzung des sauren Ammoniumacetates in das neutrale Salz könnte man in analoger Weise die Dissociation des sauren Salzes in alkoholischer Lösung heranziehen; dem steht jedoch die anscheinend gleich geringe Löslichkeit beider Salze in Äther entgegen. Die diesbezüglich unternommenen Versuche lassen die Bildung eines intermediären Productes wahrscheinlich erscheinen, sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Bei Niederschrift dieser Mittheilung finde ich die an dieser Stelle einzufügende, ihrer Quelle nach nicht näher bezeichnete Angabe,<sup>1</sup> dass das saure Ammoniumacetat mit Alkohol Additionsproducte bilde.

---

<sup>1</sup> Lunge, »Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks«, 4. Auflage von Dr. Hippolyt Kohler, S. 262. Als Bildungsweise des sauren Ammoniumacetates (Schmelzpunkt fehlt) wird Ammoniakabspaltung aus neutralem Acetat (Schmelzpunkt 89°, mithin Handelsproduct, d. h. Gemisch der beiden

Wegen der erwähnten Einwirkung von Alkohol auf das Biacetat muss zum Auswaschen dieses Salzes alkoholfreier Äther verwendet werden.

Die wässrige Lösung des Biacetats reagiert stark sauer.

### Die Ammonsalze höherer Fettsäuren.

Das neutrale propionsaure Ammon verhält sich nach einer Angabe Sestini's<sup>1</sup> bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke ganz analog dem essigsauren Salze. Dasselbe entwickelt, in einer kleinen Retorte erhitzt, Ammoniak, und zwischen 130 bis 150° destilliert das saure Salz in Form einer farblosen Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrt. Ein Gemisch dieses Salzes mit einer gewissen Menge von neutralem Salz soll sich nach demselben Autor bilden, wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes längere Zeit unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen lässt.

Auch im Vacuum spaltet das neutrale propionsaure Ammon Ammoniak ab; dasselbe schmilzt unter lebhafter Ammoniakentwicklung und destilliert sodann als nahezu reines, einfach saures Propionat über.

Analyse: 4·574 g Substanz auf 250 cm<sup>3</sup>, hievon je 25 cm<sup>3</sup>.

- I. 0·4574 g Substanz gaben 0·0438 g NH<sub>3</sub>.
- II. 0·4574 g Substanz gaben 0·044 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
NH <sub>3</sub> . . . . .	9·58	9·62	10·3

Die Destillate des buttersauren und isobuttersauren Ammons erstarrten nicht spontan. Das neutrale isovaleriansaure Ammon hingegen liefert ein festes, einheitliches Destillationsproduct von saurem Salz, und zwar verhält sich dieses Salz ähnlich dem

Acetate) bezeichnet. Autor erwähnt, in Übereinstimmung mit meinen Beobachtungen, dass das saure Salz viel beständiger als das neutrale, leicht zerfließlich und löslich in Alkohol sei und fügt hinzu, dass sich dasselbe bei 120° (Druckangabe fehlt) unzersetzt sublimieren lasse.

<sup>1</sup> Zeitschrift für Chemie, 1871 (14), 35.

propionsauren Ammon, spaltet aber unter vermindertem Drucke sofort mehr als ein Äquivalent Ammoniak ab und destilliert zum größten Theile als Trivalerat  $C_5H_9O_2NH_4 \cdot 2C_5H_{10}O_2$  über.

Analysen:

Erster Versuch. 0·262 g Substanz gaben 0·0165 g  $NH_3$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$C_5H_9O_2 \cdot NH_4 \cdot C_5H_{10}O_2$	$C_5H_9O_2 \cdot NH_4 \cdot 2C_5H_{10}O_2$
$NH_3$ .....	6·3	7·66
		5·26

Zweiter Versuch. 2·154 g Substanz auf 250  $cm^3$ , hievon 25  $cm^3$  zur Analyse:

I. 0·2154 g Substanz gaben 0·0125 g  $NH_3$ .

II. 0·2154 g Substanz gaben 0·0126 g  $NH_3$ .

In 100 Theilen:

	I.	II.
$NH_3$ .....	5·80	5·85.

Dem in der Medicin verwendeten Ammonsalze der Isovaleriansäure kommt nach Berthelot<sup>1</sup> die Zusammensetzung dieses zweifach sauren Salzes zu. Das correspondierende Kalium- und Natriumsalz der Isovaleriansäure hat Lescœur<sup>2</sup> dargestellt.

Das Destillat von isocapronsauerm Ammoniak wurde auch nach längerem Stehen über Ätzkali nicht fest.

### Anorganische Ammonsalze.

Salze der Salpetersäure. Von der Salpetersäure sind nebst zwei basischen Salzen<sup>3</sup> und dem neutralen Nitrat zwei saure Ammonsalze bekannt,  $NH_4NO_3 + 2HNO_3$  und  $NH_4NO_3 + HNO_3$ , welche von Ditte<sup>4</sup> durch Auflösung von Ammoniumnitrat in rauchender Salpetersäure erhalten wurden. Von diesen

<sup>1</sup> Bulletin de la société chim. de Paris, 27, 104.

