Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **XII,** 15.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER KUPFERAMMONIAKVERBINDUNGEN III.

BESTIMMUNG DER KOMPLEXITÄTSKONSTANTEN DER AMMINKUPROIONEN MITTELS ELEKTROMETRISCHER MESSUNGEN UND DES GLEICHGEWICHTES ZWISCHEN KUPRO- UND KUPRIAMMONIAKKOMPLEXEN IN ANWESENHEIT VON KUPFER; MIT EINEM ANHANG ÜBER DIE LICHTABSORPTION DER AMMINKUPRIIONEN

VON

JANNIK BJERRUM

KØBENHAVN
LEVIN & MUNKSGAARD
EJNAR MUNKSGAARD
1934

Printed in Denmark.
Bianco Lunos Bogtrykkeri A/S.

MITTEILUNG AUS DEM PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT UND DEM CHEMISCHEN LABORATORIUM A DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN KOPENHAGEN

In der vorliegenden Arbeit werden die Kupferammoniakkomplexe einer elektrometrischen Untersuchung unterworfen. Auf Grundlage der ausgeführten Potentialmessungen werden die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe berechnet und die früheren in anderer Weise bestimmten Komplexitätskonstanten der Kupriammoniakkomplexe[1] bestätigt. Weiter wird das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kuprikomplexen untersucht und für eine Reihe von Ammoniakkonzentrationen zwischen 10^{-7} und 10-molar berechnet.

1. Einleitung.

Die Kuproammoniakkomplexe sind früher nur wenig untersucht worden. IMMERWAHR[2] hat gezeigt, dass die blauen Kupriammoniaklösungen in Berührung mit Kupfer ohne Zutritt der Luft sich nahezu vollständig entfärben. Das Gleichgewicht liegt also jedenfalls bei grösseren Ammoniakkonzentrationen stark zu Gunsten der farblosen Kuprokomplexe verschoben. FOERSTER und BLANKENBERG[3] haben aus solchen ammoniakalischen Kuprolösungen ein Diamminsalz

[1] Untersuchungen über Kupferammoniakverb. I und II, Kgl. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. XI, 5 (1931) und XI, 10 (1932). Diese Abhandlungen werden im Folgenden abgekürzt mit I bezw. II zitiert.

[2] IMMERWAHR, Zeitschr. anorg. Chem. **24** (1900) 269, siehe auch I, S. 26.

[3] FOERSTER und BLANKENBERG, Ber. deutsch. chem. Ges. 39 (1906) 4428.

$[Cu(NH_3)_2]_2SO_4, H_2O$ isoliert, und nehmen in Übereinstimmung hiermit an, dass die Lösungen einen Diamminkomplex enthalten. Aus den in dieser Arbeit ausgeführten elektrometrischen Messungen geht hervor, dass ammoniakalische Kuprolösungen nicht allein einen Diamminkomplex, sondern namentlich bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen auch einen Monamminkomplex enthalten.

Die Kuproammoniakkomplexe wurden wie die Kupriammoniakkomplexe in 2-molaren Ammoniumnitratlösungen untersucht. Das Ammoniumnitrat ist auch hier notwendig, wenn man die ammoniakärmeren Kuprokomplexe untersuchen will[1]. Ein weiterer Grund dafür, Kupro- und Kuprikomplexe in demselben Medium zu untersuchen, ist, dass es im Allgemeinen nicht möglich ist reine Kuprolösungen herzustellen. Kuprolösungen sind nur stabil, wenn sie mindestens so viel von Kuprikomplexen enthalten, wie es dem Gleichgewicht mit Kupfer entspricht.

Zur Messung der Kupro- und Kupriionenkonzentration in den komplexen Lösungen wurde eine Kupferamalgamelektrode benutzt. Diese funktioniert viel besser als eine Kupfermetallelektrode. Das Potential stellt sich nahezu momentan ein, und man erreicht leicht eine Genauigkeit in der Grössenordnung von $^1/_{10}$ Millivolt. Es wurden bei 18° Ketten folgender Zusammensetzung gemessen:

Cu, Hg	Gleichgewichtslös. mit wechselnder NH_3-konz.	2-mol. NH_4NO_3	Kuprinitrat-lösung	Cu, Hg

Ausserdem wurden auch Oxydations-Reduktions-Potentiale in Ketten folgender Zusammensetzung gemessen:

[1] I S. 4.

Hg	Mischung von Kupri- und Kuprokomplexen	2-mol. NH_4NO_3	Kuprinitratlösung	Cu, Hg

Sowohl die Gleichgewichtslösungen wie die Mischungen von Kupri- und Kuprokomplexen wurden aus Kupriammoniaklösungen und Kupferamalgam in Stickstoffatmosphäre hergestellt. Die Mischungen von Kupri- und Kuprokomplexen erhält man, wenn man so wenig Amalgam zusetzt, dass die Kupriammoniaklösungen nur teilweise reduziert werden. In diesem Fall bleibt Quecksilber zurück, und an diesem Quecksilber wurde das Oxydations-Reduktions-Potential gemessen.

Die komplexen Kupferlösungen wurden gegen reine Kuprionenlösungen gemessen. Als Kontrolle und um Normalpotentiale berechnen zu können, wurde auch gegen eine 1-molare Kalomelelektrode gemessen. In den reinen Kupferketten kann man von Diffusionspotentialen absehen. Die Lösungen sind ja alle 2-molar an Ammoniumnitrat und die Kupferkonzentration ist ständig klein. Wenn man gegen die Kalomelelektrode misst, ist dagegen ein kleines Diffusionspotential zwischen 2-molarem Ammoniumnitrat und 1-molarem Kaliumchlorid vorhanden. Dieses Diffusionspotential geht zwar in die berechneten Normalpotentiale ein, ist aber ohne Einfluss auf die Berechnung von Komplexitätskonstanten u. s. w.

2. Experimentelle Einzelheiten bei den Messungen.

a. Allgemeines über die Potentialmessungen.

Bei den Messungen wurden Elektrodengefässe, wie in Fig. 1 dargestellt, benutzt. Sie fassten etwa 200 cm^3 und waren — Kuprolösungen werden ja an der Luft leicht oxy-

diert — so eingerichtet, dass man in Stickstoffatmosphäre arbeiten konnte. Die an das Gefäss angeschmolzenen Seitenröhren waren Kapillarröhren mit einem Durchmesser von 1,5 mm; zur Verringerung des inneren Widerstandes wurde jedoch nur das dem Gefäss benachbarte Stück des Heber-

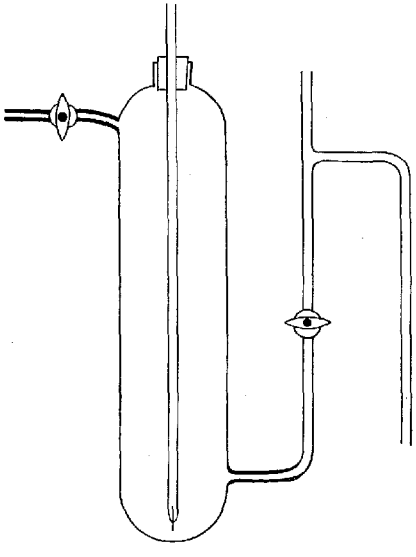

Fig. 1.

rohres dünn gehalten. Das Heberrohr war mit einem Steigrohr versehen, wodurch es möglich war, Analyseproben in eine daran geschlossene Pipette zu pressen. Wenn dieses Rohr nicht benutzt wurde, war es mit einem kleinen Stück Vakuumschlauch und Glasstab verschlossen. Leitende Verbindung mit dem Elektrodenmaterial am Boden des Gefässes wurde in gewöhnlicher Weise mit Hilfe eines in ein Glasrohr geschmolzenen Platindrahtes erhalten.

Bei der Herstellung und Messung einer Lösung war das Verfahren folgendes:

Das Elektrodengefäss wurde mit der ammoniakalischen Kuprisalzlösung gefüllt und Stickstoff durch das Heberrohr eingeleitet. Der benutzte Stickstoff wurde einer Bombe entnommen und zur Befreiung von Sauerstoff über schwach rotglühendes Kupfer geleitet. Nach 5 Minuten langem Durchleiten wurde die flüssige Amalgammischung zugesetzt und das Gefäss mit einem Gummistopfen, der das Glasrohr mit eingeschmolzenem Platindraht trug, verschlossen. Das Stickstoffdurchleiten wurde noch eine Viertelstunde fortgesetzt, bis das Gefäss ganz mit reinem Stickstoff gefüllt war. Dann wurden die beiden Hähne verschlossen und das ganze Gefäss mit Inhalt in einem Thermostaten langsam rotieren gelassen. Um zu verhindern, dass Thermostatenwasser in die offenen Glasröhren eindrang, waren diese mit kleinen Stücken Vakuumschlauch und Glasstab verschlossen.

Wenn die Lösungen so lange im Thermostaten rotiert hatten, dass sie mit dem Elektrodenmaterial ins Gleichgewicht gekommen waren, wurde das Heberrohr durch Einpressen von Stickstoff durch das obere Seitenrohr mit Gleichgewichtslösung gefüllt, und alles war fertig zur Potentialmessung. Wie in der Einleitung erwähnt, wurden die komplexen Kuprolösungen sowohl gegen Kuprinitratlösungen wie gegen eine Kalomelelektrode gemessen, in beiden Fällen mit 2-molarem Ammoniumnitrat[1] als Zwischenflüssigkeit. Die schwach salpetersauren Kuprinitratlösungen wurden in Elektrodengefässen derselben Art und in derselben Weise wie die komplexen Lösungen hergestellt. Die 1-molare Kalomelelektroden wurden in Elektrodengefässen nach Lewis, Brighton und Sebastian[2] in genauer Übereinstimmung mit den An-

[1] Genau: 2,1-molar, um die Dichte grösser zu halten als die der gemessenen 2-molaren Lösungen.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **39** (1917) 2245.

gaben von Gjaldbæk[1] hergestellt. Die Potentialmessungen selbst wurden mit Hilfe eines Potentiometers von Wolff (0,01 Millivolt angebend) und eines Spiegelgalvanometers (Empfindlichkeit 10^{-10} Ampère) ausgeführt. Das angewandte Weston-Normalelement wurde während der Ausführung der vorliegenden Arbeit zweimal gemessen[2] und hatte beide Male die Spannung 1,0181 Volt bei 20°.

Das bei den Messungen benutzte Kupferamalgam wurde elektrolytisch aus Kahlbaums reinstem Kupfer und Quecksilber (im Vakuum destilliert) dargestellt. Es war eine weiche Masse mit 12 % Kupfergehalt, die unter einer schwach salpetersauren Kuprinitratlösung aufbewahrt wurde. Vor der Verwendung als Elektrode wurde dieses Amalgam mit Quecksilber etwas verdünnt. Der genaue Kupfergehalt ist dabei recht unwesentlich, weil das Potential innerhalb sehr weiter Grenzen von der Zusammensetzung des Amalgams unabhängig ist. Cohen, Chattaway und Tombrock[3], die zuerst Kupferamalgamelektroden verwendet haben, geben an, dass Amalgame mit einem Kupfergehalt von 1 bis 16 % genau gleiche Potentiale geben.

b. Analyse der Lösungen.

Es genügte nicht, die totale Kupferkonzentration der gemessenen Lösungen zu kennen, man musste auch wissen, wie das Kupfer zwischen Kupri- und Kuprokomplexen verteilt war. Diese Verteilung wurde oft bestimmt durch Totalkupferbestimmungen vor und nach dem Schütteln der Lösungen mit Kupferamalgam. Aus der Menge Kupfer, die bei dieser Operation in Lösung geht, lässt sich der Gehalt

[1] Kgl. Danske Vid. Selsk. math.-fys. Medd. V, 9 (1924).

[2] Herrn Amanuensis E. Güntelberg hat die Freundlichkeit gehabt, diese Messungen auszuführen.

[3] Zeitschr. physik. Chem. **60** (1907) 717.

der Gleichgewichtslösungen an Kupro- und Kuprikomplexen leicht berechnen. Neben dieser Methode wurde das Kuprokupfer auch direkt bestimmt durch Titration mit Cerisalz oder Permanganat.

Ceri-Titration. Diese Titration wurde nach den Angaben von HEINERTH[1] ausgeführt. Man setzt einen Überschuss von Cerisalz zu der Kuprolösung und titriert den Ceriüberschuss mit Ferrosulfat zurück, wobei der Umschlagspunkt elektrometrisch bestimmt wird. Das Ceriion ist nicht so stark gefärbt, dass sich eine visuelle Titration mit ausreichender Genauigkeit ausführen liesse, eignet sich aber gut zu elektrometrischer Titration[2,3,4]. HEINERTH empfiehlt, die Cerilösung auf Oxalat einzustellen, tut man dies aber, so findet man bei der Titration von ammoniakalischen Kuprolösungen merkwürdigerweise einen um 5—6 % zu kleinen Kuprogehalt. Dies konnte leicht konstatiert werden durch Titration von farblosen Kuprolösungen, wo der Kuprigehalt verschwindend klein war und das Totalkupfer leicht durch Elektrolyse bestimmt werden konnte. Die Titration selbst war, obgleich die Einstellung auf Oxalat unrichtige Resultate ergab, reproduzierbar mit einer Genauigkeit von etwa 1 %. Sie kann daher sehr gut zur Bestimmung von Kuprokupfer neben Kuprikupfer in ammoniakalischen Kupferlösungen verwendet werden, wenn man nur die Cerilösung direkt auf Kuprolösung einstellt.

Bei der Ceri-Titration, wo es natürlich notwendig war, zu vermeiden, dass Kuprolösungen in Berührung mit Sauerstoff kamen, war das Verfahren im Übrigen folgendes:

Die Analyseproben wurden mittels Stickstoff aus dem

[1] HEINERTH, Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 61.
[2] ATANASIU u. STEFANESCU, Ber. deutsch. chem. Ges. **61** (1928) 1343.
[3] FURMAN, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 755.
[4] WILLARD u. YOUNG, Journ. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1322.

Elektrodengefäss in stickstoffgefüllte Pipetten eingepresst und diese mit unter die Oberfläche getauchter Spitze in abgemessene Cerilösungen entleert. Es war dafür gesorgt, dass die so gewonnenen Lösungen ungefähr 1-molar an freier Säure waren. Sodann wurde der Ceriüberschuss, der an seiner gelben Farbe deutlich zu erkennen war, grösstenteils visuell zurücktitriert, wonach der Endpunkt der Titration elektrometrisch bestimmt wurde. Dies wurde einfach so gemacht, dass ein kleiner Teil der Lösung in einem eingetauchten Glasrohr mit feiner Öffnung abgesperrt wurde, wonach mit einem Platindraht im Glasrohr und einem in der äusseren Lösung bis zu sprunghafter Änderung des Potentiales zwischen den beiden Drähten titriert wurde. Die Lösungen wurden vor der Titration auf 60—70° erwärmt, weil sich das Potential bei gewöhnlicher Temperatur nur zögernd einstellt; bei der höheren Temperatur verläuft die Titration dagegen glatt.

Permanganat-Titration. Heinerth[1] hat verschiedene Fehlerquellen bei der Titration von Kuprokupfer mit Permanganat angegeben. Tropft man aber die Kuprolösung in die Permanganatlösung bis zum Verschwinden der Farbe, so gibt diese Titration doch ganz gute Resultate und wurde daher dann und wann benutzt.

Keine der 3 Methoden zur Bestimmung von Kuprokupfer war besonders genau, sie ergänzten sich aber und gaben Garantie dafür, dass keine der Methoden mit grösseren Fehlern belastet war. Wenn die Ceri-Titration bei Einstellung auf Oxalat zu kleine Resultate gibt und nicht mit mehr als 1—2 % reproduziert werden kann, obwohl die elektrometrische Titrationsmethode eine weit grössere Genauigkeit zulässt, so muss dies eine Ursache haben. Vielleicht handelt

[1] Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 62.

es sich um eine Nebenreaktion, verursacht durch die bedeutende Menge Salpetersäure, die im Oxydationsaugenblick frei wird, wenn die stark nitrathaltigen Kuprolösungen mit der Cerilösung angesäuert werden[1]. Darauf deutet, dass die Ceri-Titration bei Bestimmung sehr kleiner Kupromengen, die in saurer 2-molarer Ammoniumnitratlösung mit Kupferamalgam im Gleichgewicht ist, ganz versagt, während HEINERTH gerade die Ceri-Titration zur Bestimmung der entsprechenden Kuprokonzentrationen in nitratfreien Kupfersulfatlösungen benutzt.

