Die binären Systeme Ammonium-*o*-brombenzoat/Ammoniak und Ammonium-*p*-brombenzoat/Ammoniak

E. BÖHME¹ und W. LINDENBERG

Institut für Anorganische Chemie, Hamburg

(Z. Naturforschg. **22 b**, 1103—1106 [1967]; eingegangen am 13. März 1967)

Versuchsreihen isothermen Abbaus zwischen -78 und -33 °C bewiesen die Existenz eines Triammins und eines Monammins des Ammonium-*o*-brombenzoates sowie von Di- und Monammin des Ammonium-*p*-brombenzoates. Die Dampfdrucke der Ammine des NH_4 -*o*-brombenzoates und der gesättigten Lösungen der Ammoniumsalze in Ammoniak wurden in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen und durch Berechnung von Dampfdruckgleichungen nach August charakterisiert. Bei der Bestimmung der Löslichkeit der NH_4 -Salze in NH_3 ergab sich, daß NH_4 -*o*-brombenzoat oberhalb -61 und unter -72 °C besser in NH_3 löslich war als die *p*-Verbindung. Es wurden die Dichten bestimmt: Ammonium-*o*-brombenzoat $D^{20^\circ} = 1,62$, Monammin $D^{-31^\circ} = 1,35$, Triammin $D^{-34,1^\circ} = 1,27$, gesättigte Lösung $D^{-34,1^\circ} = 1,07$ g/cm³; Ammonium-*p*-brombenzoat $D^{20^\circ} = 1,46$, Diammin $D^{-78^\circ} = 1,35$ g/cm³.

Nach KORCZYNSKI² bildete sich aus *o*-Brombenzoesäure und Ammoniak bei Zimmertemperatur zunächst eine Verbindung, die die Säure und ihr Ammoniumsalz im Molverhältnis 1 : 1 enthält. Weitere NH_3 -Einwirkung führte zum reinen Ammonium-*o*-brombenzoat und dann zu einer 1 : 1-Verbindung aus NH_4 -*o*-brombenzoat und NH_3 . Angaben über Eigenschaften und Existenzbereich dieses NH_4 -salzmonammins wurden nicht gemacht. Aus *p*-Brombenzoesäure entstand mit NH_3 nur das Ammonium-*p*-brombenzoat.

In Fortsetzung der Untersuchungen über binäre Systeme aus NH_4 -salzen von Carbonsäuren und NH_3 (vgl. I. c. ³⁻⁶) wurden nun in den Systemen NH_4 -*o*- und *p*-brombenzoat/Ammoniak durch isothermen Abbau die auftretenden Phasen bestimmt. Durch Dampfdruckmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur, durch Bestimmungen der Löslichkeit der NH_4 -salze in NH_3 und durch Dichtemessungen wurden die Systeme und die beobachteten Phasen näher charakterisiert.

Versuche isothermen Abbaus und Aufbaus zwischen -78 und -33 °C

Im System Ammonium-*o*-brombenzoat/Ammoniak wiesen die erhaltenen Isothermen bei $-34,2$, $-50,7$ und $-78,2$ °C jeweils zwei Dampfdruckstufen auf,

Abb. 1. Isothermen im System Ammonium-*o*-brombenzoat/Ammoniak.

¹ E. BÖHME, Diplomarbeit, Universität Hamburg, 1966.

² A. KORCZYNSKI, Akad. Wiss. Krakau, **1908**, 683; C. **80**, 805 [1909].

³ W. LINDENBERG u. P. HEISE, Z. Naturforschg. **21 b**, 722 [1966].

⁴ W. LINDENBERG u. E. PETER, Z. Naturforschg. **22 b**, 5 [1967].

⁵ P. GREINER, W. ILGNER u. W. LINDENBERG, Z. Naturforschg. **22 b**, 712 [1967].

⁶ W. LINDENBERG, Z. Naturforschg. **21 b**, 396 [1966]; **22 b**, 1 [1967].

die das Auftreten eines Triammins und eines Monammins des Ammonium-*o*-brombenzoates anzeigten (s. Abb. 1). Beide Verbindungen waren farblose Kristallpulver.