<sup>2</sup> L. c.

<sup>3</sup> Raoult, Compt. rend., LXXVI, 1261; Troost, Compt. rend., 94, 789.

<sup>4</sup> Compt. rend., 89, 576.

letzteren Salzen sei erwähnt, dass sie nach der Angabe ihres Entdeckers in der Wärme unter Abgabe von Salpetersäuredämpfen dissociieren, deren Tension für jede Temperatur einen bestimmten Wert erreicht, und zwar für das Binitrat 760 *mm* bei 130°, für das Trinitrat 760 *mm* bei 125°. Neutrales Ammoniumnitrat schmilzt nach Veley<sup>1</sup> beim allmählichen Erhitzen bei 159° und fängt bei 186° (nach Berthelot bei 210°) an, sich in Wasser und Stickoxydul zu zersetzen. Nach W. Smith<sup>2</sup> schmilzt es, ohne vorher in saures Salz verwandelt zu werden, spaltet aber bei der Erhitzung Ammoniak und Salpetersäure ab.

Unter vermindertem Drucke lässt sich Ammoniumnitrat völlig unzersetzt destillieren. Der Siedepunkt liegt für den Druck von 11 *mm* bei 210°. Das Salz wurde im Luftbade vorsichtig bis zum Schmelzen und sodann mit freier Flamme erhitzt. Das Destillat tropfte als schwere Flüssigkeit in die angeschmolzene Vorlage und erstarrte sofort zu einer völlig trockenen, compacten Masse. Es wurden größere Mengen des Salzes destilliert; der Siedepunkt blieb vollkommen constant.

Analyse:

0.19 g Substanz gaben 0.0413 g NH<sub>3</sub>.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>
NH <sub>3</sub> . . . . . 21.73	21.25

Schwefelsaures Ammon. Marchand<sup>3</sup> gibt an, dass Ammoniumsulfat bei 140° schmilzt und sich von 280° an zersetzt. Hodgkinson und Bellairs<sup>4</sup> berichten über die Einwirkung von Metallen auf geschmolzenes Ammoniumsulfat. W. Smith<sup>5</sup> hingegen stellt fest, dass Ammoniumsulfat überhaupt nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen Ammoniak abgibt und fast reines, geschmolzenes saures Ammoniumsulfat hinterlässt.

<sup>1</sup> Journ. chem. soc., 1883, 1, 370.

<sup>2</sup> Centralblatt, 1895, II, 564.

<sup>3</sup> Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, II, 2, S. 268.

<sup>4</sup> Centralblatt, 1895, II, 209.

<sup>5</sup> L. c., 563.

Mit diesen Angaben von Smith stimmt das von mir beobachtete Verhalten des schwefelsauren Ammons unter vermindertem Drucke überein. Ammoniumsulfat lässt sich im Vacuum weder unzersetzt destillieren, noch sublimieren; es geht vielmehr wie bei gewöhnlichem Drucke in saures Ammoniumsulfat über. Dieses saure Salz schmilzt zwar, lässt sich aber auch seinerseits, mit freier Flamme so hoch als möglich erhitzt, nicht destillieren. Der Kolbenrückstand eines derartigen Versuches wurde der Analyse unterworfen.

0.866 g Substanz gaben 1.834 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für	
	$\text{NH}_4\cdot\text{HSO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
$\text{SO}_4$ .....	87.13	83.48      72.73

Von den neutralen Salzen ist mithin im Vacuum lediglich das Formiat und das Nitrat unzersetzt flüchtig, während das Acetat theilweise dissociiert. Das Propionat und das Isovalerianat spaltet beim Schmelzen Ammoniak ab, und ersteres destilliert als einfach saures, letzteres als zweifach saures Salz über. Das saure Acetat destilliert und sublimiert völlig unzersetzt. Das neutrale Sulfat spaltet beim Erhitzen im Vacuum wie bei gewöhnlichem Druck Ammoniak ab und verwandelt sich in saures Salz.

An dieser Stelle mögen schließlich einige Worte über die maßanalytische Ammoniakbestimmung Platz finden. Von allen zu diesem Zweck vorgeschlagenen Indicatoren komme ich immer wieder auf Methylorange als den bestgeeigneten zurück. Voraussetzung ist allerdings die Verwendung von Salzsäure als Maßflüssigkeit (am besten halbnormal), da beim Arbeiten mit Schwefelsäure der Farbumschlag aus naheliegenden Gründen viel unsicherer ist. Dieser Umstand steht der Anwendung von Methylorange jedoch keineswegs im Wege, da Salzsäure, wie bekannt, auch von allen anderen Gesichtspunkten aus der Schwefelsäure als Maßflüssigkeit vorzuziehen ist.



## Dynamische Dampfspannkraftmessung.

Da einerseits Georg W. A. Kahlbaum<sup>1</sup> durch seine umfangreichen Untersuchungen nachgewiesen hat, dass die statische und dynamische Methode der Dampfspannkraftmessung übereinstimmende Resultate geben, anderseits die Untersuchung der vorliegenden, sehr hygroskopischen Substanzen nach der statischen Methode große Schwierigkeiten bietet, wurde die Dampfspannkraft des sauren essigsauren Ammons nach der dynamischen Methode bestimmt.