Totalkupfer- und Ammoniakbestimmung. Die Kupferbestimmung wurde wie gewöhnlich durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung[2] ausgeführt und erfordert keine nähere Besprechung, dagegen sollen ein paar Bemerkungen an die Ammoniakbestimmung geknüpft werden. Handelt es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen von derselben Grössenordnung wie die Kupferkonzentration, so wurde keine eigentliche Ammoniakbestimmung ausgeführt, indem die Ammoniakkonzentration aus der ursprünglich zugesetzten Ammoniakmenge berechnet wurde. Anders bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, wo die Ammoniakkonzentration beim Durchleiten von Stickstoff sich ändert. Hier wurde das Ammoniak direkt durch Titration der gemessenen Kupferammoniaklösungen bestimmt. Dies lässt sich machen, wenn man mit Methylorange als Indikator zum richtigen Farbton titriert (siehe I S. 33). Bei dieser Titration war es wichtig, darauf Rücksicht zu nehmen, dass eine äquivalente Menge Base entsteht, wenn Kuprokupfer an der Luft oxydiert wird. In Ammoniumnitratlösungen also Ammoniak nach der Gleichung:

[1] Salpetersäure stört nicht bei der Titration von Ceri- mit Ferrosalz, wie WILLARD u. YOUNG (J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1330) gezeigt haben.

[2] A. CLASSEN, Methoden der analytischen Chemie I S. 79 (1901).

$$2Cu^{\cdot} + 2NH_4^{\cdot} + O = 2Cu^{\cdot\cdot} + 2NH_3 + H_2O.$$

Die Titration wurde nämlich in der Weise ausgeführt, dass sofort ein kleiner Überschuss von Säure den zu titrierenden Proben zugesetzt wurde, wonach mit der Beendigung der Titration gewartet wurde, bis alles Kuprokupfer oxydiert war. Die Oxydation des Kuprokupfers dauert unter diesen Umständen bei freiem Luftzutritt ungefähr eine Stunde, bei höherer Temperatur geht es bedeutend schneller. Bei einer solchen Titration wurde also in Wirklichkeit die Summe von Ammoniak- und Kuprokonzentration bestimmt, da aber die letztere in anderer Weise bestimmt wurde, war es leicht, hierfür zu korrigieren.

3. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.

a. Messungen.

Dieser Abschnitt handelt über einige Messungen an Gleichgewichtslösungen bei so grossen Ammoniakkonzentrationen, dass nahezu alles Kupfer als Kuprokomplex vorhanden ist. In diesen farblosen Lösungen wurden nur die Totalkupfer- und die Ammoniakkonzentration bestimmt. Dass nicht auch das Kuprokupfer durch Ceri- oder Permanganat-Titration bestimmt wurde, ist einfach darin begründet, dass die Ceri- und Permanganat-Titerlösungen gerade auf farblose Kuprolösungen eingestellt wurden unter der Voraussetzung, dass alles Kupfer als Kuprokomplex vorhanden sei. In Tabelle 1 ist das experimentelle Material gegeben. Die verschiedenen Konzentrationen sind in folgender Weise bezeichnet: $C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$ und $C^0_{NH_3}$ geben die totale Kupfer- und Ammoniakkonzentration der Kupriammoniaklösungen vor der Reduktion mit Kupferamalgam, $C_{Cu^{\cdot}}$ und $C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$ da-

gegen die totale Kupferkonzentration der Gleichgewichtslösungen bezw. die Summe von Ammoniak und Kuprokupferkonzentration, d. h. den gesamten titrierbaren Basengehalt der Gleichgewichtslösungen, nachdem diese an der Luft oxydiert worden sind.

Wenn Kuprilösungen bei der Reduktion mit Kupferamalgam vollständig zu Kuprolösungen umgewandelt werden, muss gelten:

$$C_{Cu^{\cdot}} = 2\,C^{0}_{Cu^{\cdot\cdot}}$$

Tabelle 1.

Messungen an Kuproammoniaklösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam.

Gemessen wurden bei 18° folgende Ketten:

Cu,Hg | $CuNO_3$ ($C_{Cu^{\cdot}}$) + NH_3 (C_{NH_3}), 2-n NH_4NO_3 | 2,1-n NH_4NO_3 gegen 2-n NH_4NO_3, 0,01-n HNO_3, 0,1165-mol. $Cu(NO_3)_2$ | Cu,Hg (E′-werte) bezw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E″-werte).

Nr.	$C^{0}_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$C_{Cu^{\cdot}}$	$\Delta C_{Cu^{\cdot}}$	$C^{0}_{NH_3}$	$C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$	— E′	— E″	Rotiert (Tage)
1	0,01052	0,02135	0,00031	0,0820	0,1045	0,3474	0,3266	1
2	0,01052	0,02150	0,00046	0,0818	—	0,3472	0,3265	3
3	0,01052	0,02124	0,00020	0,0818	—	0,3479	0,3270	1
4	0,01397	0,02832	0,00038	—	0,1660	0,3764	0,3554	2
5	0,01753	0,03522	0,00016	0,2742	0,3061	0,4172	0,3963	2
6	0,01377	0,02804	0,00050	—	0,440	0,4511	0,4303	1
7	0,0583	0,1163	—0,0003	—	0,653	0,4098	0,3888	2
8	0,0583	0,1159	—0,0007	—	0,648	0,4095	0,3886	2
9	0,01397	0,02840	0,00046	—	1,030	0,5014	0,4804	1
10	0,01388	0,02810	0,00034	—	2,016	0,5383	0,5173	1
11	0,02094	0,0419[1]	—	—	4,96	0,5815	0,5607	1
12	0,1165	0,2316	—0,0014[2]	—	5,225	0,5367	0,5158	2

[1] Die Kuprokonzentration ist aus $C^{0}_{Cu^{\cdot\cdot}}$ berechnet.
[2] Die Lösung war schwach blau.

Um zu zeigen, wieweit dies erfüllt ist, ist in der Tabelle die Grösse

$$\Delta C_{Cu^{\cdot}} = C_{Cu^{\cdot}} - 2\,C^{0}_{Cu^{\cdot\cdot}}$$

angeführt. Wie man sieht, ist diese Grösse ständig klein, aber durchwegs positiv. Dies deutet auf vollständige Reduktion und ferner darauf, dass etwas Kupfer auf Grund von Oxydation in Lösung gegangen ist. Es handelt sich kaum um eine Verunreinigung des angewandten Stickstoffs durch Sauerstoff, sondern wahrscheinlich um Sauerstoff, der beim Zusatz von Kupferamalgam in die Lösung mitgerissen wird und, bevor er durch Stickstoff entfernt werden kann, etwas Kupfer in Lösung oxydiert. Nur in Lösung 12 ist $\Delta C_{Cu^{\cdot}}$ deutlich negativ, und bezeichnenderweise war gerade diese Lösung ganz schwach blau, während alle übrigen Lösungen vollständig farblos waren. Der Kuprigehalt der Lösung 12 ist jedoch so klein ($< 1\,\%$), dass auch diese Lösung als reine Kuprolösung zu betrachten ist.

Wenn man $C^0_{NH_3}$ und $C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$ vergleicht, muss man auch $\Delta C_{Cu^{\cdot}}$ berücksichtigen. Zwischen den Grössen $C^0_{NH_3}$ und $C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$ besteht nämlich die Beziehung:

$$C_{NH_3+Cu^{\cdot}} = C^0_{NH_3} + C_{Cu^{\cdot}} + \Delta C_{Cu^{\cdot}}$$

Wie man sieht, ist diese Relation bei den Lösungen 1 und 5, wo sowohl $C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$ als auch $C^0_{NH_3}$ bekannt sind, recht gut erfüllt.

In der drittletzten und vorletzten Kolonne der Tabelle sind die gefundenen Potentiale in Volt angeführt. Das Vorzeichen ist nach dem Vorgang von Luther gewählt. Die Potentiale sind also negativ, weil der linksstehende Pol der Kette (das Kupferamalgam in der komplexen Lösung) im Verhältnis zu der Bezugselektrode eine negative Spannung hat. E′ gibt das Potential gegen die Kuprinitrat-Kupferamalgamelektrode:

2-n NH_4NO_3, 0,01-n HNO_3, 0,1165-mol. $Cu(NO_3)_2$ | Cu,Hg,

E″ gegen die 1-molare Kalomelelektrode. Die Kuprinitrat-Bezugselektrode hat eine recht zufällige Zusammensetzung. Da sie aber einmal benützt worden war, zog man vor, stets gegen Kuprinitratelektroden dieser Zusammensetzung zu messen. Ihre Konstanz und Reproduzierbarkeit ist vorzüglich; 18 im Laufe von 7 Monaten hergestellte Elektroden zeigten Potentialdifferenzen unter 0,0002 Volt.

In der letzten Kolonne der Tabelle sind die Zeiten angeführt, die die betreffenden Lösungen vor der Potentialmessung mit Kupferamalgam rotiert haben. Man sieht, dass alle Lösungen mindestens 1 Tag lang rotiert haben. Dies ist ganz genügend, da Potentialmessungen zeigen, dass das Gleichgewicht in wenigen Stunden erreicht wird.

b. Zusammensetzung des Kuprokomplexes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen.

Bezeichnet man die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kuprokupferatom mit N, wird der Zusammenhang zwischen den gefundenen Potentialen und den entsprechenden Kupro- und Ammoniakkonzentrationen bei 18° durch folgende Formel gegeben:

$$E = E_0 + 0{,}0577 \log \frac{C_{Cu^{\cdot}}}{[NH_3]^N}$$

E_0 ist eine Konstante, das sogenannte Normalpotential. Tabelle 2 gibt eine Reihe von mit Hilfe dieser Formel berechneten N-Werten, indem die gemessenen Lösungen in verschiedener Weise kombiniert wurden. Die Berechnung wurde mittels der E′-Potentiale durchgeführt, und die Konzentration an freiem Ammoniak stets unter der Annahme eines Diamminkomplexes berechnet. Bei der Berechnung von N (unkorr.) ist ausschliesslich mit Konzentrationen,

Tabelle 2.

Anzahl von Ammoniakmolekülen im Kuprokomplex bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen.

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	N (unkorr.)	N (korr.)
(1, 2, 3)—4	0,0395—0,081	2,00	2,00
(1, 2, 3)—5	0,0395—0,200	2,02	2,02
(1, 2, 3)—6	0,0395—0,356	2,00	2,00
6—9	0,356 —0,945	2,07	2,04
6—10	0,356 —1,932	2,06	1,98
9—10	0,945 —1,932	2,04	1,89
9—11	0,945 —4,83	2,20	1,88
10—11	1,932 —4,83	2,32	1,87

bei N (korr.) ist dagegen statt mit Ammoniakkonzentrationen mit Ammoniakaktivitäten[1] gerechnet.

Bei der Berechnung der N-Werte ist stillschweigend vorausgesetzt, dass es sich um Komplexe mit nur einem Kupferatom handelt. Um direkt zu zeigen, dass dies der Fall ist, braucht man Lösungen mit ungefähr gleicher Ammoniakkonzentration und verschiedener Kupferkonzentration[2]. Aus den Lösungen 6 und (7, 8), die diese Bedingung einigermassen erfüllen, berechnet sich unter der Annahme eines Diamminkomplexes die Anzahl der Kupferatome im Komplex zu 0,93; aus den Lösungen 11 und 12 zu 0,97. Dies ist ganz befriedigend; die kleinen Abweichungen von 1 erklären sich einfach dadurch, dass die Berechnung mit Ionenkonzentrationen statt Aktivitäten durchgeführt wurde.

Die in Tabelle 2 angeführten N-Werte sind Mittelwerte über einen gewissen Konzentrationsbereich. Man sieht aber, dass sowohl N (unkorr.) wie N (korr.) sehr nahe gleich 2

[1] Die Umrechnung auf Ammoniakaktivität erfolgte mittels Perman's Tensionsmessungen (Journ. chem. Soc. **83** (1903) 1168).

[2] Vergl. Bodländer, Zeitschr. physik. Chem. **39** (1902) 607.

sind, so lange es sich um so kleine Ammoniakkonzentrationen handelt, dass das Medium immer nahezu dieselbe Zusammensetzung hat. Dagegen wächst das unkorrigierte N über 2 bei grösseren Ammoniakkonzentrationen, während das teilweise für die Aktivität korrigierte N mit steigender Ammoniakkonzentration unter 2 fällt. Dieses Verhalten deutet stark darauf hin, dass Kuproammoniaklösungen auch bei grossen Ammoniakkonzentrationen als reine Diamminlösungen zu betrachten sind. Dass die korrigierten N-Werte bei grossen Ammoniakkonzentrationen zu klein werden, liegt sicher daran, dass die durch den Ammoniakgehalt verursachte Änderung der Ionenaktivitätskoeffizienten nicht berücksichtigt worden ist.

c. Berechnung des Normalpotentials Kupferamalgam-Diamminkuproion.

In Tabelle 3 ist das Normalpotential (E'_0) entsprechend der Elektrodenreaktion

$$Cu\,(Amalgam) + 2\,NH_3 \rightleftarrows Cu\,(NH_3)_2^{\cdot} + \Theta$$

berechnet. Die Berechnung ist mit Hilfe der Formel

$$E'_0 = E' - 0{,}0577 \log \frac{C_{Cu^{\cdot}}}{[NH_3]^2}$$

für jede der gemessenen Lösungen durchgeführt. Man sieht, dass die berechneten Werte sehr gut konstant sind, so lange es sich um kleine Ammoniakkonzentrationen handelt. Aus den 6 ersten Lösungen berechnet man hier das Normalpotential im Mittel zu —0,4133. Dagegen treten, wie die $\Delta E'_0$-Werte in der 6. Kolonne zeigen, bei grösseren Kupfer- und Ammoniakkonzentrationen Abweichungen auf. Der Teil dieser Abweichungen, der nicht durch Änderungen des

Tabelle 3.

Berechnung des Normalpotentials (E'_0) Kupferamalgam-Diamminkuproion in 2-mol. Ammoniumnitrat bei 18°.

Nr.	$C_{Cu^{\cdot}}$	$[NH_3]$	$0{,}0577 \log \frac{C_{Cu^{\cdot}}}{[NH_3]^2}$	E'_0	$\Delta E'_0$	$\frac{f^2_{[Cu]NO_3}}{f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}}$	$\frac{1}{f^2_{NH_3}}$ (Perman)
1	0,02135	0,0396 [1]	0,0654	—0,4128	0,0005	1	1
2	0,02150	0,0393	0,0660	—0,4132	0,0001	1	1
3	0,02124	0,0395	0,0654	—0,4133	0,0000	1	1
4	0,02832	0,0810	0,0366	—0,4130	0,0003	1	1
5	0,03522	0,200 [2]	—0,0032	—0,4140	—0,0007	1	1
6	0,02804	0,356	—0,0378	—0,4133	0,0000	1	0,99
7	0,1163	0,304	0,0058	—0,4156	—0,0023	0,91	0,99
8	0,1159	0,300	0,0064	—0,4159	—0,0026	0,90	0,99
9	0,02840	0,945	—0,0864	—0,4150	—0,0017	0,94	0,96
10	0,02810	1,932	—0,1225	—0,4158	—0,0025	0,90	0,87
11	0,0419	4,83	—0,1584	—0,4231	—0,0098	0,68	0,57
12	0,2316	4,53	—0,1124	—0,4243	—0,0110	0,64	0,59

Mittelwert von E'_0 in 2-mol. Ammoniumnitrat —0,4133.

[1] Berechnet aus $C^0_{NH_3}$

[2] Berechnet aus $C_{NH_3 + Cu^{\cdot}}$

Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks erklärt werden kann, ist nicht einfach als Variation eines einfachen Ionenaktivitätskoeffizienten aufzufassen. Wie P. B. Taylor[1] und namentlich E. A. Guggenheim[2] neulich hervorgehoben haben, hängen die Änderungen (in den für Diffusionspotentiale korrigierten Potentialen) sowohl von den Überführungzahlen wie von den Aktivitätskoeffizienten der auftretenden Salze ab[3]. Nun ist aber der vorliegende Fall besonders einfach,

[1] Journ. physic. Chem. **31** (1927) 1478.

[2] Journ. physic. Chem. **34** (1930) 1758.