Bei $-34,2$ und $-50,7^\circ$ war von ungesättigten Lösungen des NH_4 -salzes in NH_3 ausgegangen worden, die 95,0 bzw. 99,8 Mol-% NH_3 enthielten. Im ersten Fall begann die Kristallabscheidung, als weniger als 91,7 Mol-% NH_3 (entsprechend einer Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{-}o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 11,05 \text{ NH}_3$) im Reaktionsgemisch vorlagen. Im zweiten Falle waren die Triamin-Kristalle schon von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{-}o\text{-brombenzoat} \cdot 51,60 \text{ NH}_3$ an (98,10 Mol-% NH_3) zu beobachten. Dies ließ erkennen, daß die Löslichkeit des $\text{NH}_4\text{-}o\text{-brombenzoates}$ in NH_3 mit steigender Temperatur stark zunahm.

Die Einstellung der Dampfdruckgleichgewichte zwischen kondensierter und Gasphase war an den Enden der Isothermenhorizontalen z. T. erheblich erschwert. Dies wurde auf Verdampfungsverzögerungen zurückgeführt. Möglicherweise ist damit auch die Lage der Meßpunkte der Isotherme von $-34,2^\circ$ bei den Zusammensetzungen $\text{NH}_4\text{-}o\text{-brombenzoat} \cdot 2,68$ und $2,49 \text{ NH}_3$ zu erklären. Die Dampfdrucke bei 3,30 und 3,21 Mol NH_3 pro Mol Ammoniumsalz hatten den Druck der gesättigten Lösung nicht erreicht, weil die restliche Lösung von Triamin-Kristallen eingeschlossen war. Und das später bei Zersetzung von Triamin entstandene Monamin wurde z. T. von erneut gebildetem Triamin eingeschlossen, so daß es das bei der Zersetzung der restlichen Lösung frei werdende NH_3 nur erschwert aufnehmen konnte.

Noch stärkere Verzögerungen der Gleichgewichtseinstellungen traten bei den Versuchen des isothermen Abbaus im System Ammonium-*p*-brombenzoat/Ammoniak auf, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Der Abbau bei $-32,9^\circ$ schien auf die Existenz eines 1,5-Ammins des NH_4 -salzes hinzuweisen. Bei $-33,25^\circ \text{C}$ lag der Dampfdruckabfall jedoch eindeutig bei der Zusammensetzung $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot \text{NH}_3$. Auch war in diesem Falle sicher zu erkennen, daß noch geringe Lösungsanteile zugegen waren, solange das Gemisch mehr NH_3 enthielt als einem Monamin entsprach. Versuche isothermen Aufbaus bei -33° ließen infolge von Verzögerungen der Einstellung der Gleichgewichte auch kein besseres Bild als das der Abbaureihen gewinnen.

Bei $-45,0^\circ$ traten zwei Isothermenstufen während des Abbaus auf, die in klarer Form ein Diam-

Abb. 2. Isothermen im System Ammonium-*p*-brombenzoat/Ammoniak.

min und ein Monamin des $\text{NH}_4\text{-}p\text{-brombenzoates}$ kennzeichneten. Die Existenz beider Ammine wurde durch die Isothermen bei $-55,4$ und $-78,1^\circ \text{C}$ bestätigt, wenn auch bei $-55,4^\circ$ beide Isothermenstufen nicht so deutlich wie bei $-45,0^\circ$ ausgebildet waren und bei $-78,1^\circ$ nur die Stufe des Diammins (Stufenhöhe 28 Torr) scharf ausgeprägt war, während die des Monammins (Stufenhöhe ca. 3 Torr) kaum in Erscheinung trat. In allen Fällen bestanden die Reaktionsgemische von der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{-}p\text{-brombenzoat} \cdot 2 \text{ NH}_3$ an aus farblosen, lockeren, mehligten Pulvern.

Der isotherme Abbau zeigte, daß im System $\text{NH}_4\text{-}p\text{-brombenzoat}/\text{NH}_3$ die Verbindungen $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 2$ und 1 NH_3 auftraten, von denen das Diammin oberhalb -45° Zersetzung erlitt und bei -33°C nicht mehr existent war. Zugleich ergab sich, daß das Ammonium-*p*-brombenzoat eine bedeutend geringere Löslichkeit in NH_3 besaß als das homologe $\text{NH}_4\text{-}o\text{-brombenzoat}$ (vgl. S. 1105).