Trotz des reichen Materials, das die Studien Kahlbaum's für diese Methode der Dampfspannkraftmessung bieten, musste ich zahlreiche Versuche machen, um einen für meine Bestimmungen brauchbaren Apparat zu finden. Es scheint eben, wie auch aus Kahlbaum's Untersuchungen hervorgeht, keine allgemein verwendbare Apparatur für derartige Messungen zu geben, die Methode muss vielmehr dem einzelnen Fall angepasst werden. So unsicher und mühevoll ich anfangs arbeitete, so elegant und zuverlässig giengen trotz der großen Hygroskopicität und zweifellosen Dissociationsneigung der untersuchten Salze die Bestimmungen vor sich, als die richtige Form gefunden war. Die nachfolgend angegebenen Werte stellen sämtliche mit dem zu beschreibenden Apparate gemachten Beobachtungen »ohne jede Einschränkung oder Wahl« dar. Es liegt mir ferne, jedes der einzelnen Resultate, absolut betrachtet, als vollkommen genau anzusehen, da meine Instrumente nicht hinreichend zuverlässig waren, um dieser Anforderung zu genügen, wenngleich ich sorgfältig ausgekochte Manometer und speciell für diese Bestimmungen verfertigte Thermometer verwendete. Da jedoch alle Parallelversuche bei gleicher Temperatur übereinstimmende Resultate ergaben, dürften die gefundenen Werte relativ immerhin als zuverlässig anzusehen sein und die durch graphische Darstellung derselben gewonnenen, durchaus stetig verlaufenden Curven die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur für das untersuchte Salz in entsprechender Weise verbildlichen.

---

<sup>1</sup> Studien über Dampfspannkraftmessungen. Basel 1893.

Der Apparat (Fig. 1) besteht im wesentlichen aus dem Siedekölbchen *A* mit angeschmolzener Vorlage *B*, an dessen Capillare einige mit Schwefelsäure beschickte Tropfenzähler angeschlossen sind; die birnenförmige Erweiterung der Vorlage ist in eine große, etwa fünf Liter fassende Flasche *C* eingeschliffen, welche ihrerseits durch einen mit Kali beschickten Trockenthurm *D* mit den zwei Manometerflaschen in Verbindung steht. Zwischen das letzte Manometer und die Pumpe ist noch eine mit Schwefelsäure beschickte Flasche eingeschaltet zu denken. Der ganze Apparat ist durch ein T-Rohr

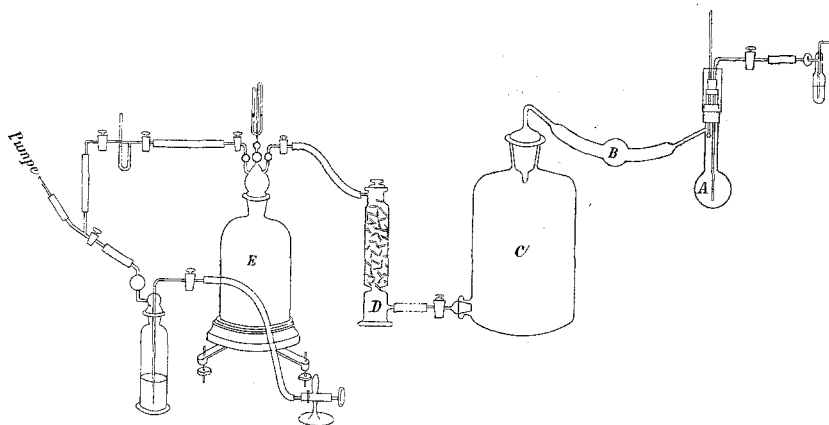


Fig. 1.

einerseits an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, andererseits mit mehreren Schwefelsäure enthaltenden Waschflaschen (mit Capillarrohr) mit Hahn verbunden, denen schließlich noch ein Habermann'scher Hahn vorgeschaltet ist. Alle Theile des Apparates sind durch Schliffe, beziehungsweise sehr dicke Vacuumschläuche miteinander verbunden, nur das Siedekölbchen ist zur Aufnahme des Thermometers und der Capillare mit einem Gummistopfen versehen, welcher durch den von Kahlbaum ersonnenen einfachen Quecksilberverschluss<sup>1</sup> gedichtet wird.

<sup>2</sup> Berliner Berichte, 28 (1895), S. 392. Um den Hals des Kölbchens ist ein Kautschukring gelegt, über den ein aus einem abgesprengten weiteren Glasrohre gefertigter Becher gestülpt wird, der mit Quecksilber anzufüllen ist.

Wenn der Hahn der Capillare einerseits und der letzte Hahn vor der Pumpe anderseits geschlossen ist, stellt der Apparat für eine weit über die Versuchsdauer hinausreichende Zeit hin ein vollkommen dichtes System dar.