[3] Nach Guggenheim (Journ. physic. Chem. **33** (1929) 842) sind individuelle Aktivitätskoeffizienten für einzelne Ionen nicht thermodynamisch bestimmbar.

weil die vorherrschenden Ammonium- und Nitrationen, die hauptsächlich die Elektrizität transportieren, nahezu gleiche Beweglichkeit besitzen (NH_4-ion 64, NO_3-ion 62). Setzt man die Überführungszahlen der anwesenden positiven und negativen Ionen einander gleich, so ergibt sich für die Grösse $\Delta E'_0$, wenn man die Aktivitätskoeffizienten der betreffenden Stoffe bei kleinen Konzentrationen in 2-molarem Ammoniumnitrat gleich 1 setzt:

$$\Delta E'_0 = E'_0 - (-0{,}4133) = 0{,}0577 \log \frac{f^2_{[Cu]NO_3}}{f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}}.$$

Mit Hilfe dieser Formel, in der f_{RX} den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Salzes RX und f_{NH_3} den Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks bezeichnet, sind die Werte für $f^2_{[Cu]NO_3}/f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}$ in der vorletzten Kolonne der Tabelle 3 berechnet. Zum Vergleich ist in der letzten Kolonne $1/f^2_{NH_3}$[1] angeführt. Man sieht, was auch nach Tabelle 2 zu erwarten war, dass $1/f^2_{NH_3}$ etwas stärker als $f^2_{[Cu]NO_3}/f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}$ mit der Ammoniakkonzentration variiert.

Das Normalpotential (E_0) bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode. Das gefundene E'_0 ($= -0{,}4133$) ist das Normalpotential gegen die 0,1165-molare Kuprinitratelektrode. Um auf die Wasserstoffelektrode umzurechnen, muss man das Potential zwischen den beiden Elektroden kennen. Nun ist das Potential zwischen der 1-molaren Kalomel- und der Wasserstoffelektrode aus der Literatur bekannt. Es berechnet sich auf der Grundlage der Angaben von N. Bjerrum und Unmack[2] bei 18° zu 0,2844. Ferner ist das Potential zwischen der Kuprinitrat- und der Kalomelelektrode aus direkten Messungen bekannt[3] und im Mittel

[1] Berechnet aus Perman's Messungen (loc. cit.).

[2] Kgl. Danske Vid. Selsk. math.-fys. Medd. IX, 1 (1929) S. 34 und 81.

[3] Als Differenz der gemessenen E'- und E''-Potentiale.

zu 0,0209 gefunden worden. Sieht man vom kleinen Diffusionspotential zwischen den beiden Bezugselektroden ab, so findet man also für das Potential zwischen der Kuprinitrat- und der Wasserstoffelektrode:

$$0{,}2844 + 0{,}0209 = 0{,}3053.$$

Mit diesem Wert berechnet sich das Normalpotential Kupferamalgam-Diamminkuproion, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode, zu $-0{,}1080$.

d. Die Normalpotentiale Kupferamalgam-Kupriion und Kupferamalgam-Kuproion.

Um die Komplexität des Diamminkomplexes berechnen zu können, muss man das Normalpotential Kupferamalgam-Kuproion kennen. Dieses Potential lässt sich in 2-molarem Ammoniumnitrat nicht leicht bestimmen, weil die Bestimmung kleiner Kupromengen in sauren nitrathaltigen Lösungen mit prinzipiellen Schwierigkeiten verbunden ist[1]. Es ist deshalb aus dem leichter zugänglichen Kupferamalgam-Kupriion-Normalpotential und dem bekannten Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriionen in nitratfreier Lösung berechnet worden.

Um einen guten Wert für das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion in 2-molarem Ammoniumnitrat zu bekommen, wurden eine Reihe Kuprinitratelektroden verschiedener Konzentration gegen die Kuprinitrat-Bezugselektrode gemessen. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die angeführten E'_0-Werte sind berechnet mit Hilfe der Formel

$$E'_0 = E' - 0{,}02885 \log C_{Cu^{\cdot\cdot}},$$

[1] Siehe unter Ceri-Titration S. 11.

Tabelle 4.

Berechnung des Normalpotentials (E'_0) Kupferamalgam-Kupriion in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°.

Gemessen wurden Ketten folgender Zusammensetzung:

$Cu,Hg \mid Cu(NO_3)_2(C_{Cu^{\cdot\cdot}})$, 0,01-n HNO_3, 2-n $NH_4NO_3 \mid$ 2,1-n $NH_4NO_3 \mid$ 2-n NH_4NO_3, 0,01-n HNO_3, 0,1165-mol. $Cu(NO_3)_2 \mid Cu,Hg$.

Nr. der Lös.	$C_{Cu^{\cdot\cdot}}$	E'	E'_0	$\Delta E'_0$
1	0,000937	—0,0623	0,0251	0,0000
2	0,00468	—0,0423	0,0250	—0,0001
3	0.02185	—0,0228	0,0252	0,0001
4	0,02323	—0,0220	0,0251	0,0000
5	0,1165	0	0,0269	0,0018
6	0,5804	+0,0287	0,0355	0,0104

Mittelwert von E'_0 in 2-mol. Ammoniumnitrat 0,0251.

da die Gleichgewichtskonzentration an Kuproion so klein ist, dass man von ihr absehen kann. Die Konstanz der E'-Werte für die 4 ersten Lösungen zeigt, dass das NERNST'sche Gesetz sehr gut erfüllt wird, wenn die Kupferkonzentration kleiner als 0,02 ist. Aus solchen Lösungen berechnet sich E'_0 im Mittel zu 0,0251. Das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion, bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode (s. S. 19), wird also:

$$0{,}0251 + 0{,}3053 = 0{,}3304.$$

Zum Vergleich kann angeführt werden, dass GETMAN[1] neulich das Normalpotential Kupferamalgam-Kupriion in Wasser bei 25° zu 0,3498 bestimmt hat. Der niedrigere Wert (0,3304) in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° muss hauptsächlich durch die stark verminderten Ionenaktivitäten in diesem Medium erklärt werden.

[1] J. physic. Chem. **34** (1930) 1454.

Unter der Annahme, dass das Ammoniumion und das Nitration allein und je zur Hälfte die Überführung besorgen, ergibt sich für $\Delta E_0'$ folgender Ausdruck:

$$\Delta E_0' = E_0' - 0{,}0251 = 0{,}02885 \log \frac{f^3_{Cu(NO_3)_2}}{f^2_{NH_4NO_3}}.$$

Nach dieser Formel sind die grösseren E_0'-Werte für Lösung 5 und 6 (in Tab. 4) so zu erklären, dass $f^3_{[Cu](NO_3)^2}/f^2_{NH_4NO_3}$ in 2-molarem Ammoniumnitrat mit steigender Ionenstärke anwächst.

Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriionen ist oft studiert worden, in der letzten Zeit namentlich von Fenwick[1] und Heinerth[2]. Sowohl Fenwick als Heinerth untersuchen saure Kupfersulfat- und -perchloratlösungen im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer bei verschiedenen Ionenstärken. Aus ihren Messungen bei 25° und für Lösungen mit Ionenstärke 2 berechnet man folgende Werte für die Konstante:

$$\sqrt{K_{Cu}} = \frac{\sqrt{C_{Cu^{\cdot\cdot}}}}{C_{Cu^{\cdot}}}$$

	In Sulfatlös.	In Perchloratlös.
Fenwick	1160	1300
Heinerth	1091	956

In Perchloratlösungen kann man mit grösserer Sicherheit als in Sulfatlösungen ausschliesslich Aquoionen annehmen, andererseits sind die Messungen, wie es scheint, hier sehr unsicher[3]. Zur Berechnung des Normalpotentials des Kuproions in 2-molarem Ammoniumnitrat ist Heinerth's

[1] F. Fenwick, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 860.
[2] E. Heinerth, Z. Elektrochem. **37** (1931) 61.
[3] Kupfer reduziert etwas Perchlorat zum Chlorid (Heinerth, loc. cit.).

Wert für Sulfatlösungen ($\sqrt{K_{Cu}} = 1091$, $K_{Cu} = 1{,}19 \cdot 10^6$ bei 25°) vorzuziehen. HEINERTH berechnet aus der Temperaturabhängigkeit von K_{Cu} die Wärmeabsorption bei der Reaktion:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Cu^{\cdot}$$

zu 18800 gcal. Umgerechnet mit Hilfe dieser Wärmetönung berechnet sich K_{Cu} bei 18° zu $2{,}56 \cdot 10^6$.

Um auf Kupferamalgam umzurechnen, muss man die Kupferaktivität dieses Stoffes ($\alpha_{Cu,Hg}$) im Verhältnis zum metallischen Kupfer kennen. Diese Aktivität lässt sich berechnen, wenn man Ketten folgender Zusammensetzung misst:

Cu | Kuprisalzlösung | Cu,Hg.

Kombiniert man einige Messungen von LEWIS und LACEY[1] und NIELSEN und BROWN[2], so berechnet sich das Potential einer solchen Kette zu —0,0054 Volt. GETMAN[3] findet —0,0037 für das Potential zwischen einem Kupfereinkrystall und Kupferamalgam und endlich habe ich selbst bei einigen orientierenden Versuchen mit blanken Kupferstreifen wechselnde Werte zwischen —0,003 und —0,004 gefunden. Man begeht also keinen grossen Fehler, wenn man das Potential Kupfer-Kupferamalgam zu —0,004 setzt. Unter dieser Voraussetzung berechnet man die Kupferaktivität des Kupferamalgams zu

$$\alpha_{Cu,Hg} = 10^{-\frac{0{,}004}{0{,}02885}} = 0{,}73,$$

und die Gleichgewichtskonstante ($K_{Cu,Hg}$), bezogen auf Kupferamalgam, wird:

$$K_{Cu,Hg} = K_{Cu}/\alpha_{Cu,Hg} = 3{,}51 \cdot 10^6 \quad (\text{bei } 18^\circ).$$

[1] J. Amer. chem. Soc. **36** (1914) 804.
[2] J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2433.
[3] J. physic. Chem. **34** (1930) 1454.

Man ist nun imstande, das Normalpotential (E_0) Kupferamalgam-Kuproion zu berechnen und findet:

$$0{,}3304 + \frac{RT}{2F} \ln K_{Cu,Hg} = 0{,}5192.$$

Dieser Wert gilt in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°. Zum Vergleich kann angeführt werden, dass das Normalpotential Amalgam-Kuproion in Wasser bei 25° den Wert 0,533 hat. Dieser Wert ist aus Heinerth's Wert (0,525) für das Potential Kupfer-Kuproion berechnet, indem $\alpha_{Cu,Hg}$ gleich 0,73 gesetzt ist.

e. Berechnung der Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes.

Die Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes lässt sich aus den Normalpotentialen Amalgam-Kuproion (0,5192) und Amalgam-Diamminion (—0,1080) leicht berechnen, indem für das Gleichgewicht gelten muss:

$$0{,}5192 + 0{,}0577 \log [Cu^{\cdot}] = -0{,}1080 + 0{,}0577 \log \frac{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]}{[NH_3]^2}.$$

Aus dieser Gleichung berechnet man:

$$K' = \frac{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot}][NH_3]^2} = 0{,}741 \cdot 10^{11} \quad (\text{bei } 18°).$$

Die so gefundene Komplexitätskonstante (K′) ist das Produkt zweier Konstanten

$$k_1' = \frac{[Cu(NH_3)^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot}][NH_3]} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]}{[Cu(NH_3)^{\cdot}][NH_3]},$$

die beide später bestimmt werden. Der Wert $0{,}741 \cdot 10^{11}$ (Komplexaffinität $RT \ln K' = 14{,}45$ kcal.) zeigt, dass die

Komplexität sehr gross ist. So ist die entsprechende Konstante des Diamminsilberions in der Literatur[1] nur zu ca. $1{,}6 \cdot 10^7$ (Komplexaffinität 9,8 kcal.) bei 25° angegeben.

f. Temperaturabhängigkeit der Komplexitätskonstanten.

Um die Temperaturabhängigkeit der gefundenen Komplexitätskonstanten (K′) zu untersuchen, wurden einige Messungen bei 25° ausgeführt. Die Zusammensetzung der gemessenen Lösungen und die gefundenen Potentiale sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5.

Berechnung der Komplexitätskonstanten K′ bei 25°.

Gemessen wurde bei 25° folgende Kette:

Cu,Hg | 0,01840-mol. $Cu(NO_3)_2$, 0,01-n HNO_3, 2-n NH_4NO_3 | 2,1-n NH_4NO_3 | 2-n NH_4NO_3, $CuNO_3$ ($C_{Cu^{\cdot}}$) + NH_3 (C_{NH_3}) | Cu,Hg.

$C_{Cu^{\cdot}}$	$C_{NH_3 + Cu^{\cdot}}$	$[NH_3]$	Pot. der Kette	K′
0,02792	0,2336	0,1498	0,3857	$0{,}392 \cdot 10^{11}$
0,02830	0,2374	0,1525	0,3854	$0{,}380 \cdot 10^{11}$
			Mittelwert bei 25°...	$0{,}386 \cdot 10^{11}$

Aus der gemessenen Kombination kann man K′ bei 25° direkt berechnen, weil das Kupfer in der komplexen Lösung ausschliesslich als Diamminkuproion vorhanden, und die Gleichgewichtskonzentration des Kuproions in 0,01840-molarer Kuprinitratlösung bekannt ist. Diese Konzentration ist zu 0,000106 Mol/Liter berechnet, indem $K_{Cu,Hg}$ bei 25° gleich

$$1{,}19 \cdot 10^6 / 0{,}73 = 1{,}63 \cdot 10^6$$

[1] Bodländer und Fittig, Zeitschr. physik. Chem. **39** (1902) 597; Euler, Ber. deutsch. chem. Ges. **36** (1903) 1854.

gesetzt ist. Die berechnete Komplexitätskonstante bei 25°

$$K' = 0{,}386 \cdot 10^{11}$$

zeigt, dass die Affinität des Kuproions zum Ammoniak mit wachsender Temperatur abnimmt. Aus den Konstantenwerten bei den zwei Temperaturen berechnet man in gewöhnlicher Weise die Wärmetönung der Reaktion

$$Cu^{\cdot} + 2\,NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_2^{\cdot}$$

zu 16,0 kcal. Zum Vergleich kann angeführt werden, dass die entsprechende Wärmetönung für die Bildung des Silberdiamminions kalorimetrisch[1] zu 12,3 kcal. gefunden wurde.

4. Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber-)Elektroden an Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen.

Ausser Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam wurden auch Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen mit einer Edelmetall-(Quecksilber-)Elektrode gemessen. Solche Messungen geben Auskunft sowohl über die Kupro- wie die Kupriammoniakkomplexe. Die letzteren sind früher mittels Ammoniaktensions- und Lichtabsorptionsmessungen[2] untersucht worden, und es war deshalb interessant zu sehen, wie weit sich die bei diesen Methoden gefundenen Komplexitätskonstanten elektrometrisch bestätigen lassen.

a. Messungen.

Die untersuchten Lösungen wurden aus ammoniakalischen Kuprilösungen und Kupferamalgam hergestellt, indem so wenig Amalgam zugesetzt wurde, dass die Kuprilösungen

[1] Berthelot u. Delépine, Compt. rendus de l'Academie des Sciences **129** (1899) 326.

[2] In I und II.

nur teilweise zu Kuprolösungen reduziert wurden. Das Oxydations-Reduktionspotential der Lösungen wurde an dem zurückbleibenden Quecksilber gemessen. Es zeigte sich nämlich, dass dieses Quecksilber gleiches Potential annimmt wie eine Platinelektrode und deshalb bequem statt einer solchen angewendet werden kann. Um genügend Elektrodenmaterial zu haben, wurde die berechnete Menge Amalgam (12 % Kupfergehalt) vor dem Zusatz zur Kuprilösung mit Quecksilber reichlich verdünnt. Die Lösungen selbst wurden direkt in den Elektrodengefässen hergestellt; das Verfahren mit der Stickstoffbehandlung u. s. w. war ganz dasselbe wie in den Versuchen mit Überschuss von Kupferamalgam.