Dampfdruckmessungen und -berechnungen

Dampfdruckmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur führten bei gesättigten Lösungen zu Werten, die eine lineare Abhängigkeit der Logarithmen der Dampfdrucke von den reziproken absoluten Temperaturen aufwiesen. Danach waren die Gleichungen nach AUGUST zu berechnen:

$$\log p = 8,241 - 1292,0/T \quad (\text{gültig von } -78,6^\circ \text{ bis } -30,0^\circ \text{C}; \Delta_v H = 5,91 \text{ kcal/Mol}) \quad (1)$$

für gesättigte Lösungen von NH_4 -*o*-brombenzoat in Ammoniak und

$$\log p = 8,297 - 1300,6/T \quad (-78,2 \text{ bis } -32,9^\circ; \Delta_v H = 5,95) \quad (2)$$

für gesättigte Lösungen von NH_4 -*p*-brombenzoat in NH_3 .

Die Dampfdrucke der Ammine des Ammonium-*o*-brombenzoates konnten in befriedigender Weise nur beschrieben werden, wenn jeweils zwei Gleichungen aus Wertepaaren berechnet wurden, bei denen die Linearität zwischen $\log p$ und $1/T$ gut erfüllt war. Für die Dampfdrucke der Verbindung NH_4 -*o*-brombenzoat $\cdot 3 \text{ NH}_3$ errechneten sich

$$\log p = 6,507 - 1018,2/T \quad (-80/-66,6^\circ; \Delta_v H = 4,66) \quad (3)$$

und

$$\log p = 9,631 - 1663,8/T \quad (-66,6/-23^\circ; \Delta_v H = 7,61). \quad (4)$$

Die Dampfdrucke der Verbindung NH_4 -*o*-brombenzoat $\cdot \text{NH}_3$ wurden am besten wiedergegeben durch

$$\log p = 8,305 - 1492,0/T \quad (-80/-50,6^\circ; \Delta_v H = 6,83) \quad (5)$$

und

$$\log p = 5,989 - 975,6/T \quad (-50,6/+10^\circ; \Delta_v H = 4,46). \quad (6)$$

Wurden alle Meßwerte jeder Phase zur Berechnung herangezogen, so ergaben sich

$$\log p = 9,004 - 1521,1/T \quad (-80/-23^\circ; \Delta_v H = 6,96) \quad (7)$$

für das Triamin und

$$\log p = 7,435 - 1275,0/T \quad (-80/+10^\circ; \Delta_v H = 5,84) \quad (8)$$

für das Monammin. Die Gln. (7) und (8) entsprechen den gemessenen Drucken aber weder bei tiefen und hohen Temperaturen noch im mittleren Bereich bei -66 bzw. -50°C .

Im System Ammonium-*p*-brombenzoat/Ammoniak konnten Dampfdruckgleichungen des Di- und des Monamins des Ammoniumsalzes nicht ermittelt werden, da die sich einstellenden Dampfdrucke oft über Std. konstant blieben, ihre Größen aber nicht

in dem erforderlichen Maße miteinander im Einklang standen und eine Linearität zwischen $\log p$ und $1/T$ nicht gewahrt war.

*Löslichkeit von Ammonium-*o*- und -*p*-brombenzoat in Ammoniak*

Die Löslichkeit der Ammoniumbrombenzoate in NH_3 wurde in bekannter Weise (vgl. z. B. 1. c. ⁵) dadurch bestimmt, daß von Gemischen verschiedener Zusammensetzungen die Temperaturen ermittelt wurden, bei denen die Gemische gesättigte Lösungen darstellten. Lagen x Mol-% NH_3 vor, so waren dann bei der gefundenen Temperatur

$$y = (100/x - 1) M_1/M_2 \cdot 100 \text{ g}. \quad (9)$$

Ammoniumbrombenzoat in 100 g Ammoniak gelöst (M_1 = Mol.-Gew. des Ammoniumbrombenzoates, M_2 das von Ammoniak).