Zur Ausführung der Bestimmung wurde in erster Linie die in das Siedekölbchen eingebrachte Substanz durch schwaches Erwärmen unter gleichzeitiger Evacuierung (anfänglich im langsamen, trockenen Luftstrom) vollkommen getrocknet. Sodann wurde in der Regel in den bis zur Wirkungsgrenze der Wasserstrahlpumpe evacuierten, geschlossenen Apparat durch den Habermann'schen Hahn und die mit Capillarröhren versehenen Waschflaschen eine entsprechende Menge trockene Luft eingelassen und die Messung vorgenommen. Einige Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass der Apparat mit der in Thätigkeit befindlichen Wasserstrahlpumpe neuerdings in Verbindung gesetzt und die nächste Messung bei niedrigerem Druck gemacht wurde. Sämmtliche Bestimmungen giengen indes zur Vermeidung jeder Druckschwankung bei vollkommen geschlossenem Apparat vor sich; da somit keine Luft durchgeleitet werden konnte, wurden in das Kölbchen mit der Substanz einige Platinschnitzchen und kurze dünne Capillaren eingebracht. Die erste Ablesung wurde nach etwa einer halben Stunde, die letzte Controlablesung nach etwa einer Stunde vorgenommen; hiebei ergaben sich selten und auch dann geringfügige Differenzen. In der Regel wurde bei einem Versuch nur eine einzige Bestimmung ausgeführt, nur von den in Tabelle I unter 13 bis 20 angegebenen Werten wurden jeweils mehrere bei einem einzigen Versuch gewonnen. Aber auch bei diesen Bestimmungen wurde die erste Ablesung erst gemacht, nachdem Druck und Temperatur sich längere Zeit hindurch ganz constant gezeigt hatten und nach geraumer Zeit durch eine zweite Ablesung controliert.

Tabelle I.  
Saures essigsäures Ammon.

	Temperatur	Temperatur des Bades	Corrigierte Temperatur	Druck in Millimetern
	in Graden Celsius			
1	66·2	80	66·4	12·4
2	66·4	85	66·6	12·5
3	66·6	85	66·8	12·8
4	68	82	68·2	13·7
5	69	86	69·2	14·6
6	70·1	87	70·3	15·5
7	71·2	89	71·4	16·2
8	71·8	90	72	16·8
9	73·6	91	73·8	18·5
10	75·8	90	76	21
11	78·2	90	78·5	23·5
12	80	97	80·3	25·9
13	83·8	100	84·1	32·7
14	86·2	117	86·6	37
15	89·1	117	89·5	44·3
16	92·5	125	93	51·8
17	94·8	120	95·3	59
18	97·9	120	98·5	70·3
19	98·8	123	99·4	73·1
20	99·6	121	100·2	76·9

Aus den in vorstehender Tabelle unter 1 bis 12 angeführten Beobachtungen wurde die Curve (Fig. 2) construiert, wobei die corrigierten Werte der Temperatur in Anwendung kamen. Die Curve (Fig. 3) wurde aus sämtlichen Beobachtungen (in kleinerem Maßstabe) dargestellt.

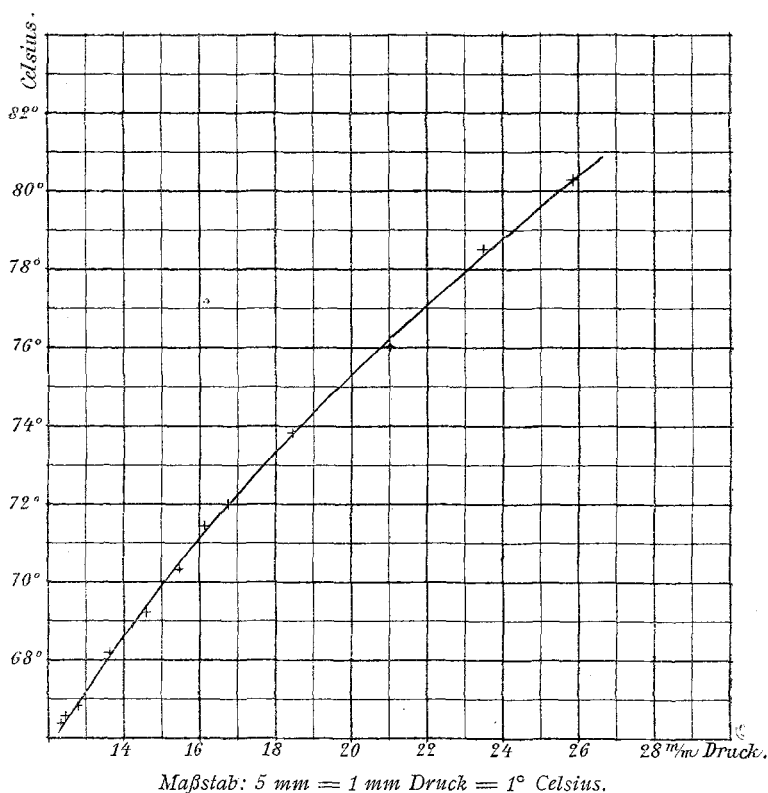


Fig. 2.

Aus der Curve Fig. 2 und einer in demselben Maßstabe construierten Curve, entsprechend den Bestimmungen 13 bis 20, welche ihres großen Formates wegen nicht reproducirt wird, wurden die nachfolgenden Werte abgelesen.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Anlangend die Genauigkeit der graphischen Methode der Interpolation vergleiche Kahlbaum, Siedetemperatur und Druck, S. 69 ff. und Studien über Dampfspannkraftmessungen, I, S. 66 ff.