Die Zeit, die erforderlich ist um das zugesetzte Amalgam mit den Lösungen ins Gleichgewicht zu bringen, d. h. in Quecksilber zu verwandeln, wurde nicht näher untersucht, sie ist aber jedenfalls kleiner als ein Tag. In Tabelle 8 gibt die letzte Kolonne die Zeiten, die die betreffenden Lösungen vor der Messung des Oxydations-Reduktionspotentials rotiert haben. Dass es genügte, die Lösungen einen Tag rotieren zu lassen, wurde an den Lösungen 2 und 7 gezeigt. Die Potentiale waren nicht ganz so konstant wie in den Versuchen mit gesättigtem Kupferamalgam, änderten sich aber selten mehr als 0,2 Millivolt, selbst bei Beobachtung durch längere Zeit. Dass das zurückbleibende Quecksilber das gleiche Potential gibt wie Platin, wurde unter anderem an Lösung 3 gezeigt.

Zur Bestimmung der Kuprokupferkonzentration in den untersuchten Lösungen wurden alle im Abschnitt 2b diskutierten Methoden benutzt, nämlich ausser der gewichtsanalytischen Methode mit Totalkupferbestimmungen vor und nach dem Schütteln mit Amalgam auch Titration des Kuprogehaltes mit Ceri- oder Permanganatlösung.

Tabelle 6.

Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber-)Elektroden an Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen.

Gemessen wurden bei 18° folgende Ketten:

Hg | $Cu(NO_3)_2$ ($C_{Cu^{\cdot\cdot}}$), $CuNO_3$ ($C_{Cu^{\cdot}}$) + NH_3 (C_{NH_3}), 2-n NH_4NO_3 | 2,1-n NH_4NO_3 gegen 2-n NH_4NO_3, 0,01-n HNO_3, 0,1165-mol. $Cu(NO_3)_2$ | Cu,Hg (E′-Werte) bezw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E″-Werte).

Nr.	$C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}}$	$C_{Cu^{\cdot}}$(Gew.)	$C_{Cu^{\cdot}}$(Titr.)	$\Delta C_{Cu^{\cdot}}$	$C_{NH_3+Cu^{\cdot}}$	—E′	—E″
1	0,01753	0,02700	0,01894	—	—	0,2901	0,2484	—
2	0,01753	0,02233	0,00960	—	—	0,546	0,2635	—
3	0,01397	0,02532	0,02270	—	—	1,021	0,3612	0,3403
4	0,01397	0,01918	0,01042	—	—	1,018	0,3124	0,2915
5	0,1165	0,1968	0,1606	—	—	5,21	0,4486	0,4277
				Ceri-Titr.				
6	0,01377	0,01886	0,01018	0,00991	0,00023	0,381	0,2530	0,2320
7	0,01377	0,02214	0,01674	0,0159	0,00037	1,026	0,3346	0,3136
8	0,01377	0,01668	0,00582	0,00499	0,00041	1,021	0,2890	0,2680
				MnO_4-Titr.				
9	0,01377	0,01850	0,00946	0,00938	0,00004	0,1871	0,2031	0,1822
10	0,01377	0,01925	0,01096	0,01064	0,00016	0,1873	0,2076	—
11	0,01377	0,01795	0,00836	0,00780	0,00028	0,422	0,2506	0,2293
12	0,01377	0,01752	0,00750	0,00692	0,00029	1,015	0,2999	0,2790
13	0,01377	0,01815	0,00876	0,00789	0,00043	2,068	0,3489	0,3279
14	0,01377	0,01771	0,00788	0,00763	0,00012	2,070	0,3479	0,3270

In Tabelle 6 ist das experimentelle Material gegeben. $C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$ bezeichnet wie gewöhnlich die Kuprikonzentration vor dem Schütteln der Lösungen mit Amalgam, $C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}}$ dagegen die durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung bestimmten Totalkupferkonzentrationen der Gleichgewichtslösungen. $C_{Cu^{\cdot}}$ (Gew.) gibt die Kuprokonzentration in diesen Lösungen, berechnet nach der gewichtsanalytischen Methode:

$$C_{Cu^{\cdot}}\,(\text{Gew.}) = 2\,(C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}} - C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}).$$

$C_{Cu^{\cdot}}$ (Titr.) gibt die entsprechende Konzentration bestimmt durch Ceri- oder Permanganat-Titration. Diese Werte sind stets die Mittel aus mindestens 2 Bestimmungen, die selten mehr als 1—2 % von einander abweichen. Vergleicht man die in verschiedener Weise bestimmten Kuprokonzentrationen, so zeigt sich, dass die bei Bestimmung des Totalkupfers gefundenen Konzentrationen stets höher sind als die durch Titration gefundenen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein wenig des zuerst gebildeten Kuprokupfers durch eine Spur von Sauerstoff wieder oxydiert worden ist. Dass es sich so verhalten muss, geht mit grosser Wahrscheinlichkeit daraus hervor, dass die Differenz $\Delta C_{Cu^{\cdot}}$ (6. Kolonne) zwischen $C_{Cu^{\cdot}}$ (Gew.) und $C_{Cu^{\cdot}}$ (Titr.) von derselben Grössenordnung ist wie die entsprechende Grösse

$$\Delta C_{Cu^{\cdot}} = C_{Cu^{\cdot}} - 2\,C^{0}_{Cu^{\cdot\cdot}}$$

in den Versuchen mit reinen Kuprolösungen (siehe Tab. 1, Kolonne 6).

Ausser den schon besprochenen Konzentrationen gibt Tabelle 6 die durch Titration bestimmte Summe von Ammoniak- und Kuprokonzentration $C_{NH_3 + Cu^{\cdot}}$ und die Potentiale E′ und E″ gegen die Kuprinitrat- und Kalomelelektrode. Man bemerkt, dass das Potential zwischen den 2 Bezugselektroden, die einander kontrollieren, stets sehr nahe 0,0209 ist.

b. Diskussion der Messungen.

Aus den Messungen im vorigen Abschnitt geht hervor, dass alles Kuprokupfer bei den betreffenden Ammoniakkonzentrationen in Form eines Diamminkomplexes vorhanden ist. Die potentialbestimmende Reaktion in den gemessenen Lösungen kann deshalb geschrieben werden:

$$Cu(NH_3)^{\cdot}_2 + (N-2)\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}_N + \Theta$$

Dies bedeutet wieder, dass zwischen den gefundenen Potentialen und dem so definierten N folgender Zusammenhang gilt:

$$E = E_0 + 0{,}0577 \log \frac{C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{C_{Cu^{\cdot}}\,[NH_3]^{N-2}}$$

In dieser Formel sind das Normalpotential E_0 und N die einzigen Unbekannten. Zur Berechnung von N sind also nur 2 Lösungen notwendig. N ist jedoch keine Konstante, da es sich mit der Ammoniakkonzentration ändert; die Berechnung gibt also nur Mittelwerte für N entsprechend den benutzten Ammoniakkonzentrationen. Tabelle 7 gibt das Resultat einer derartigen Berechnung. Benutzt wurden

Tabelle 7.

Berechnung der Anzahl komplex gebundener Ammoniakmoleküle pro Kuprikupferatom.

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	N (opt., tensiom.)	N (elektrom.)
(9, 10)—11	0,1225—0,357	4,00—4,10	4,04
6—(7, 8)	0,315 —0,952	4,09—4,24	4,17
11—12	0,357 —0,950	4,10—4,24	4,17
12—(13, 14)	0,950 —2,00	4,24—4,43	4,42
(13, 14)—5	2,00 —4,56	4,43—4,69	4,69

die E′-Potentiale und vorzugsweise Lösungen, wo die Konzentration an Kuprokomplex aus Ceri- oder Permanganat-Titrationen bekannt ist. Die benutzten Kupro- und Kuprikupferkonzentrationen sind in der 2. und 3. Kolonne der Tabelle 8 angeführt. Die Konzentrationen an freiem Ammoniak sind nach der Gleichung

$$[NH_3] = C_{NH_3 + Cu^{\cdot}} - 3\,C_{Cu^{\cdot}} - N\,C_{Cu^{\cdot\cdot}}$$

berechnet und sind ebenfalls in Tabelle 8 angeführt. In Tabelle 7 ist ausser den in der letzten Kolonne angeführten elektrometrischen N-Werten auch ein optisch-tensiometrischer N-Wert für jede der gemessenen Lösungen angegeben. Diese sind mittels der früher gefundenen Komplexitätskonstanten[1] berechnet und wurden der Berechnung der angeführten Konzentrationen an freiem Ammoniak zugrunde gelegt. Vergleicht man die in verschiedener Weise berechneten N-Werte, so sieht man, dass die Übereinstimmung ganz ausgezeichnet ist. Das elektrometrische N liegt stets sehr nahe dem Mittelwert der zwei optisch-tensiometrischen N-Werte in den zur Berechnung benutzten Lösungen, jeden-

Tabelle 8.

Berechnung des Normalpotentials (E'_0) Diammin-Tetramminkupriion in 2-mol. Ammoniumnitrat bei 18°.

Nr.	$C_{Cu^{\cdot}}$	$C_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$[NH_3]$	$\alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}}$	$\frac{RT}{F} \ln p$	E'_0	$\Delta E'_0$	Rotiert (Tage)
1	0,01894	0,00806	0,201	0,914	0,0568	—0,3052	0,0008	2
2	0,00960	0,01273	0,464	0,854	0,0416	—0,3051	0,0009	2
3	0,02270	0,00262	0,942	0,754	—0,0583	(—0,3029)	(0,0031)	1
4	0,01042	0,00876	0,950	0,752	—0,0089	—0,3035	0,0025	1
5	0,1606	0,0362	4,56	0,305	—0,1430	—0,3056	0,0004	2
6	0,00991	0,00895	0,315	0,888	0,0524	—0,3054	0,0006	2
7	0,0159	0,00624	0,952	0,750	—0,0282	—0,3064	—0,0004	3
8	0,00499	0,01169	0,957	0,750	0,0164	—0,3054	0,0006	7
9	0,00938	0,00912	0,1225	0,925	0,1026	—0,3057	0,0003	2
10	0,01064	0,00861	0,1210	0,925	0,0986	—0,3062	—0,0002	13
11	0,00780	0,01015	0,357	0,881	0,0551	—0,3057	0,0003	3
12	0,00692	0,01060	0,950	0,752	0,0061	—0,3060	0,0000	2
13	0,00789	0,01026	2,00	0,565	—0,0425	—0,3064	—0,0004	1
14	0,00763	0,01008	2,00	0,565	—0,0421	—0,3068	—0,0008	2

Mittelwert von E'_0 in 2-mol. Ammoniumnitrat —0,3060.

[1] Siehe II S. 17.

falls so lange die Ammoniakkonzentration so klein ist, dass das Medium als konstant betrachtet werden kann.

In Tabelle 8 ist das Normalpotential (E'_0) entsprechend der Redox-Reaktion

$$Cu(NH_3)_2^{\cdot} + 2\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + \Theta$$

auf Grundlage aller gemessenen Lösungen berechnet. Der Zusammenhang zwischen diesem Potential und den experimentellen Daten ist durch folgende Beziehung gegeben:

$$E'_0 = E' - 0{,}0577 \log p, \text{ wo } p = \frac{\alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}} C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{C_{Cu^{\cdot}} [NH_3]^2}.$$

Nur die Grösse α braucht eine Erklärung. Sie stellt den Bruchteil des Kuprikupfers dar, der als Tetramminkomplex vorhanden ist, und ist mittels der aus optisch-tensiometrischen Messungen bekannten Komplexitätskonstanten berechnet. Die drittletzte Kolonne der Tabelle gibt die berechneten E'_0-Werte. Wie zu erwarten war, ist die Konstanz namentlich in den Fällen gut, wo die Konzentration an Kuprokupfer durch Ceri- oder Permanganat-Titration bestimmt worden ist. Auf der Grundlage der in diesen Fällen berechneten E'_0-Werte ergibt sich das gesuchte Normalpotential im Mittel zu $-0{,}3060$. Man sieht, dass die E'_0-Werte selbst bei recht grossen Ammoniakkonzentrationen nur wenig von diesem Mittelwert abweichen, obgleich bei der Berechnung Konzentrationen statt Aktivitäten angewandt wurden. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass die in Betracht kommenden Aktivitätskoeffizienten einander nahezu ausgleichen.

Unter der Annahme, dass das Ammoniumion und das Nitration allein und je zur Hälfte die Elektrizität trans-

portieren, kommt man zu folgendem Ausdruck für die $\Delta E'_0$-Werte:

$$\Delta E'_0 = E'_0 - (-0{,}3060) = 0{,}0577 \log \frac{f^3_{[Cu](NO_3)_2}}{f^2_{[Cu]NO_3} \cdot f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}}.$$

Die kleinen innerhalb der Versuchsgenauigkeit schwankenden $\Delta E'_0$-Werte in Tabelle 8 zeigen also, dass $f^3_{[Cu](NO_3)_2}/f^2_{[Cu]NO_3} \cdot f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}$ sich mit der Ammoniakkonzentration nur wenig ändert.

Der aus Tabelle 8 berechnete Mittelwert für E'_0 gibt das Oxydations-Reduktionspotential gegen die Kuprinitratelektrode. Um auf die Normalwasserstoffelektrode umzurechnen, hat man 0,3053[1] zu addieren. Das Normalpotential entsprechend der Redox-Reaktion

$$Cu(NH_3)^{\cdot}_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}_4 + \Theta$$

ist also $-0{,}3060 + 0{,}3053 = 0{,}0007$ (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°).

c. Die Komplexität der Kupriammoniakkomplexe.

Von Ammoniaktensions- und Lichtabsorptionsmessungen ausgehend, war es möglich alle die konsekutiven Komplexitätskonstanten[2]

$$k''_n = \frac{[Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}_n]}{[Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}_{n-1}]\,[NH_3]} \quad n = 1, 2, 3, 4, 5$$

der 5 Kupriammoniakkomplexe zu bestimmen[3]. Die hier ausgeführten elektrometrischen Messungen gestatten die Berechnung von

[1] Siehe S. 19.

[2] Kuprokonstanten sind in dieser Arbeit mit einem, Kuprikonstanten dagegend entsprechend der Valenz mit zwei Strichen bezeichnet.

[3] In I und II.

$$K'' = k_1'' \cdot k_2'' \cdot k_3'' \cdot k_4'' \text{ und } k_5'',$$

und man ist derart imstande die Richtigkeit der früher gefundenen Konstanten zu prüfen.

Die Komplexitätskonstante K'', die die Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichtes

$$Cu^{\cdot\cdot} + 4\,NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$$

darstellt, ist aus den Normalpotentialen Amalgam-Kupriion ($E_0 = 0{,}3304$) und Amalgam-Tetramminkupriion zu berechnen. Letztgenanntes, das nicht direkt zu bestimmen ist, lässt sich nach dem Gesetz von Luther[1] aus den Normalpotentialen Amalgam-Diamminkupro- und Diamminkupro-Tetramminkupriion berechnen. Die Berechnung gibt für dieses Normalpotential:

$$2\,E_0 = -0{,}1080 - 0{,}0007;\ E_0 = -0{,}0544.$$

Wenn Gleichgewicht zwischen den Kupriionen und den Tetramminkupriionen herrscht, muss gelten:

$$0{,}3304 + 0{,}02885 \log [Cu^{\cdot\cdot}] = -0{,}0544 + 0{,}0577 \log \frac{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}{[NH_3]^4}.$$

Hieraus berechnet man K'' zu $2{,}19 \cdot 10^{13}$, während man die aus den Tensionsmessungen berechnete Konstante (auch in 2-mol. Ammoniumnitrat bei 18°) zu $2{,}13 \cdot 10^{13}$ findet. Die Übereinstimmung ist besonders gut, wenn man die Grösse der Konstante und die ganz verschiedenen Methoden, die bei ihrer Bestimmung benutzt worden sind, in Betracht zieht.

Die Komplexitätskonstante k_5'', die früher aus Lichtabsorptionsmessungen berechnet worden ist, ist auch mittels

[1] Zeitschr. physik. Chem. **36** (1901) 385.

der an Mischungen von Kupro- und Kuprikomplexen ausgeführten Potentialmessungen zu berechnen. Wie Tabelle 7 zeigt, wurden diese Messungen bei so grossen Ammoniakkonzentrationen ausgeführt, dass das Kuprikupfer in der Hauptsache als Tetrammin- und Pentamminkomplex vorhanden war. Man ist jedoch nicht berechtigt, namentlich in den ammoniakärmsten Lösungen ganz von einem kleinen Gehalt am Triamminkomplex abzusehen. Bei der Berechnung von k_5'' ist dafür mittels der aus Tensionsmessungen bekannten Komplexitätskonstante

$$k_4'' = \frac{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}{[Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]} = 201$$

korrigiert worden.