Als Ergebnis der Löslichkeitsbestimmungen sind in Tab. 1 die gefundenen Temperaturen, die Zusammensetzungen der gesättigten Lösungen und die berechneten Mengen der in 100 g NH_3 gelösten NH_4 -brombenzoate zusammengefaßt. In den Abbn. 1 und 2 werden die Löslichkeiten der Ammoniumsalze in NH_3 durch die kleinen ausgefüllten Kreise und die sie verbindenden Kurven gekennzeichnet. Die Punkte ergaben sich bei Berechnung der Dampfdrucke der Lösungen nach den Gln. (1) und (2).

[°C]	2-Brombenzoat		[°C]	4-Brombenzoat	
	x Mol-% NH_3	y g NH_4 -Salz in 100 g NH_3		x Mol-% NH_3	y g NH_4 -Salz in 100 g NH_3
-28,1	87,68	179,91	-29,3	97,14	37,70
-32,7	91,00	126,63	-32,5	97,51	32,70
-35,9	92,50	103,82	-32,9	97,58	31,75
-37,6	93,52	88,72	-33,25	97,60	31,48
-42,6	96,04	52,79	-35,3	97,81	28,67
-46,3	97,21	36,75	-41,7	98,38	21,08
-48,1	97,61	31,35	-45,0	98,60	18,18
-50,6	98,08	25,06	-52,6	99,02	12,67
-51,6	98,28	22,41	-55,4	99,15	10,98
-53,6	98,60	18,18	-62,4	99,34	8,51
-55,6	98,82	15,29	-67,6	99,50	6,43
-62,5	99,41	7,60	-70,4	99,64	4,63
-66,1	99,54	5,92	-73,2	99,74	3,34
-71,9	99,69	3,98	-74,1	99,83	2,18
-75,1	99,74	3,34	-75,2	99,88	1,54
-78,6	99,79	2,69	-76,0	99,96	0,51

Tab. 1. Löslichkeit der Ammonium-brombenzoate in NH_3 .

Dichte-Messungen

Die Dichte des Ammonium-*o*-brombenzoatriamins konnte nach der Methode der Dichtebestim-

mung von Kristallen und Lösung ohne Abtrennung⁷ bei $-34,1^{\circ}\text{C}$ gemessen werden. Nach Einwaage des NH_4 -salzes, NH_3 -Zugabe durch Kondensation und mindestens 6-stdg. Gleichgewichtseinstellung erfolgte die Bestimmung der Gesamtvolumina von gebildeten Triammin-Kristallen und gesättigter Lösung der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{-}o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 10,74 \text{ NH}_3$ an 5 Reaktionsgemischen. Gemäß ihrer Gesamtzusammensetzung enthielten die Gemische 61,9 bis 88,7% des Ammonium-*o*-brombenzoates in Form der gesättigten Lösung. Die Mittelwerte von jeweils 2 Volumenablesungen nach Zugabe verschieden farbiger Glaskugeln führten zu den in Tab. 2 enthaltenen Ergebnissen, aus deren Kombinationen miteinander sich 10 Dichtewerte berechneten. Danach waren die Dichte des Triamins $D_{\text{XX}}^{-34,1^{\circ}} = 1,27 \text{ g/cm}^3$ und die der Lösung $D_{\text{L}}^{-34,1^{\circ}} = 1,07 \text{ g/cm}^3$.

Als Dichte des Ammonium-*o*-brombenzoatmonamins wurde nach 3 gut übereinstimmenden Messungen der Wert $D_{\text{XX}}^{-31^{\circ}} = 1,35 \text{ g/cm}^3$ gefunden. Hierbei war die beim Triammin benutzte Meßmethode nicht anwendbar, da das Monammin nicht im Gleichgewicht mit gesättigten Lösungen auftrat. Wegen seines hohen Zersetzungsdampfdruckes bei höheren Temperaturen wurde die Dichtemessung pyknometrisch bei -31°C mit Diäthyläther ($D^{-31^{\circ}} = 0,76 \text{ g/cm}^3$) als Sperrflüssigkeit ausgeführt.