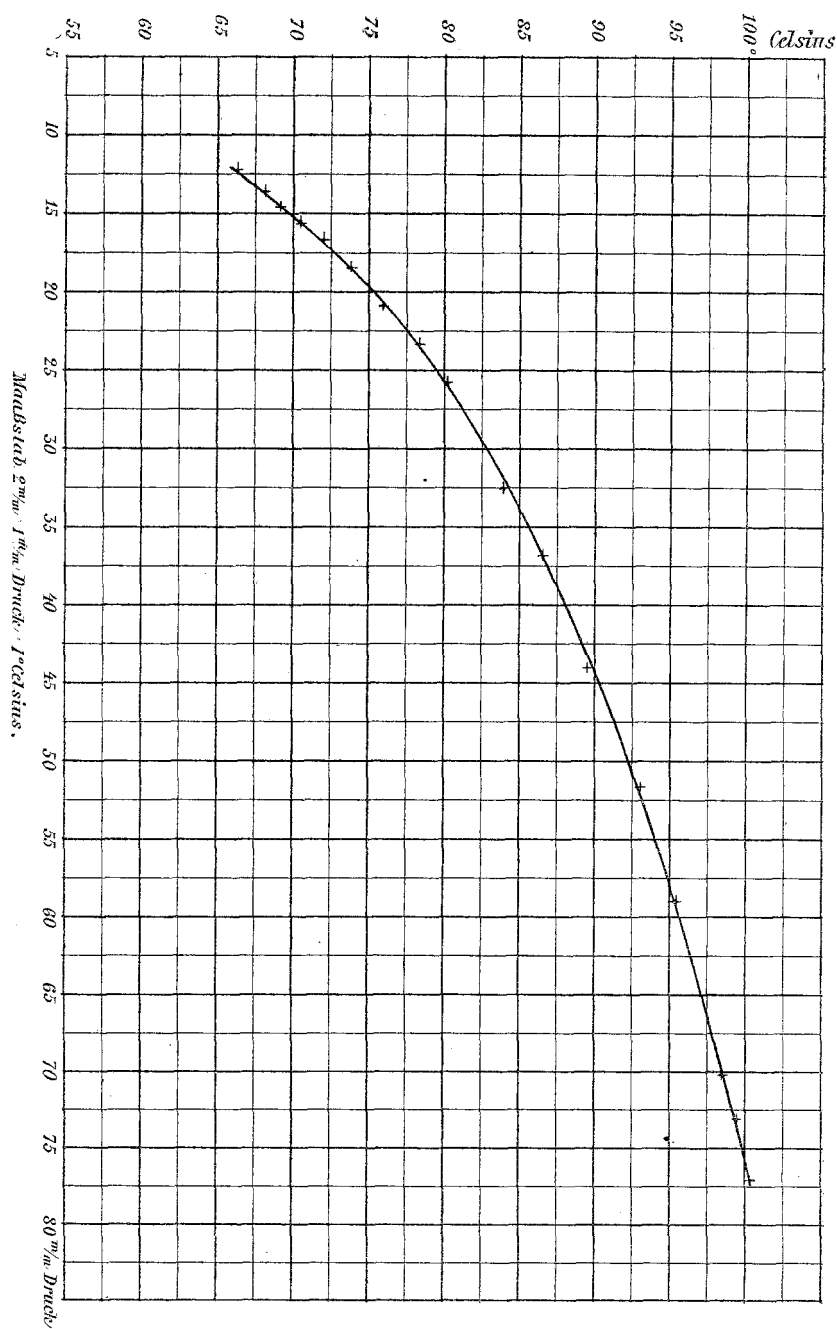


Fig. 3.

Tabelle II.  
Dampfspannkraft des sauren essigsauren Ammons.

Nach Millimeter geordnet.

Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius
13	67·2	28	81·5	56	94·3
14	68·6	30	82·7	58	95
15	69·8	32	83·9	60	95·6
16	71	34	84·9	62	96·2
17	72·2	36	85·9	64	96·8
18	73·2	38	86·9	66	97·4
19	74·2	40	87·9	68	98
20	75·2	42	88·8	70	98·6
21	76·2	44	89·7	72	99·1
22	77·1	46	90·55	74	99·6
23	77·95	48	91·35	76	100·1
24	78·75	50	92·1	77	100·3
25	79·5	52	92·85		
26	80·2	54	93·6		

Tabelle III.  
Kochpunkte des sauren essigsauren Ammons.

Nach Graden Celsius geordnet.

Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern	Temperatur in Graden Celsius	Druck in Millimetern
67	12·9	79	24·4	91	47·2
68	13·6	80	25·7	92	49·8
69	14·4	81	27·2	93	52·4
70	15·2	82	28·8	94	55·2
71	16	83	30·4	95	58
72	16·9	84	32·2	96	61·2
73	17·8	85	34·2	97	64·5
74	18·8	86	36·2	98	68
75	19·8	87	38·2	99	71·8
76	20·8	88	40·4	100	75·7
77	21·95	89	42·6		
78	23·1	90	44·8		

Ammoniumformiat. Wie schon früher erwähnt, tritt bei Erwärmung des sorgfältig getrockneten Ammoniumformiates in erster Linie Sublimation ein; da überdies die Destillation nach dem Schmelzen sehr stürmisch vor sich geht, wurden nur die Sublimationspunkte des Ammoniumformiates bestimmt, wobei den Versuchen bei einer Dampftemperatur von wenig über  $100^{\circ}$  eine Grenze gesetzt ist, da man bei sublimierenden Körpern, wie schon Krafft und Dyes<sup>1</sup> gelegentlich der Bestimmung von Sublimationspunkten bei niederen Drucken beobachtet haben, für richtige Thermometereinstellung das Bad stark überhitzen muss. Es sei hinzugefügt, dass die Sublimationspunkte etwas zu niedrig sind, da die Thermometerkugel sich mit dem Sublimat beschlägt.

Tabelle IV.  
Sublimationspunkte des Ammoniumformiates.

	Tempe- ratur	Tempe- ratur des Bades	Druck in Milli- metern		Tempe- ratur	Tempe- ratur des Bades	Druck in Milli- metern
	in Graden Celsius				in Graden Celsius		
1	91	170	10·5	7	98	147	17
2	92	150	11·4	8	99	164	18
3	93	160	12	9	101·1	140	21·2
4	94	164	13	10	101·5	160	21·8
5	95·5	170	14·3	11	103	160	24·5
6	97·5	140	16·5				

Aus den vorstehenden, uncorrigierten Zahlen wurde Curve Fig. 4 construiert.

#### Dampfichte-Bestimmungen.

Von den untersuchten Salzen zeigte das neutrale Formiat und das saure Acetat die größte Beständigkeit im Vacuum. Diese beiden Salze waren daher zu Dampfichtebestimmungen nach einem Unterdruckverfahren heranzuziehen, und es wurden

<sup>1</sup> Berliner Berichte, XXVIII, 1895, 3, 2588. Ursache ist die mangelhafte Berührung der zusammenbackenden Krystallmasse mit den Gefäßwänden, was sich durch ein unaufhörliches zitterndes Schweben des Kolbeninhaltes bemerkbar macht.



eine Reihe von Bestimmungen nach dem Verfahren von Bleier und Kohn<sup>1</sup> (mit dem Paraffinöl-Manometer) ausgeführt. Die Wahl dieses Verfahrens, das für leicht dissociierende Substanzen nicht geeignet ist, so exakt und bequem es im allgemeinen genannt zu werden verdient, ist auf den Umstand zurückzuführen, dass einige gelegentlich zur Orientierung angestellte Vorversuche mit Ameisensaurem Ammon offenbar infolge Beobachtungsfehler gute Resultate gaben. Eine Reihe

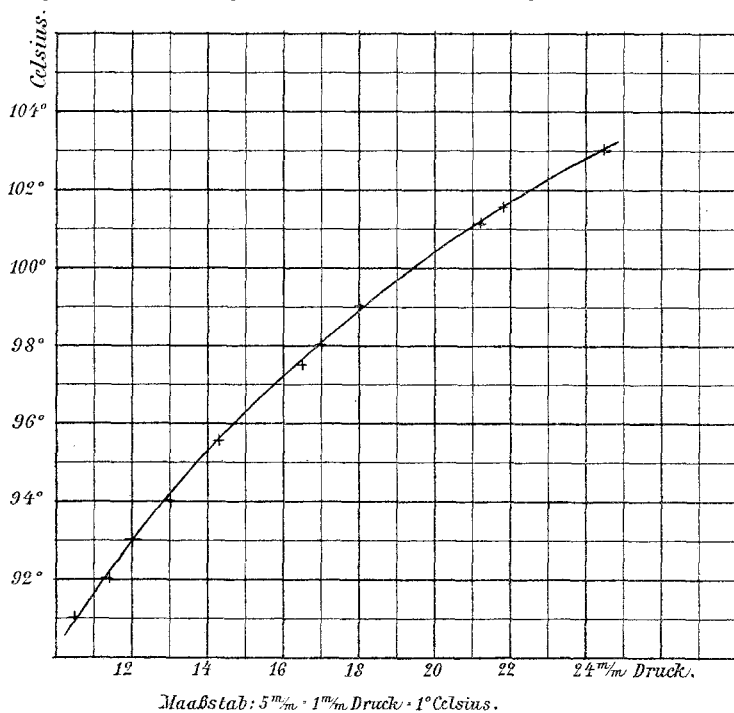


Fig. 4.

von sorgfältig ausgeführten Bestimmungen zeigte indes, dass beide genannten Salze unter den Bedingungen des Bleier-Kohn'schen Verfahrens im Gaszustande vollkommen dissociiert sind; die Vergasung erfolgte in den meisten Fällen rasch, und bei keinem Versuche konnte am Manometer auch nur annähernd eine intermediäre Einstellung — entsprechend dem Drucke der unzersetzt verdampften Substanz oder einer Dissociationsstufe — beobachtet werden.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 20, 909, 1899 (II. Mittheilung).

$$M = \frac{q}{p} \cdot c.$$

$q$  = Gewicht der Substanz.