Gleichungen zur Berechnung von k_5'' erhält man, wenn man in der Formel

$$E_0' = E' - 0{,}0577 \log \frac{\alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}}\, C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{C_{Cu^{\cdot}}\,[NH_3]^2}$$

$\alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}}$ durch k_5'' ausdrückt. Zur Bestimmung des Zusammenhanges zwischen diesen Grössen hat man:

$$\alpha_{Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}} + \alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}} + \alpha_{Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}} =$$
$$\frac{[Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}]}{C_{Cu^{\cdot\cdot}}} + \frac{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}{C_{Cu^{\cdot\cdot}}} + \frac{[Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}]}{C_{Cu^{\cdot\cdot}}} = 1$$

und

$$[Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}] = k_5''\,[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]\,[NH_3],$$

woraus sich ergibt:

$$\alpha_{Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}} = \frac{1 - \alpha_{Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}}}{1 + k_5''\,[NH_3]}.$$

Für jede der gemessenen Lösungen kann man in dieser Weise E_0' durch k_5'' ausdrücken, und indem solche Ausdrücke für verschiedene Lösungen einander gleichgesetzt

wurden, sind die in Tabelle 9 angeführten Werte für k_5'' berechnet worden. Die Tabelle 9 gibt ausserdem die Konzentra-

Tabelle 9.

Berechnung der Komplexitätskonstante:

$$k_5'' = \frac{[Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}]}{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]}$$

Zur Berechnung benutzte Lösungen	Konzentrationen an freiem Ammoniak	$\alpha_{Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}}$	k_5'' (elektr.)	k_5'' (korr.)
(9, 10)—11	0,1225—0,357	0,041—0,014	0,30	—
6—(7, 8)	0,315 —0,952	0,016—0,005	0,39	—
11—12	0,357 —0,950	0,014—0,005	0,38	—
(9, 10)—12	0,1225—0,950	0,041—0,005	0,35	—
		Mittel:	0,355	
(9, 10)—(13, 14)	0,1225—2,00	0,041—0,002	0,42	0,38
11—(13, 14)	0,357 —2,00	0,014—0,002	0,45	0,40
(9, 10)—5	0,1225—4,56	0,041—0,000	0,50	0,38

tion an freiem Ammoniak und den Gehalt an Triamminkomplex in den zur Berechnung benutzten Lösungen. Die angeführten Werte für k_5'' sind Konzentrationskonstanten und es kann ihnen deshalb nur grösseres Gewicht beigelegt werden, solange die Konzentration an freiem Ammoniak in den zur Berechnung benutzten Lösungen kleiner als 1-molar ist. Bildet man den Mittelwert der Konstanten, die diese Bedingung erfüllen, so berechnet sich k_5'' zu 0,355, während diese Konstante früher aus Lichtabsorptionsmessungen (ebenfalls in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°) zu 0,345 berechnet worden ist. Die Übereinstimmung zwischen den in verschiedener Weise berechneten Konstanten ist also so gut wie man es überhaupt erwarten kann.

In den Fällen, wo Lösungen mit höherer Ammoniakkonzentration als 1-molar benutzt wurden, findet man zu grosse Werte für k_5''. Berücksichtigt man aber den Einfluss

des Ammoniaks auf die Aktivitätskoeffizienten, so findet man auch hier ganz vernünftige Werte. Dies zeigen die Konstanten der letzten Kolonne, die mit f_{NH_3} korrigiert sind, übrigens unter der Annahme, dass $f^3_{[Cu](NO_3)_2}/f^2_{[Cu]NO_3} \cdot f_{NH_4NO_3} \cdot f^2_{NH_3}$ sich im Ganzen mit der Ammoniakkonzentration nicht ändert (s. S. 33).

Die in diesem Abschnitt besprochenen Potentialmessungen an Mischungen von Kupro- und Kuprikomplexen geben nichts wesentlich neues, wohl aber eine schöne Bestätigung der früheren Arbeiten über die Kupriammoniakkomplexe. Der nächste Abschnitt handelt über einige Messungen bei sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen, welche die Existenz eines Monamminkuprokomplexes zeigen, und auf deren Grundlage die Komplexität dieses bisher unbekannten Komplexes berechnet wurde.

5. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak.

a. Messungen.

Betreffs der Messungen selbst ist nichts besonderes zu bemerken. Kupriammoniaklösungen wurden wie früher beschrieben in Stickstoffatmosphäre mit gesättigtem Kupferamalgam ins Gleichgewicht gebracht und sowohl gegen die Kuprinitrat- wie gegen die Kalomelelektrode gemessen. Tabelle 10 enthält das experimentelle Material. Die Tabelle gibt ausser den gefundenen Potentialen (E′ und E″) die Zusammensetzung der Kupriammoniaklösungen vor der Reduktion mit Kupferamalgam ($C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$ und $C^0_{NH_3}$), sowie die Kuprokupfer- ($C_{Cu^{\cdot}}$) und die Totalkupferkonzentration ($C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}}$) der gemessenen Gleichgewichtslösungen.

Tabelle 10.

Messungen mit Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak.

Die Tabelle gibt das experimentelle Material zu den bei 18° gemessenen Ketten:

$Cu,Hg \mid Cu(NO_3)_2(C_{Cu^{\cdot\cdot}}), CuNO_3(C_{Cu^{\cdot}}) + NH_3(C_{NH_3})$, 2-n $NH_4NO_3 \mid$ 2,1-n NH_4NO_3 gegen 2-n NH_4NO_3, 0,01-n HNO_3, 0,1165-mol. $Cu(NO_3)_2 \mid Cu,Hg$ (E′-Werte) bezw. 1-n KCl, HgCl | Hg (E″-Werte).

Nr.	$C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$C^0_{NH_3}$	$C_{Cu^{\cdot}}$ (Ceri)	$C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}}$ (gef.)	$C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}}$ (ber.)	— E′	— E″
1	0,02304	0,00512	0,00101	0,02335	0,02354	0,0245	0,0033
2	0,01047	0,00547	0,00164	0,01133	0,01129	0,0371	0,0162
3	0,00464	0,00512	0,00216	0,00581	0,00572	0,0519	0,0311
4	0,00464	0,00512	0,00217	0,00564	0,00573	0,0521	0,0312
5	0,00464	0,00512	0,00214	0,00572	0,00571	0,0520	0,0308
6	0,00464	0,00512	0,00213	0,00567	0,00571	0,0521	0,0310
7	0,01154	0,01020	0,00315	0,01318	0,01312	0,0393	0,0181
8	0,01154	0,01020	0,00321	0,01318	0,01315	0,03935	0,0182
9	0,00462	0,00769	0,00328	0,00635	0,00626	0,0569	0,0359
10	0,00462	0,00769	0,00320	0,00628	0,00622	0,0570	0,0359
11	0,00464	0,01020	0,00460	0,00696	0,00694	0,0626	0,0416
12	0,00462	0,01024	0,00454	0,00697	0,00689	0,0627	0,0416
13	0,00462	0,01525	0,00708	0,00816	0,00816	0,0810	0,0598

Das Kuprokupfer wurde durch Ceri-Titration, das Totalkupfer wie gewöhnlich durch Elektrolyse in ammoniakalischer Lösung bestimmt. Die in der 6. Kolonne angeführten Totalkupferkonzentrationen sind aus $C^0_{Cu^{\cdot\cdot}}$ und $C_{Cu^{\cdot}}$ mittels der Relation

$$C_{Cu^{\cdot\cdot}+Cu^{\cdot}} = C^0_{Cu^{\cdot\cdot}} + \tfrac{1}{2} C_{Cu^{\cdot}}$$

berechnet. Die Übereinstimmung zwischen der direkt gefundenen und der in dieser Weise berechneten Totalkupfer-

konzentration entspricht ungefähr der Versuchsgenauigkeit. Dies zeigt, dass jedenfalls nur sehr kleine Kupfermengen auf Grund von Oxydation in Lösung gegangen sein können. Eine weitere Konsequenz hiervon ist, dass die totale Ammoniakkonzentration durch die Kuprobildung nicht geändert worden ist, so dass $C^0_{NH_3}$ auch die Ammoniakkonzentration der Gleichgewichtslösungen gibt.

Wenn es hier im Gegensatz zu den Versuchen bei höheren Ammoniakkonzentrationen gelungen ist, Oxydation durch Sauerstoff ganz zu vermeiden, liegt dies vielleicht daran, dass es sich um schwach saure (p_H ist ca. 4—5) Kuprolösungen handelt, die vom atmosphärischen Sauerstoff nur langsam oxydiert werden.

b. Behandlung des Materials.

In Tabelle 11 ist das Versuchsmaterial rechnerisch behandelt worden. Die ausgeführten Messungen geben unmittelbar die Gesamtkonzentration der Kuprikomplexe ($C_{Cu^{\cdot\cdot}}$) und die Konzentration der Kupri- und Kupro-Aquoionen. Benützt man ferner die bekannten Komplexitätskonstanten der Kuprikomplexe[1] k_1'', k_2'', k_3'', k_4'' und k_5'', so ist man imstande die Konzentration des freien Ammoniaks und die Verteilung des komplex gebundenen Ammoniaks auf Kupri- und Kuprokomplexe zu berechnen; dies ist in Kürze der bei der Behandlung des Versuchsmaterials eingeschlagene Weg.

Die Konzentration des freien Ammoniaks ist berechenbar, weil

$$\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{C_{Cu^{\cdot\cdot}}}$$

[1] Diese Konstanten haben folgende Werte: $k_1'' = 20500$, $k_2'' = 4670$, $k_3'' = 1098$, $k_4'' = 201$ und $k_5'' = 0{,}345$ (in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°).

bekannt ist. Diese Grösse hängt nur von der Ammoniakkonzentration ab, was durch folgende Beziehung ausgedrückt wird:

$$\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}} = \frac{1}{1 + k_1''[NH_3] + k_1''k_2''[NH_3]^2 + \ldots + k_1''k_2''k_3''k_4''k_5''[NH_3]^5}.$$

Zu diesem Ausdruck kommt man, wenn man $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ durch Amminionenkonzentrationen ausdrückt und die betreffenden Massenwirkungsausdrücke einführt. Er ist nur dann bequem zur Berechnung der Konzentration des freien Ammoniaks, wenn es sich um so kleine Ammoniakkonzentrationen handelt, dass nur das Glied mit der Ammoniakkonzentration in erster Potenz eine Rolle spielt. Die Berechnung wurde graphisch ausgeführt. $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ wurde für rundzahlige Konzentrationen des freien Ammoniaks berechnet[1] und eine Kurve gezeichnet, die den Zusammenhang zwischen diesen beiden Grössen in logarithmischem Masstabe darstellt. In der 4. Kolonne der Tabelle 11 sind die mittels dieser Kurve gefundenen Konzentrationen an freiem Ammoniak angeführt. Die bei der Berechnung von $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ benutzten Kuprikupferkonzentrationen sind in der zweiten Spalte angeführt und wurden mittels der berechneten Totalkupferkonzentrationen berechnet, weil man annehmen konnte, dass diese genauer seien, als die direkt gefundenen. Die benutzten Kupri-Aquoionkonzentrationen wurden aus den E'-Potentialen mittels des bekannten Normalpotentials ($E_0' = 0{,}0251$) berechnet. Eine Berechnung mittels der E''-Potentiale würde gleiche Resultate geben, weil die Differenz zwischen den zwei Potentialen ausreichend konstant ist. Das Potential zwischen der Kuprinitrat- und der Kalomelelektrode, das früher zu 0,0209 gefunden wurde, wird hier im Mittel zu 0,0210 bestimmt.

[1] Diese Berechnung ist schon in I (siehe S. 22) ausgeführt.

Tabelle 11.

Berechnung der Komplexitätskonstanten:

$$k_1' = \frac{[Cu(NH_3)^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]\,[NH_3]} \quad \text{und} \quad k_2' = \frac{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]}{[Cu(NH_3)^{\cdot}]\,[NH_3]}$$

Nr.	$C_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$[Cu^{\cdot\cdot}]$	$[NH_3]$	N''	C''_{NH_3}	C'_{NH_3}	N'
1	0,0225	0,0191	0,00000835	0,157	0,00353	0,00158	(1,56)
2	0,00965	0,00698	0,0000172	0,296	0,00286	0,00259	1,58
3	0,00356	0,00216	0,0000279	0,438	0,00156	0,00353	1,63
4	0,00356	0,00212	0,0000290	0,452	0,00161	0,00348	1,60
5	0,00357	0,00214	0,0000285	0,445	0,00159	0,00350	1,63
6	0,00358	0,00212	0,0000293	0,455	0,00163	0,00346	1,62
7	0,00997	0,00586	0,0000300	0,463	0,00461	0,00556	1,76
8	0,00994	0,00583	0,0000300	0,463	0,00460	0,00557	1,73
9	0,00298	0,00144	0,0000432	0,61	0,00182	0,00583	1,78
10	0,00302	0,00143	0,0000447	0,63	0,00190	0,00575	1,80
11	0,00234	0,000912	0,0000590	0,77	0,00180	0,00834	1,81
12	0,00235	0,000906	0,0000603	0,77	0,00181	0,00837	1,84
13	0,00108	0,000209	0,000120	1,15	0,00124	0,01389	(1,96)

Nr.	$C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$	$[Cu^{\cdot}]$	$[Cu(NH_3)^{\cdot}]$	$[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]$	$k_1' \cdot 10^{-6}$	$k_2' \cdot 10^{-5}$	$k_1'k_2' \cdot 10^{-11}$
1	22100	0,0000740	0,00029	0,00064	(0,47)	(2,64)	(1,24)
2	3600	0,0000447	0,00060	0,00099	0,78	0,96	0,75
3	764	0,0000248	0,00074	0,00139	1,07	0,67	0,72
4	758	0,0000246	0,00081	0,00133	1,08	0,57	0,62
5	783	0,0000247	0,00073	0,00138	1,03	0,66	0,68
6	791	0,0000246	0,00075	0,00135	1,04	0,62	0,65
7	999	0,0000409	0,00066	0,00245	0,54	1,24	0,67
8	967	0,0000409	0,00077	0,00240	0,63	1,04	0,66
9	277	0,0000203	0,00069	0,00257	0,79	0,86	0,68
10	296	0,0000202	0,00061	0,00257	0,68	0,94	0,64
11	110	0,0000161	0,00083	0,00376	0,87	0,77	0,67
12	114	0,0000161	0,00068	0,00385	0,70	0,94	0,66
13	21,6	0,00000775	0,000255	0,00682	(0,27)	(2,23)	(0,60)
				Mittelwerte[1] . . .	0,84	0,84	0,67

[1] Gebildet ohne Rücksichtnahme auf die Lösungen 1 und 13.

Sobald die Konzentration des freien Ammoniaks bekannt ist, macht es keine Schwierigkeiten weiter zu kommen. In der 5. Kolonne ist N″ angeführt, d. h. die Anzahl der komplex gebundenen Ammoniakmoleküle pro Kuprikupferatom. Diese Grösse, die nur von der Ammoniakkonzentration abhängt, ist berechnet mit Hilfe der Formel

$$N'' = \frac{k_1''[NH_3] + 2k_1''k_2''[NH_3]^2 + 3k_1''k_2''k_3''[NH_3]^3}{1 + k_1''[NH_3] + k_1''k_2''[NH_3]^2 + k_1''k_2''k_3''[NH_3]^3},$$

die man leicht gewinnt, wenn man N″ durch Amminionkonzentrationen ausdrückt, die betreffenden Massenwirkungsausdrücke einführt und von Gliedern höherer Ordnung absieht. In der 6. Kolonne ist das an Kuprikupfer gebundene Ammoniak angeführt:

$$C''_{NH_3} = N''C_{Cu^{\cdot\cdot}},$$

in der 7. die entsprechende Grösse für Kuprokupfer

$$C'_{NH_3} = C^0_{NH_3} - C''_{NH_3} - [NH_3]$$

und in der 8. Kolonne endlich die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kuprokupferatom:

$$N' = \frac{C'_{NH_3}}{C_{Cu^{\cdot}}}$$

Betrachtet man die berechneten N′-Werte, so sieht man, dass es wirklich gelungen ist, Lösungen bei so kleinen Ammoniakkonzentrationen zu untersuchen, dass das Diamminkuproion etwas dissoziert ist. Wenn Lösungen mit N′ kleiner als ca. 1,6 nicht untersucht wurden, so liegt das daran, dass $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ bei noch kleineren Ammoniakkonzentrationen sich so sehr 1 nähert, dass man diese Grösse nicht mit Vorteil zur Bestimmung der Konzentration des freien

Ammoniaks heranziehen kann. Dazu kommt weiter, dass die Kuprobestimmung bei solchen Lösungen ebenfalls Schwierigkeiten zu machen anfängt (siehe S. 11). Das Gebiet, wo $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ zur Bestimmung der Konzentration des freien Ammoniaks benutzt werden kann, ist auf der anderen Seite dadurch begrenzt, dass das Gleichgewicht bei grösseren Ammoniakkonzentrationen stark zu Gunsten der Kuprokomplexe verschoben ist, so dass die Bestimmung von $C_{Cu^{\cdot\cdot}}$ unsicher wird. Die Berechnung von N′ ist also nur in einem begrenzten Gebiet durchführbar, und man muss annehmen, dass die berechneten Werte namentlich gegen die Grenzen hin (die Lösungen 1 und 13) unsicher werden.