Die Dichte der Verbindung Ammonium-*p*-brombenzoatdiammin wurde mit dem Pyknometergefäß von der Triammin-Dichtebestimmung bei -78°C mit Ammoniak als Pyknometerflüssigkeit gemessen. Auf Grund der sehr geringen Löslichkeit des NH_4 -salzes der *p*-Brombenzoesäure in NH_3 bei -78°C

konnte angenommen werden, daß die Dichte der Lösungsphase praktisch mit der des NH_3 bei dieser Temperatur identisch war. Dann ließen sich das Volumen der im Pyknometer befindlichen Flüssigkeitsphase aus seiner Gewichtsmenge berechnen und nach Abzug dieses Wertes vom gemessenen Gesamtvolumen der kondensierten Phasen das Volumen des festen Diammin-Bodenkörpers ermitteln.

Bei 5 Reaktionsgemischen lagen 0,9 bis 1,2 g $\text{NH}_4\text{-}p\text{-brombenzoat-diammin}$ in 3,0 bis 3,6 ml NH_3 vor. Die Gesamtvolumina, die jeweils zweifach nach Zugabe verschieden farbiger Glaskugeln bestimmt wurden, betrugen 3,9 bis 4,3 cm^3 . Sie führten zu 10 Meßwerten, aus denen sich als Mittelwert der Dichte von $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 2 \text{ NH}_3$ $D_{\text{XX}}^{-78^{\circ}} = 1,35 \text{ g/cm}^3$ ergab.

Aus den gefundenen Dichten und aus den Dichten von *o*- und *p*-Brombenzoesäure⁸ errechneten sich NH_3 -Volumeninkremente, die den bei anderen Messungen^{4, 5} erhaltenen oder nach der Literatur⁹ bekannten Inkrementen weitgehend entsprachen. Sie betrugen 18 bis 30 $\text{cm}^3/\text{Mol NH}_3$. Nur die Inkremente des Ammonium-*p*-brombenzoates ($\Delta V_{\text{M}} = 43,2 \text{ cm}^3$) und des Ammonium-*o*-brombenzoatmonamins ($\Delta V_{\text{M}} = 39,5 \text{ cm}^3$) waren auffallend groß. Dies beruhte möglicherweise auf Schwierigkeiten bei der Ausführung der Messungen.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir herzlich dem Direktor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, Herrn Prof. Dr. R. NAST, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Versuch	Einwaage $\text{NH}_4\text{-Salz}$ [g]	mMol NH_3	Im Gleichgewicht a g Ammin	b g Lsg.	$V_{\text{XX+gL}}^{\text{korr.}}$ [ml]	Komb. Vers./Vers.	D_{XX}	D_{L}
1	2,0221	91,969	0,283	3,305	3,28 ₈	1/2	1,23 ₈	1,08 ₂
2	2,7113	116,794	0,656	4,078	4,30 ₅	1/3	1,35 ₃	1,07 ₃
3	3,1836	122,737	1,153	4,120	4,69 ₁	1/4	1,21 ₄	0,93 ₈
4	1,8512	82,699	0,296	2,963	2,91 ₄	1/5	1,31 ₉	1,07 ₅
5	2,9067	103,143	1,367	3,296	4,10 ₁	2/3	1,26 ₅	1,05 ₉
Mittelwerte:						2/4	1,27 ₄	1,08 ₈
$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 3 \text{ NH}_3$ $D_{\text{XX}}^{-34,1^{\circ}} = 1,26_5 \text{ g/cm}^3$						2/5	1,34 ₅	1,06 ₅
$o\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{COONH}_4 \cdot 10,74 \text{ NH}_3$ $D_{\text{L}}^{-34,1^{\circ}} = 1,06_6 \text{ g/cm}^3$						3/4	1,16 ₁	1,11 ₄
						3/5	1,27 ₃	1,08 ₈
						4/5	1,20 ₆	1,07 ₅

Tab. 2. Messungen der Dichten von Ammonium-*o*-brombenzoattriammin und der gesättigten Lösung von $\text{NH}_4\text{-}o\text{-brombenzoat}$ in Ammoniak bei $-34,1^{\circ}\text{C}$.

⁷ W. LINDENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **299**, 203 [1959].

⁸ C. D. HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Publishing Co., **1963**, 853.

⁹ W. BILTZ u. G. BALZ, Z. anorg. allg. Chem. **170**, 338 [1928].