$p$  = abgelesene Druckerhöhung.

$c$  = Apparatsconstante für die Versuchstemperatur.

### Saures essigsäures Ammon

(im Vacuum destilliert).

$$M = 137 \frac{M}{3} = 45 \cdot 66.$$

	Heiz- flüssigkeit	Anfangs- druck in Milli- metern Hg	Substanz- menge in Grammen	Druck- erhöhung in Milli- metern Paraffinöl	Constante	Melekel- gewicht
1	Chloroform .	3·5	0·00343	47	610	44·5
2	Benzol . . . .	8	0·0088	133	801	53
3	» . . . . .	11	0·00516	86·3	801	47·9
4	Wasser . . . .	25	0·00387	68	354	48·6

### Ameisensäures Ammon

(aus Alkohol umkrystallisiert).

$$M = 63 \frac{M}{2} = 31 \cdot 5.$$

	Heiz- flüssigkeit	Anfangs- druck in Milli- metern Hg	Substanz- menge in Grammen	Druck- erhöhung in Milli- metern Paraffinöl	Constante	Molekel- gewicht
1	Wasser . . . .	4	0·00403	100	854	34·41
2 <sup>1</sup>	» . . . . .	5	0·00319	78·5	854	34·7
3	» . . . . .	5	0·00297	76	854	33·37

So unzweifelhaft normale Werte als Ergebnis der Dampfdichtebestimmung die unzersetzte Vergasbarkeit der untersuchten Salze im Vacuum dargethan hätten, so wenig können die vorstehenden Resultate in entgegengesetzter Richtung als beweisend betrachtet werden.

<sup>1</sup> In Ammoniakatmosphäre ausgeführt.

Wie bekannt ist und namentlich aus den Versuchen Baker's<sup>1</sup> erhellt, der im Jahre 1894 nachwies, dass absolut trockenes Ammoniakgas mit absolut trockenem Chlorwasserstoff sich nicht vereinige und dass absolut trockener Salmiak bei 360° undissociiert verdampfe (Dampfdichte 26·3 bis 29·5), ist der Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit ein wesentliches Bedingnis für die unzersetzte Vergasung leicht dissociierbarer Körper. Dieser Bedingung kann durch lang andauerndes Erwärmen unter gleichzeitiger Evacuierung bei entsprechenden Vorkehrungen (Destillation, beziehungsweise Sublimation im Vacuum) in vollkommener Weise entsprochen werden, da die untersuchten Stoffe höher sieden als Wasser, während Dampfdichtebestimmungen in einem geschlossenen, wenn auch evacuierten System diesbezüglich auf große Schwierigkeiten stoßen. Die fraglichen Salze sind ungemein hygroskopisch, konnten nicht absolut trocken in die Birne eingebracht und auch in dieser nicht entsprechend getrocknet werden. Wie wesentlich aber der Einfluss der geringsten Menge Feuchtigkeit ist, geht daraus hervor, dass Gutmann,<sup>2</sup> der im Jahre 1898 die Versuche Baker's in sorgfältigster Weise wiederholte, die Resultate Baker's nicht erhalten konnte und zu dem Ergebnisse kam, dass die vollkommenste Trockenheit der Gase ihre Vereinigung nicht verhindern kann, wenn sie auch einen gewissen Einfluss auf den Gang der Reaction ausübt, indem der Verlauf der Reaction langsamer und weniger energisch wird und dass Salmiak sich bei der Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer im Anthrachinondampfe vollständig zersetze (Dampfdichte 13·6 bis 16·4).

Baker wiederholte seine Versuche auf die Einwände Gutmann's hin<sup>3</sup> und wies neuerdings nach, dass durch Phosphorpentoxyd getrocknetes Ammoniak- und Salzsäuregas sich nicht vereinigen und die Dampfdichte des Salmiaks (nach V. Meyer und Dumas [Dampfdichte 28·8]) normal sei. Es trete bei 300° keine Dissociation ein, und die negativen Resultate

<sup>1</sup> Journ. chem. soc., 1894, 611.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 299, 267 (daselbst Literaturübersicht).

<sup>3</sup> Journ. chem. soc., (1898), 73, 422 bis 426.

Gutmann's seien darauf zurückzuführen, dass bei der Versuchsanordnung dieses Autors die Feuchtigkeit nicht absolut ausgeschlossen war, auch dürfte Gutmann's Phosphorpentoxyd nicht rein gewesen sein, vielmehr Metaphosphorsäure enthalten haben.

Es ist daher sehr wohl möglich, dass die von mir untersuchten Salze, wenngleich dieselben in der Birne des Bleier-Kohn'schen Apparates vollkommen dissociierten, unter den beschriebenen Bedingungen im Vacuum ohne Dissociation oder doch unter nur spurenweiser Dissociation flüchtig sind. Da die Effusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Dichte abnimmt und daher bei der Effusion eines im Dissociationszustande befindlichen Gasgemisches eine theilweise Trennung der Dissociationsproducte eintritt, wäre auch bei der Destillation (Sublimation) im Vacuum im Falle der intermediären Dissociation eine theilweise Entmischung der Ammoniak- und Säuredämpfe vor auszusehen.