Eine andere Schwierigkeit bei den Messungen war die folgende: Man ist, um eine Ausscheidung von hydroxylhaltigen Niederschlägen zu vermeiden, gezwungen, mit kleineren Komplexionenkonzentrationen zu arbeiten, als für die Analyse der Lösungen bequem ist. Die untersuchten Lösungen liegen nicht weit von der Grenze, wo dies der Fall ist. So scheiden Lösungen mit demselben stöchiometrischen Verhältnis zwischen Ammoniak und Kupfer aber zweimal zu grossen Totalkonzentrationen, wie die gemessenen, unweigerlich Niederschläge aus, wenn sie mit Kupferamalgam in Berührung gebracht werden. Dies geht aus Tabelle 12 hervor; hier gibt $C_{Cu^{\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}}$ die Totalkupferkonzentration, nachdem die betreffenden Lösungen mit Kupferamalgam ungefähr einen Tag geschüttelt waren.

Die ausgeschiedenen Niederschläge waren grünschwarz und enthalten sicher Kuprokupfer. Es handelt sich jedenfalls nicht um Gerhardtit[1]-Niederschläge, weil die betreffenden Lösungen an diesem Stoff ungesättigt waren.

[1] Ein wohldefiniertes Kuprihydroxydnitrat, dessen Löslichkeitsverhalten in 2-molarem Ammoniumnitrat früher ausführlich untersucht worden ist (siehe I, S. 29).

Tabelle 12.

$C^{\circ}_{Cu^{\cdot\cdot}}$	$C^{\circ}_{NH_3}$	$C_{Cu^{\cdot}+Cu^{\cdot\cdot}}$
0,0232	0,0137	0,0182
0,0138	0,0215	0,0090
0,0138	0,0324	0,0055

Die gemessenen Potentiale geben sowohl die Konzentration der Kupro-Aquoionen wie die der Kupriionen. In Tabelle 11, 3. Kolonne unten, sind die Kuproionenkonzentrationen der gemessenen Lösungen angeführt, berechnet aus den E'-Potentialen mittels des bekannten Normalpotentials ($E'_0 = 0{,}2139$). Man ist somit imstande die Konzentration der einzelnen Amminkomplexe zu berechnen. Drückt man die Gesamtkuprokonzentration ($C_{Cu^{\cdot}}$) und die an die Kuprokomplexe komplex gebundene Ammoniakmenge (C'_{NH_3}) durch Amminionkonzentrationen aus, erhält man:

$$[Cu^{\cdot}] + [Cu(NH_3)^{\cdot}] + [Cu(NH_3)^{\cdot}_2] = C_{Cu^{\cdot}}$$
$$[Cu(NH_3)^{\cdot}] + 2[Cu(NH_3)^{\cdot}_2] = C'_{NH_3}$$

Mit Hilfe dieser 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten sind die in 4. und 5. Kolonne angeführten Monammin- und Diamminkonzentrationen berechnet. Die Grösse der in dieser Weise berechneten Monamminkonzentrationen ist an sich ein Beweis dafür, dass die untersuchten Lösungen einen Monamminkomplex enthalten. Wäre nämlich das Kuprokupfer nur zwischen Aquoionen und Diamminionen verteilt, so müsste sich dies dadurch zu erkennen geben, dass die berechneten Monamminkonzentrationen mit einer der Versuchsgenauigkeit entsprechenden Unsicherheit um Null oscillieren.

c. Die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe.

In den letzten Kolonnen der Tabelle 11 sind die Komplexitätskonstanten der zwei Kuproammoniakkomplexe berechnet. Man sieht, dass die berechneten Konstanten recht gut konstant sind, wenn man von den unsicheren Grenzlösungen 1 und 13 absieht. In diesen Lösungen liegen ja die Verhältnisse so schlecht für eine Berechnung, dass den gefundenen Werten kein grösseres Gewicht beigelegt werden kann. Bemerkenswert ist die gute Konstanz des Konstantenproduktes $k'_1 k'_2$. Dieses Produkt, das gleich der Konstante

$$K' = k'_1 k'_2 = \frac{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]}{[Cu^{\cdot}][NH_3]^2}$$

ist, wird hier im Mittel zu $0{,}67 \cdot 10^{11}$, bezw. $(0{,}84 \cdot 10^6 \cdot 0{,}84 \cdot 10^5 =)$ $0{,}71 \cdot 10^{11}$ gefunden, während man früher aus Messungen bei grossen Ammoniakkonzentrationen (s. S. 24) $0{,}741 \cdot 10^{11}$ berechnet hat. Nun ist der frühere Wert als der genaueste anzusehen, und es wurde deshalb vorgezogen k'_1 und k'_2 so festzulegen, dass ihr Produkt diesen Wert hat. Diese Voraussetzung führt zu folgenden Werten in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18°:

$$k'_1 = \mathbf{0{,}86 \cdot 10^6} \text{ und } k'_2 = \mathbf{0{,}86 \cdot 10^5}.$$

In Tabelle 13 ist mittels dieser Konstantenwerte die Verteilung des Kuprokupfers für eine Reihe rundzahliger Ammoniakkonzentrationen berechnet. Die Tabelle gibt folgende Kuprogrössen: $\alpha_{Cu^{\cdot}}$, $\alpha_{Cu(NH_3)^{\cdot}}$, $\alpha_{Cu(NH_3)_2^{\cdot}}$ und N'. Zum Vergleich sind die Kuprigrössen $\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$ und N'' und endlich auch das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Kupri- und Kuprokomplexen $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$ (für Lösungen im Gleichgewicht mit

Tabelle 13.

Zusammensetzung der Kuproammoniaklösungen und das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Kupri- und Kuprokomplexen für ganze Zehnerpotenzen der Ammoniakkonzentration.

$[NH_3]$	$\alpha_{Cu^{\cdot}}$	$\alpha_{Cu(NH_3)^{\cdot}}$	$\alpha_{Cu(NH_3)_2^{\cdot}}$	N′	$\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}}$	N″	$C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$
10^{-7}	0,920	0,079	0,001	0,081	0,998	0,002	$2{,}99\cdot10^{6}$
10^{-6}	0,518	0,444	0,038	0,520	0,980	0,020	$0{,}96\cdot10^{6}$
10^{-5}	0,0589	0,506	0,435	1,376	0,823	0,185	$1{,}48\cdot10^{4}$
10^{-4}	$1{,}21\cdot10^{-3}$	0,104	0,895	1,894	0,243	1,042	21,2
10^{-3}	$1{,}33\cdot10^{-5}$	0,014	0,986	1,986	$0{,}411\cdot10^{-2}$	2,507	0,151
10^{-2}	$1{,}35\cdot10^{-7}$	0,001	0,999	1,999	$0{,}306\cdot10^{-5}$	3,625	$2{,}09\cdot10^{-2}$
10^{-1}	$1{,}35\cdot10^{-9}$	0	1	2,000	$0{,}437\cdot10^{-9}$	3,98	$1{,}47\cdot10^{-2}$
1	$1{,}35\cdot10^{-11}$	0	1	2,000	$0{,}351\cdot10^{-13}$	4,25	$1{,}82\cdot10^{-2}$
10	$1{,}93\cdot10^{-14}$	0	1	2,000	$0{,}96\cdot10^{-20}$	4,90	0,136

Kupferamalgam) angeführt, und zwar berechnet mittels des Zusammenhanges:

$$K_{Cu,Hg} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = \frac{\alpha_{Cu^{\cdot\cdot}} C_{Cu^{\cdot\cdot}}}{\alpha^2_{Cu^{\cdot}} C^2_{Cu^{\cdot}}} = 3{,}51\cdot10^{6}.$$

Fig. 2 zeigt graphisch, wie die Verteilung des Kuprokupfers von der Ammoniakkonzentration abhängt. Die eingezeichneten Punkte geben die direkt gefundenen Werte (aus Tabelle 11 zu erhalten), während die voll ausgezogenen Kurven mittels der in Tabelle 13 angeführten berechneten Werte gezeichnet sind. Man sieht, wie schön sich die Punkte um die berechneten Kurven herum verteilen. Die punktierte Kurve für N′ ist mit der Komplexitätskonstante K′ allein, also ohne Annahme eines Monamminkomplexes, berechnet. Die schlechte Übereinstimmung dieser Kurve

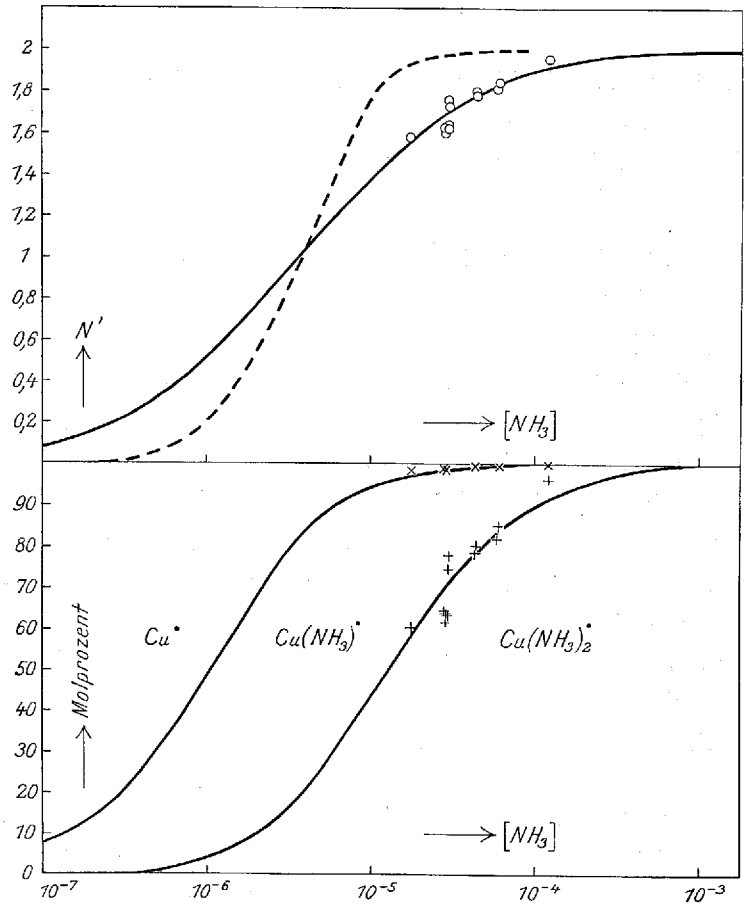

Fig. 2. Die Verteilung des Kupfers auf die Kuproammoniakkomplexe. Die punktierte Kurve für die Anzahl von komplex gebundenen Ammoniakmolekülen ist ohne Annahme eines Monamminkomplexes berechnet. Die eingezeichneten Punkte geben die experimentellen Werte.

mit dem experimentellen Material zeigt sehr deutlich, dass man nicht ohne Monamminkomplex durchkommt.

Aus Fig. 2 geht hervor, dass sich das Existenzgebiet des Monamminkomplexes über Ammoniakkonzentrationen von weniger als 10^{-7} bis etwa 10^{-3} erstreckt. In dem benutzten Medium — 2-molarem Ammoniumnitrat — wo

$$[H^{\cdot}][NH_3] = 10^{-9},$$

fängt die Komplexbildung also schon in recht sauren Lösungen (p_H kleiner als 2) an, und ist in der Nähe des Neutralpunktes ganz beendet.

d. Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer.

Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer verschiebt sich mit steigender Ammoniakkonzentration stark zu Gunsten der Kuprokomplexe. Dies geht sowohl aus Tabelle 13, deren letzte Kolonne $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$ (für Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam) enthält, wie aus Fig. 3 hervor. Auf Fig. 3 ist $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$ in Abhängigkeit von der Ammoniakkonzentration dargestellt. Die eingezeichneten Punkte geben die direkt experimentell gefundenen Werte (in Tabelle 11 angeführt), während die ausgezogene Kurve, die, wie man sieht, sich diesen Punkten gut anpasst, mittels der berechneten Werte der Tabelle 13 gezeichnet ist. Bezüglich des Gleichgewichtes zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen ist im Allgemeinen folgendes zu bemerken: Bei Ammoniakkonzentrationen unter 10^{-7} macht sich die Komplexbildung nicht mehr geltend, und $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$ wird hier mit der Gleichgewichtskonstante

$$K_{Cu,Hg} = \frac{[Cu^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot}]^2} = 3{,}51 \cdot 10^6$$

für die Aquoionen identisch. Mit beginnender Komplexbildung fällt $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$ ausserordentlich stark und passiert 1 bei einer Ammoniakkonzentration von ungefähr $3 \cdot 10^{-4}$. Das Minimum, das die Kurve bei einer Ammoniakkonzen-

tration von etwa 0,1 zeigt, ist folgendermassen zu erklären. Bei einer Ammoniakkonzentration von etwa 0,1 ist alles Kuprokupfer als Diamminkomplex und über 90 % des Kuprikupfers sind als Tetramminkomplex vorhanden. $C_{Cu^{\cdot\cdot}}/C^2_{Cu^{\cdot}}$

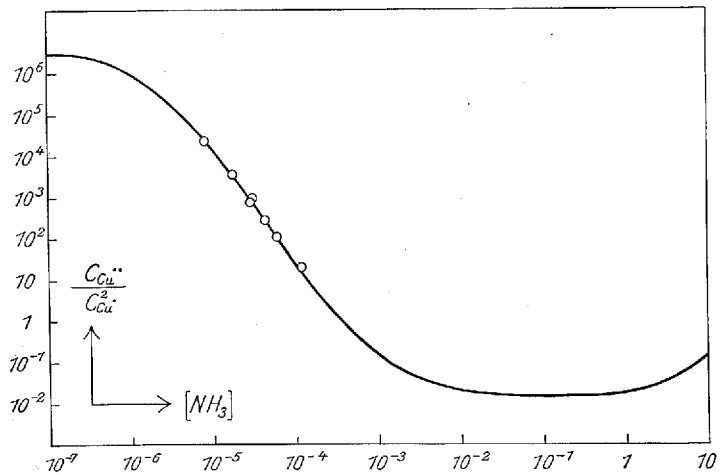

Fig. 3. Das Gleichgewicht zwischen Kupri- und Kuproammoniakkomplexen als Funktion der Ammoniakkonzentration. Die eingezeichneten Punkte geben die experimentellen Werte.

gibt also beim Minimum ungefähr die Gleichgewichtskonstante für das Gleichgewicht:

$$Cu\,(Amalg.) + Cu\,(NH_3)_4^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu\,(NH_3)_2^{\cdot}$$

Nun kommt aber die Ammoniakkonzentration im Massenwirkungsausdruck für diese Gleichgewichtskonstante nicht vor, und man versteht deshalb, warum die Kurve bei der Ammoniakkonzentration, wo der Tetramminkomplex am meisten vorherrscht, wagrecht verläuft. Dass das Gleichgewicht bei grösseren Ammoniakkonzentrationen wieder zu Gunsten der Kuprikomplexe verschoben wird, ist eine Folge der Pentamminbildung.

Die wichtige Konstante des Gleichgewichtes zwischen Diamminkupro- und Tetramminkupriion kann aus den bekannten Normalpotentialen ($E_0 = -0{,}1080$, bezw. $-0{,}0544$) für diese Ionen gegen Kupferamalgam direkt berechnet werden. In dieser Weise findet man:

$$K_{Cu,Hg} = \frac{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]}{[Cu(NH_3)_2^{\cdot}]^2} = 0{,}0138.$$

Dieser Wert gilt in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° für Lösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam; für Lösungen im Gleichgewicht mit metallischem Kupfer berechnet man:

$$K_{Cu} = K_{Cu,Hg} \cdot \alpha_{Cu,Hg} = 0{,}0101.$$

Der Grösse dieser Konstanten nach können 1-molare Gleichgewichtslösungen nicht weniger als 1,4 %, bezw. 1,0 % Kuprikupfer enthalten. Starke ammoniakalische Kuprilösungen können also beim Schütteln mit Kupfer nicht ganz entfärbt werden, nur schwache Kuprilösungen werden farblos. Dies stimmt mit den Angaben[1] der Literatur gut überein.

e. Vergleich der Kuproammoniakkomplexe mit Silberammoniakkomplexen.

Nach den vorliegenden Messungen ist es wahrscheinlich, dass das Kuproion ebenso wie das Silberion die Koordinationszahl 2 hat. Dies führt zu folgenden Formeln für die Verbindungen des Kuproions mit Wasser und Ammoniak:

$$Cu(H_2O)_2^{\cdot},\ Cu(H_2O)(NH_3)^{\cdot} \text{ und } Cu(NH_3)_2^{\cdot}$$

Was das Silber anlangt, so ist das Diamminsilberion schon lange bekannt, dagegen ist es erst neulich wahrscheinlich gemacht worden, dass das hydratisierte Silberion

[1] F. Foerster u. Blankenberg, Ber. deutsch. chem. Ges. **39** (1906) 4428.

2 Wassermoleküle[1] enthält. Über die Existenz eines Silbermonamminkomplexes liegen in der Literatur nur Andeutungen[2] vor. Dies ist nach der Meinung des Verfassers ganz einfach dadurch zu erklären, dass bei den sehr kleinen Ammoniakkonzentrationen, wo die Existenz dieses Ions zu erwarten ist, keine Messungen ausgeführt wurden.

Das Verhältnis zwischen den 2 gefundenen Kuprokonstanten ist recht genau 10, d. h.

$$\log k_1'/k_2' = 1.$$

Wenn statistische Gründe allein ausschlaggebend wären, sollte man bei der Koordinationszahl 2 das Verhältnis 4 erwarten, also

$$\log k_1'/k_2' = 0{,}60.$$

Das Verhältnis zwischen den Kuprokonstanten kann also grössenordnungsmässig ebenso wie bei den Kuprikomplexen statistisch erklärt werden. Nimmt man an, dass ein Monamminsilberion existiert und dass das Verhältnis zwischen den 2 Komplexitätskonstanten auch hier 10 ist, so berechnet sich bei 25° für die Komplexitätskonstante des Monamminsilberkomplexes ca. $1{,}3 \cdot 10^4$ und für die des Diamminkomplexes $1{,}3 \cdot 10^3$.

f. Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium.

Aus den Potentialmessungen bei 18° und 25° an Gleichgewichtslösungen bei grossen Ammoniakkonzentrationen wurde die Wärmetönung der Reaktion

$$Cu^{\cdot} + 2NH_3 \rightarrow Cu(NH_3)_2^{\cdot}$$

[1] Schmidt u. Keller, Zeitschr. physik. Chem. A **141** (1929) 331.
[2] Siehe Schmidt u. Keller, loc. cit.

zu 16,0 kcal. berechnet (siehe S. 26). Diese Wärmetönung gibt bei 18° folgenden Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{d \ln K'}{dT} = -0{,}095.$$

Die Konstante K' (= $k'_1 k'_2$) nimmt also pro Grad ungefähr 10 % ab. Nun bindet das Kuproion das 1. und 2. Ammoniakmolekül mit ungefähr derselben Stärke (siehe Tab. 14). Es ist deshalb naheliegend, dass die Wärmetönung bei der Bindung der 2 Ammoniakmoleküle auch nicht sehr verschieden ist. Der gefundene Temperaturkoeffizient für das Produkt $k'_1 k'_2$ verteilt sich deshalb wahrscheinlicherweise mit etwa 50 % auf jede der Konstanten. Die Konstantenwerte für 25° in Tabelle 15 sind unter dieser Annahme berechnet.

Tabelle 14.

Affinitäten bei der Ammoniakbindung.

($RT \ln k'_n$ in gcal. bei 18°).

	Direkt ber.	Statistisch korr.[1]
1. NH_3.....	7900	7900
2. NH_3.....	6570	7370

Was den Einfluss des Mediums betrifft, so sind die gefundenen Kuprokonstanten wahrscheinlicherweise von der Salzkonzentration recht unabhängig, weil es sich um Gleichgewichte zwischen Komplexen handelt, die alle dieselbe elektrische Ladung haben und die gleichmässig gebaut sind. Die Komplexitätskonstanten für die Kupriammoniakkomplexe wurden von 2-molarem Ammoniumnitrat auf verdünnte wässerige Lösung unter der Voraussetzung umge-

[1] Über die statistisch korrigierten Werte, siehe näher I, S. 20.

rechnet, dass nur die Änderung der Aktivitätskoeffizienten des Ammoniaks und der aktiven Masse des Wassers eine Rolle spielt[1]. Nimmt man an, dass dies auch für die Kuprokomplexe gilt, so können die gefundenen Kuprokonstanten dadurch auf verdünnte wässerige Lösungen umgerechnet werden, dass man mit dem Wert von f_{NH_3}/a_{H_2O} (= 0,872) in 2-molarem Ammoniumnitrat multipliziert. In dieser Weise sind die in Tabelle 15 für Wasser gegebenen Kuprokonstanten berechnet worden.

Tabelle 15.
Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium.

	In 2-mol. NH_4NO_3 bei 18°	In Wasser bei 18°	In Wasser bei 25°
k_1'	$0{,}86 \cdot 10^6$	$0{,}75 \cdot 10^6$	$0{,}54 \cdot 10^6$
k_2'	$0{,}86 \cdot 10^5$	$0{,}75 \cdot 10^5$	$0{,}54 \cdot 10^5$

6. Anhang: Über die Lichtabsorption der Amminkupriionen.

In Untersuchungen über Kupferammoniakverbindungen II wurde die Absorption einer Reihe ammoniakalischer Kuprisalzlösungen mit einem Ammoniakgehalt bis zu 35 % (18-molar) bestimmt. Bei den höchsten bisher untersuchten Ammoniakkonzentrationen war ein Pentamminion ganz sicher der vorherrschende Komplex. Nach der Grösse der Gleichgewichtskonstante ($k_5'' = 0{,}301$, verdünnte Lösung bei 18°) sollte die Pentamminbildung in 18-molarer Ammoniaklösung nahezu vollständig (mehr als 98 %) sein. Es ist aber naheliegend, dass der Pentamminkomplex bei noch

[1] Siehe I, S. 47.

grösseren Ammoniakkonzentrationen von einem Hexamminkomplex gefolgt wird (vergl. II, S. 26). Um dies zu untersuchen wurde, die Absorptionskurve des Kuprinitrats in flüssigem Ammoniak bestimmt. Aus Fig. 4 ersieht man, dass diese Kurve[1] (Kurve 1) im Verhältnis zur berechneten Pentamminkurve[2] in Wasser (Kurve 3) nicht besonders verschoben ist. Dies spricht also nicht stark für die Existenz eines Hexamminkomplexes. Das Band wird nicht verschoben, die Absorptionsvergrösserung, die schon in 35 % Ammoniakwasser (Kurve 2) zu spüren ist, kann ebenso gut durch die Veränderung des Mediums erklärt werden.

Näheren Aufschluss namentlich darüber, ob der Komplex neben Ammoniak auch komplex gebundenes Wasser enthält, kann man möglicherweise erhalten, wenn man die Absorption von nichtwässerigen Lösungen untersucht. Rosenblatt[3], der gleichzeitig und unabhängig vom Verfasser die Existenz eines Pentamminions in ammoniakalischen Kuprisalzlösungen nachgewiesen hat, hat hier verschiedene Messungen namentlich im Lösungsmittel Methylglykol ausgeführt. Rosenblatt gibt in Fig. 12 seiner Abhandlung 3 Absorptionskurven für Tetramminkupriperchlorat in diesem Lösungsmittel ohne und mit Ammoniakzusatz. Aus Rosenblatt's Kurven hat der Verfasser die Komplexitätskonstante

$$k_5'' = \frac{[Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}]}{[Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}]\,[NH_3]}$$

in Methylglykol zu 3,3 (10-mal grösser als der Wert in

[1] Über experimentelle Einzelheiten siehe später.

[2] Über die Berechnung der Absorptionskurven des Pentammin- und Tetramminkomplexes in Wasser (Kurven 3 und 6 in Fig. 4) siehe II, S. 26.

[3] F. Rosenblatt, Zeitschr. anorg. Chem. **204** (1932) 351.

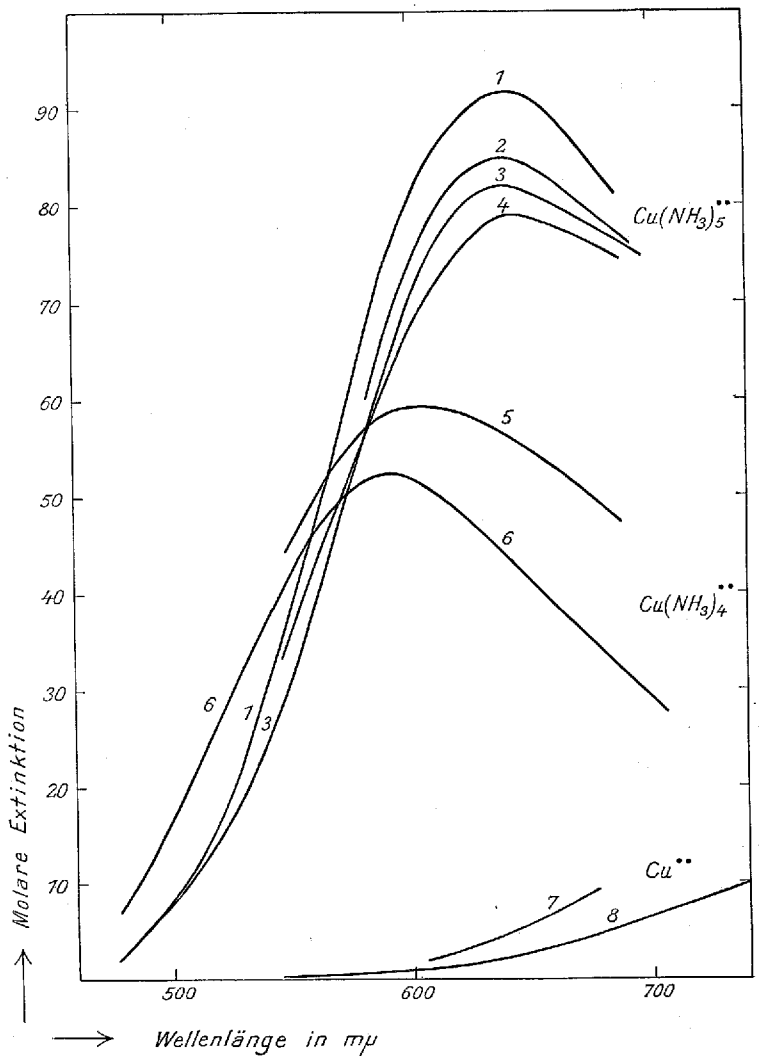

Fig. 4. Absorptionskurven der Kupriammoniakkomplexe in Ammoniak, Wasser und Methylglykol.

1. $Cu(NO_3)_2$ in flüss. NH_3. 2. $CuCl_2$ in 35 % NH_3-wasser. 3. $Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$ in Wasser. 4. $Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$ in Methylglykol. 5. $Cu(ClO_4)_2$, 4 NH_3 in Methylglykol. 6. $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ in Wasser. 7. $Cu(ClO_4)_2$ in Alkohol. 8. Kupriion in Wasser.

Wasser) berechnet und mittels dieser Konstante auch die Absorptionskurve des Pentamminions in Methylglykol. In Fig. 4 sind diese Kurve (Kurve 4) und Rosenblatt's Kurve für Tetramminkupriperchlorat in Methylglykol[1] (Kurve 5) eingezeichnet. Ausserdem sind auch Kurven für die Absorption des Kupriions in Alkohol[2] (Kurve 7) und Wasser (Kurve 8) eingezeichnet, um zu zeigen, wie stark sich die Absorption ändern kann, wenn Wassermoleküle durch Alkoholmoleküle ersetzt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die vorliegenden Absorptionsmessungen nicht sehr für die Existenz eines Hexamminions sprechen und ebensowenig dafür (vergl. die Pentamminkurven in Wasser und Methylglykol), dass das Pentamminion komplex gebundenes Lösungsmittel enthält. Dagegen ist es möglich, dass das Tetramminion mit einem Mol Lösungsmittel (Wassermolekül) verbunden ist. Das einzige, was für die Existenz eines Hexamminions und für die Koordinationszahl 6 spricht, ist die Zusammensetzung von vielen festen Salzen[3]. Für die Hexamminkuprisalze ist es charakteristisch, dass sie für gewöhnlich leicht 2 Ammoniakmoleküle abspalten können[4]. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass das gelöste Kupriion 4 Ammoniakmoleküle fest bindet und darüber hinaus nur geringe Neigung zur weiteren Komplexbildung zeigt.

[1] Die Berechnung war nur möglich unter der Annahme, dass diese Kurve die Absorptionskurve des Tetramminions in Methylglykol darstellt.

[2] Die Alkoholkurve, die von eigenen Messungen stammt, ist an einer 0,05-molaren Lösung von Kupriperchlorattetrahydrat in absolutem Äthylalkohol gemessen.

[3] Siehe hier: W. Lange, Ber. deutsch. chem. Ges. **59** (1926) 2107 und P. Pfeiffer, Th. Fleitmann und Inoue, Zeitschr. anorg. Chem. **192** (1930) 351.

[4] A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie 3. Aufl. (1913) S. 199.

Experimentelle Einzelheiten der Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak.

Die ausgeführten Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak wurden mit in gewöhnliche Glasröhren eingeschmolzenen Lösungen ausgeführt. Früher hat man bei hohen Drucken teure Druckküvetten angewendet[1], dies ist aber nicht absolut notwendig. Es genügt, ein Glasrohr mit der eingeschmolzenen Lösung in einer Küvette mit dem Lösungsmittel anzubringen und das Licht senkrecht zum Rohr durch die Lösung zu schicken. Dies zu versuchen hat mich Prof. Weigert vorgeschlagen. Die Zylinderlinse, die das Glasrohr bildet, gibt nicht, wie man erwarten könnte, ein unebenes Gesichtsfeld, jedenfalls nicht, wenn man Glasröhren mit einem Durchmesser über 1 cm benutzt. Um gute Resultate zu erhalten, ist es nur notwendig, das Glasrohr und die Küvette stets in derselben Stellung, so symmetrisch wie möglich, anzubringen.

Bei den Messungen wurde ein König-Martens'sches Spektralphotometer verwendet. Um die Küvette anbringen zu können, wurden die 2 Rinnen für die gewöhnlichen Absorptionsgefässe entfernt und statt dieser eine Metallplatte angeschraubt. Die benutzte Küvette hatte eine Dicke von 2 cm und war mit einem Halter so eingerichtet, dass das Absorptionsrohr in einer bestimmten Stellung befestigt werden konnte.

Die effektive Schichtdicke, d. h. die Dicke der wirklich absorbierenden Schichte, ist zu berechnen, wenn man die Röhren sowohl mit Wasser wie mit einer Lösung bekannter Extinktion ausmisst. In Tabelle 16 sind die Extinktionen mit Wasser und die berechneten Schichtdicken für 3 in dieser Weise ausgemessene Röhren angeführt.

[1] E. Warburg, Berl. Akad. Ber. (1912) 219; (1914) 877.

Tabelle 16.
Daten für 3 Röhren.

Wellenlänge in mμ	Extinktion mit Wasser			Effektive Schichtdicke in cm		
	I	II	III	I	II	III
650	0,075	0,080	0,088	1,652	1,700	1,672
590	—	—	—	1,658	1,710	1,684
550	0,070	0,075	0,087	1,646	1,720	1,692

Man sieht, dass man mit recht grosser Genauigkeit dieselbe Schichtdicke bei verschiedenen Wellenlängen erhält, und weiter, dass der Lichtverlust durch Küvette, Rohr und Lösungsmittel nahezu unabhängig von der Wellenlänge ist. Diese Grösse, die man von der gemessenen Extinktion abziehen muss, um die Extinktion des gelösten Stoffes zu berechnen, ist für Ammoniak und Wasser gleich gross angenommen. Dies ist zulässig, weil es sich dabei um Stoffe mit ungefähr gleichem Brechungsexponenten (für Ammoniak in der D-linie 1,325, für Wasser 1,333) handelt.