Diese Erscheinung machte sich thatsächlich, ganz abgesehen von jenen Fällen, in denen das Destillat ammoniakärmer war als das Ausgangsproduct (neutrales essigsaures Ammon) oder freie Fettsäure enthielt (als Beispiel: buttersaures Ammon) auch bei der Destillation anscheinend unzersetzt destillirender Salze, wenn dieselben nicht auf das peinlichste getrocknet waren, ebenso fast regelmäßig am Beginne der Destillation und bei plötzlicher Steigerung des Druckes im System durch spontane Verschlechterung des Vacuums geltend, während die im geregelten Gange befindlichen Sublimationen und Destillationen sich stets unter vollkommener Constanz des Druckes vollzogen. Bei den beschriebenen dynamischen Dampfspannkraftmessungen des sauren essigsauren Ammons und Sublimationen des Ammoniumformiates wurden die destillirenden, beziehungsweise sublimierenden Substanzen stundenlang im evacuirt, von der Luftpumpe völlig abgeschlossenen Systeme beobachtet, ohne dass sich Druckschwankungen zeigten.

Immerhin ist der exacte Nachweis durch Dampfdichtebestimmungen noch zu erbringen; ich werde, wenn sich Gelegenheit hiezu bietet, Versuche in dieser Richtung nach

der Methode von A. W. Hofmann und — was das saure Ammoniumacetat betrifft — auch nach dem Luftverdrängungsverfahren von V. Meyer unternehmen.

Eine Folgerung, das saure Ammoniumacetat, beziehungsweise die sauren fettsauren Salze überhaupt betreffend, dürfte sich jedoch schon aus den vorliegenden Versuchen ergeben, nämlich dass diese Verbindungen nicht als Verbindungen von Moleculen, sondern als einheitliche Moleculé anzusehen sind.

Schon Bineau hat auf den Zusammenhang zwischen der Bildung von sauren Acetaten und der abnormen Dampfdichte der Essigsäure hingewiesen.<sup>1</sup> Auch Lescoeur schließt aus seinen umfangreichen Versuchen über die sauren Alkaliacetate,<sup>2</sup> dass diese Verbindungen sich von einer polymeren Bi- und Triessigsäure<sup>3</sup> herleiten.

Man vergleiche nun das Verhalten der sauren Nitrats, die in der Wärme unter Entwicklung von Salpetersäuredämpfen dissociieren, während das neutrale Nitrat im Vacuum unzersetzt flüchtig ist, mit dem des sauren essigsauren Ammons. Dieses Salz ist nicht nur völlig unverändert destillierbar, es ist vielmehr viel beständiger als das neutrale Salz, das durch Ammoniakabspaltung, gleichwie das Ammoniumsulfat, in das saure Salz übergeht. Es ist dies eine »Reaction, die den normalen Ammoniaksalzen aller mehrbasischen Säuren eigen ist«.<sup>4</sup> Man kann daher das saure essigsaure Ammon sicherlich nicht in gleicher Weise wie Salze vom Typus der sauren Nitrats als »additionelle« Verbindung bezeichnen.

---

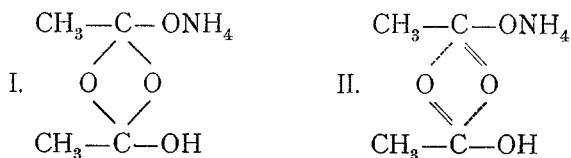
<sup>1</sup> Annales de chim. et de phys., (3), XVIII, 226.

<sup>2</sup> Annales de chim. et de phys., (6), XXVIII, 237.

<sup>3</sup> Es sei erwähnt, dass I. I. van Laar in neuerer Zeit durch Berechnungen auf Grund der Untersuchungen von Ramsay und Shields über die moleculare Oberflächenspannung zu dem Schlusse kam, dass die »Association« bei den Fettsäuren nicht als physische, unregelmäßige Zusammenlagerung von einfachen Moleculen zu betrachten sei, dass man es vielmehr hier mit chemischen Verbindungen zu thun habe. Bei der Essigsäure scheinen bei niedrigen Temperaturen dreifache Molekelcomplexe vorzuliegen, wobei eine stufenweise Dissociation nicht ausgeschlossen sei (Zeitschrift für physikalische Chemie, 31, 1).

<sup>4</sup> Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 514.

Will man dieses Verhältnis durch die Constitutionsformel des Salzes zum Ausdruck bringen, so kann man dasselbe entweder, einer Anregung V. Meyer's<sup>1</sup> folgend, einfach von einer Diessigsäure ableiten (I):



Man könnte jedoch auch, Thiele's Hypothese von den Partialvalenzen heranziehend, annehmen, dass in diesen Salzen (wie auch in den polymeren einbasischen Säuren selbst) Verbindungen vorliegen, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen aufrecht erhalten wird (II).<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, I, 321.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 306, 92: »Diese Verbindungen müssten sich verhalten wie gesättigte, müssten aber leicht wieder in ungesättigte Molecüle zerfallen.«