Die Absorptionsmessungen mit Kuprinitrat in flüssigem Ammoniak wurden in ausgewählten Glasröhren aus leicht schmelzbarem Glas mit 2 mm dicker Wand ausgeführt. Dies genügt, um dem Druck des Ammoniaks (8,4 Atm. bei 20°) zu widerstehen. Die wasserfreien ammoniakalischen Lösungen wurden in den Röhren hergestellt, indem Ammoniak auf abgewogenen Mengen Tetramminkuprinitrat verdichtet wurde. Das benutzte Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und mit Kaliumhydroxyd getrocknet, bevor es in das Rohr mit dem Tetramminsalz geleitet wurde. Dieses war, um das Zuschmelzen zu erleichtern, dünn ausgezogen, und wurde in einer Mischung von Äther und Kohlensäureschnee gekühlt. Es erwies sich als wichtig, die Ammoniak-

Tabelle 17.

Zusammenstellung der Lichtabsorptionsmessungen an Kuprinitrat in flüssigem Ammoniak.

Rohr I. Abgewogene Salzmenge 0,0286 g Volumen bei 21° ber. 16,05 cm³, durch Ausmessung gef. 16,12 cm³ Molare Kupferkonz. 0,00693

Wellenlänge	Molare Extinktion
690 ± 12	(83,0)
670 ± 8	86,6
650 ± 6	91,2
630 ± 5	90,5
610 ± 4	85,6
590 ± 4	74,2
570 ± 3	55,8
550 ± 3	38,9

Rohr II. Abgewogene Salzmenge 0,0219 g Volumen bei 23° ber. 15,14 cm³, durch Ausmessung gef. 15,14 cm³ Molare Kupferkonz. 0,00562

Wellenlänge	Molare Extinktion
690 ± 12	(82,6)
670 ± 9	86,9
650 ± 6	90,9
630 ± 5	90,7
610 ± 4	85,4
590 ± 3	73,9
570 ± 3	55,5
550 ± 3	38,4

Rohr III. Abgewogene Salzmenge 0,0966 g Volumen bei 21° ber. 15,21 cm³, durch Ausmessung gef. 15,24 cm³ Molare Kupferkonz. 0,0247

Wellenlänge	Molare Extinktion
550 ± 3	38,0
530 ± 3	22,55
510 ± 3	11,60
490 ± 3	5,32

lösung gegen die Kohlensäure der Kältemischung zu schützen, da sonst ein Teil des Kupfers in Form eines lichtblauen Bodenkörpers ausgeschieden wurde. Das benutzte Tetramminnitrat wurde nach der Vorschrift von Horn[1] hergestellt und zwar so, dass es nahezu staubfrei war. Es ist wasserfrei und in flüssigem Ammoniak leicht löslich. Die Analyse ergab 24,72 % Cu, der theoretische Wert ist 24,87 %. Da die Röhren vor und nach dem Zuleiten von Ammoniak gewogen wurden, waren die molaren Kupferkonzentrationen mittels der aus der Literatur bekannten Dichte des Ammoniaks ($D_4^{20°} = 0{,}612$) direkt zu berechnen. Als Kontrolle wurde ausserdem das Volumen der Ammoniaklösung mit Wasser direkt ausgewogen. In Tabelle 17 ist das mit den 3 Röhren, deren Schichtdicken in Tabelle 16 angeführt sind, gewonnene experimentelle Material zusammengestellt.

Diese Messungen, die sehr gut übereinstimmen, geben das experimentelle Material zu der in Fig. 4 eingezeichneten Kurve für die Absorption des Kupriions in flüssigem Ammoniak.

7. Zusammenfassung des Inhaltes dieser und der zwei vorhergehenden Arbeiten über Kupferammoniakverbindungen.

Die Kupriammine wurden in den zwei ersten Arbeiten[2] durch Löslichkeitsversuche, namentlich aber durch Ammoniaktensions- und Lichtabsorptionsbestimmungen untersucht. Mit Hilfe dieser Messungen wurden alle Gleichgewichte zwischen den Amminkupriionen mit 1 bis 5 Ammoniakmolekülen berechnet. Die Amminionen mit weniger als 4 Ammoniakmolekülen sind vorherrschend nur bei sehr

[1] Amer. chem. Journal **39** (1908) 216.
[2] Diese Zeitschr. XI, 5 (1931) und XI, 10 (1932).

kleinen Ammoniakkonzentrationen und können nur in stark ammoniumhaltigem Medium untersucht werden. Dass neben dem Tetramminion ein Pentamminion bei grösseren Ammoniakkonzentrationen existiert, hat unabhängig vom Verfasser auch F. ROSENBLATT[1] gezeigt. In Tabelle 18 sind die

Tabelle 18.
Die untersuchten Gleichgewichte.

Gleichgewichtsgleichung	Gleichgewichtskonstante K (18°) in 2-n NH_4NO_3	Temperaturkoeffizient $-d \ln K/dT$
1. $Cu^{\cdot\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{\cdot\cdot}$	$20{,}5 \cdot 10^3$ tensiom.	0,03
2. $Cu(NH_3)^{\cdot\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot}$	$4{,}67 \cdot 10^3$ tensiom.	0,03
3. $Cu(NH_3)_2^{\cdot\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$	$1{,}10 \cdot 10^3$ tensiom.	0,03
4. $Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$0{,}201 \cdot 10^3$ tensiom.	0,03
5. $Cu^{\cdot\cdot} + 4NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$2{,}13 \cdot 10^{13}$ tensiom.[1] $2{,}19 \cdot 10^{13}$ elektrom.	0,117
6. $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_5^{\cdot\cdot}$	0,345 optisch[2] 0,355 elektrom.	0,02
7. $Cu^{\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)^{\cdot}$	$0{,}86 \cdot 10^6$ elektrom.	0,05
8. $Cu(NH_3)^{\cdot} + NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{\cdot}$	$0{,}86 \cdot 10^5$ elektrom.	0,05
9. $Cu^{\cdot} + 2NH_3 \rightleftarrows Cu(NH_3)_2^{\cdot}$	$0{,}741 \cdot 10^{11}$ elektrom.	0,095
10. $2Cu(NH_3)_2^{\cdot} \rightleftarrows Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + Cu$ (Amalg.)	0,0138 elektrom.	0,039
11. $2Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ (Amalg.)	$3{,}51 \cdot 10^6$ analyt.[3]	0,112

[1] Berechnet durch Multiplikation der Konstanten der Gleichgewichte 1—4.
[2] Rosenblatt (Z. anorg. Ch. **204** (1932) 351) findet optisch ca. 0,33.
[3] Berechnet aus Heinerth's Angaben (Z. Elektroch. **37** (1931) 61).

gefundenen Gleichgewichtskonstanten zusammengestellt. Die tensiometrisch bestimmten Konstanten für die Gleichgewichte 1—4 sind berechnet aus den Ammoniaktensionen über Lösungen, wo die betreffenden Ammine am meisten vorherrschen, d. h. über Lösungen mit $^1/_2$, $1^1/_2$, $2^1/_2$ und $3^1/_2$ komplex

[1] F. ROSENBLATT, Zeitschr. anorg. Chem. **204** (1932) 351.

gebundenen Ammoniakmolekülen pro Kupferatom. Die reziproke Konzentration an freiem Ammoniak in Lösungen solcher Zusammensetzung gibt schon angenäherte Werte der gesuchten Gleichgewichtskonstanten. Die optisch bestimmte Konstante für das Gleichgewicht 6 wurde aus der Änderung der Absorptionsspektren mit der Ammoniakkonzentration berechnet. Dies war möglich, weil bei grösseren Ammoniakkonzentrationen hauptsächlich Tetrammin- und Pentamminionen vorhanden sind.

Die Konstantenwerte zeigen, dass die 4 ersten Ammoniakmoleküle mit nahezu derselben Stärke gebunden sind, während das 5. Ammoniakmolekül viel lockerer gebunden ist. Dass das Pentamminion eine Sonderstellung einnimmt, zeigen auch die Absorptionsspektren der einzelnen Amminionen, die aus den Lichtabsorptionsmessungen mit Hilfe der erworbenen Kenntnisse über die Zusammensetzung der Lösungen berechnet werden konnten. Für die Existenz eines Hexamminions in grösseren Konzentrationen spricht nichts. Das Spektrum einer Lösung von Kuprinitrat in flüssigem wasserfreiem Ammoniak (siehe Fig. 4 S. 55) fällt mit dem berechneten Pentamminspektrum nahe zusammen.

Löslichkeitsversuche wurden mit Kuprihydroxydnitrat (Gerhardtit), einigen Tetramminkuprisalzen und einem Pentamminsalz ausgeführt. Die Änderung der Löslichkeit mit der Ammoniakkonzentration war in allen Fällen mit den gefundenen Gleichgewichtskonstanten der Amminkomplexe in guter Übereinstimmung.

Die Kuproammine wurden in dieser Arbeit elektrometrisch untersucht. Die benutzten Kuprosalzlösungen wurden aus ammoniakalischen Kuprisalzlösungen und Kupferamalgam hergestellt und mit einer Kupferamalgamelektrode ohne Luftzutritt gemessen. Bei grösseren Ammoniakkonzentra-

tionen liegt das Gleichgewicht so stark zu Gunsten der Kuproammine verschoben, dass man in dieser Weise farblose kupriamminfreie Kuproamminlösungen erhält. Die Messungen zeigten, dass ein Diamminkuprokomplex vorliegt, und dass selbst bei sehr grossen Ammoniakkonzentrationen (etwa 5-molar) keine Ammine mit mehr als 2 Ammoniakmolekülen pro Kupferatom gebildet werden. Bei kleinen Ammoniakkonzentrationen enthalten Kupferammoniaklösungen im Gleichgewicht mit Kupferamalgam sowohl Kupri- wie Kuproammine in analytisch bestimmbaren Mengen. Aus Messungen in solchen Lösungen wurde auf die Existenz eines Monamminkuproions geschlossen und die Konstanten der Gleichgewichte 7 und 8 wurden berechnet. Zu dieser Berechnung wurden HEINERTH's[1] Werte für das Gleichgewicht zwischen den Kupferaquoionen in Gegenwart von Kupfer benutzt. Die gefundenen Kuprokonstanten zeigen, dass die Kuproammine viel stärker komplex sind als die Kupriammine.

Bei grösseren Ammoniakkonzentrationen wurden auch Mischungen von Kupro- und Kupriamminen mit einer Edelmetallelektrode gemessen. Die elektrometrisch bestimmten Konstanten der Gleichgewichte 5, 6 und 10 sind aus diesen Messungen berechnet worden. Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Konstanten der Gleichgewichte 5 und 6 stimmen sehr gut überein.

Das Gleichgewicht zwischen den Kupferammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer verschiebt sich mit steigender Komplexbildung stark zu Gunsten der Kuprokomplexe, um sich bei grossen Ammoniakkonzentrationen, wo das Gleichgewicht 10 vorherrscht, nur mehr wenig zu

[1] E. HEINERTH, Zeitschr. Elektrochem. **37** (1931) 61.

ändern. Das Gleichgewicht wurde für eine Reihe von Ammoniakkonzentrationen berechnet (siehe Fig. 3 S. 49) und für Ammoniakkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 10^{-4} durch Kupro- und Totalkupferbestimmungen experimentell verifiziert.

Alle Untersuchungen wurden in 2-molaren Ammoniumnitratlösungen vorgenommen. Die gefundenen Konstanten gelten also eigentlich nur für dieses Medium. Vieles deutet aber darauf hin, dass es erlaubt ist, die gefundenen Komplexitätskonstanten auch auf verdünnte wässerige Lösungen anzuwenden. Auf Grund der beim Zusatz von 2 Mol Ammoniumnitrat veränderten Wasser- und Ammoniaktension ist jedoch zu erwarten, dass die 5 konsekutiven Kuprikonstanten und die 2 Kuprokonstanten in verdünnter wässeriger Lösung um etwa 14 % kleiner sind als in 2-molarem Ammoniumnitrat. Die angeführten Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten wurden teils aus eigenen Messungen bei verschiedenen Temperaturen, teils aus der Literatur entnommenen Warmetönungen berechnet.

Die folgenden Normalpotentiale (bezogen auf die Wasserstoffnullelektrode) wurden in 2-molarem Ammoniumnitrat bei 18° bestimmt:

Elektrodenreaktion	Normalpotential in Volt
$Cu\,(Amalg.) + 2\,NH_3 = Cu(NH_3)_2^{\cdot} + \Theta$	$-0{,}1080$ (direkt)
$Cu(NH_3)_2^{\cdot} + 2\,NH_3 = Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + \Theta$	$-0{,}0007$ (direkt)
$Cu\,(Amalg.) + 4\,NH_3 = Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$	$-0{,}0544$ (indirekt)
$Cu\,(Amalg.) + 2\,H_2O = Cu(H_2O)_2^{\cdot} + \Theta$	$0{,}5192$ (indirekt)
$Cu\,(Amalg.) + n\,H_2O = Cu(H_2O)_n^{\cdot\cdot} + 2\,\Theta$	$0{,}3304$ (direkt)

Nach einem Vorschlag von Prof. WEIGERT wurde es versucht Lichtabsorptionsmessungen an in gewöhnlichen Glasrohren eingeschmolzenen Flüssigkeiten auszuführen. Dies machte keine Schwierigkeiten. Es genügt, ein Glasrohr mit der eingeschmolzenen Lösung in einer Küvette mit dem Lösungsmittel auzubringen und das Licht senkrecht zum Rohr durch die Lösung zu schicken (s. S. 57). In dieser Weise wurde die Absorptionskurve des Kuprinitrats in flüssigem Ammoniak bestimmt.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität (elektrometrische Messungen) und im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule (Lichtabsorptionsmessungen) ausgeführt. Ich möchte gerne an dieser Stelle den Leitern dieser Laboratorien, Herrn Prof. Dr. J. N. BRÖNSTED und Herrn Prof. Dr. J. A. CHRISTIANSEN, die mir Platz und Material zur Verfügung gestellt haben, meinen herzlichsten Dank bringen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. Einleitung 3

2. Experimentelle Einzelheiten bei den Messungen 5
   a. Allgemeines über die Potentialmessungen 5
   b. Analyse der Lösungen 8
      Ceri-Titration 9
      Permanganat-Titration 10
      Totalkupfer- und Ammoniakbestimmung 11

3. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei grösseren Ammoniakkonzentrationen 12
   a. Messungen 12
   b. Zusammensetzung des Kuproammoniakkomplexes bei grösseren Ammoniakkonzentrationen 15
   c. Berechnung des Normalpotentials Kupferamalgam-Diamminkuproion 17
      Das Normalpotential (E_0) bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode 19
   d. Die Normalpotentiale Kupferamalgam-Kupriion und Kupferamalgam-Kuproion 20
   e. Berechnung der Komplexitätskonstante des Diamminkomplexes 24
   f. Temperaturabhängigkeit der Komplexitätskonstante 25

4. Messungen mit Edelmetall-(Quecksilber)-Elektroden an Mischungen von Kupro- und Kupriammoniakkomplexen 26
   a. Messungen 26
   b. Diskussion der Messungen 29
   c. Die Komplexität der Kupriammoniakkomplexe 33

5. Messungen mit der Kupferamalgamelektrode an Gleichgewichtslösungen bei kleinen Konzentrationen an freiem Ammoniak 37
   a. Messungen 37
   b. Behandlung des Materials 39
   c. Die Komplexitätskonstanten der Kuproammoniakkomplexe ... 45

Seite

d. Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kupriammoniakkomplexen in Gegenwart von Kupfer 48
e. Vergleich der Kuproammoniakkomplexe mit Silberammoniakkomplexen 50
f. Abhängigkeit der Komplexitätskonstanten von Temperatur und Medium 51

6. Anhang: Über die Lichtabsorption der Amminkupriionen 53
Experimentelle Einzelheiten der Absorptionsmessungen in flüssigem Ammoniak 57

7. Zusammenfassung des Inhaltes dieser und der zwei vorhergehenden Arbeiten über Kupferammoniakverbindungen 60

Færdig fra Trykkeriet den 22. August 1934.