Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XIV.¹⁾

Über die Ammoniakate der Magnesiumhalogenide.

VON WILHELM BILTZ und GUSTAV F. HÜTTIG.

Mit 3 Figuren im Text.

„Beim Magnesiumchlorid bietet das Studium der Zersetzungsspannungen sehr große Schwierigkeiten; da die Drucke sich immer nur sehr langsam einstellen, muß man die Temperatur sehr lange konstant halten, um zu Vergleichswerten zu kommen. Nur sehr mühsam konnte ich eine Reihe von Druckwerten ermitteln“, bemerkt ISAMBERT²⁾ bei der Veröffentlichung seiner klassischen Messungen an Ammoniakaten. EPHRAIM³⁾, der den Ammoniakaten der Magnesiumhalogenide später einige Versuche widmete und zu anderen Ergebnissen gelangte, äußert sich unbefangen: die Angaben von ISAMBERT seien „gänzlich unrichtig“. Zur Aufklärung des Widerspruches und zur Ergänzung der vorliegenden Arbeiten möge das Folgende beitragen.

I. Ausgangsmaterial.

EPHRAIM⁴⁾ benutzte „entwässerte Metallverbindungen“ als Ausgangsmaterial zur Herstellung seiner Ammoniakate. Eine Entwässerung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln führt bei diesen leicht hydrolysierbaren Salzen zu unbrauchbaren Präparaten. Selbst bei sehr langsamem Entwässern im Hochvakuum findet beispielsweise bei wasserhaltigem Magnesiumchlorid, wie wir im Gegensatze zu Angaben der Patentliteratur⁵⁾ feststellten, eine nennenswerte Abspaltung von Salzsäure statt. Arbeitet man mit derartigen, basisches Salz enthaltenden Gemischen, so berechnet man aus der Wägung des addierten Ammoniaks unter der Annahme, man habe reines

¹⁾ Abhandlung XIII, vgl. die vorangehende Mitteilung.

²⁾ *Ann. scientifiques de l'école normale supérieure* 5 (1868), 149.

³⁾ *Z. physik. Chem.* 81 (1913), 535.

⁴⁾ *Ber.* 45 (1912), 1330.

⁵⁾ DR.P. 161 662 *Chem. Zentralbl.* 1905 II, 91.

Halogenid vor sich, eine Formel mit zu wenig Ammoniak. So glaubte EPHRAIM ein Tetramminmagnesiumchlorid dargestellt zu haben, während er in Wirklichkeit Hexammin und basisches Salz in Händen hatte. Wir können dies mit um so größerer Bestimmtheit aussagen, als uns anfänglich bei Benutzung eines basischen Ausgangsmaterials der gleiche Befund vorgetäuscht wurde. Tetramminmagnesiumchlorid, als selbständiger Bodenkörper, findet sich im ganzen Zustandsfelde überhaupt nicht.

Zur Darstellung von Präparaten, die für den vorliegenden Zweck genühten, dienten folgende Verfahren.

Magnesiumchlorid. In Anlehnung an ein Verfahren, das Th. W. RICHARDS und H. G. PARKER¹⁾ bei ihren Atomgewichtsbestimmungen benutzt hatten, wurde bei weniger subtiler Ausführung des Ganzen ein Gemisch von kristallisiertem Magnesiumchlorid und Ammoniumchlorid an der Luft unterhalb 100° vorgetrocknet und dann in einem Schiffehen in trockenem Chlorwasserstoffstrom bei sehr langsamer Temperatursteigerung erhitzt, bis alle flüchtigen Bestandteile entfernt waren und die Masse zu einem klaren Flusse zusammenschmolz.

0,2461 g verbrauchten bei der Titration 0,005160 Mole AgNO_3 entsprechend 99,85% MgCl_2 .

Magnesiumbromid. Erstes Verfahren. Eine Lösung von kristallisiertem Magnesiumbromid, überschüssigem Ammoniumbromid und etwas Bromwasserstoff wurde zur Trockene gedampft und der feste Rückstand in einem unten zugeschmolzenen Rohre aus Hartglas durch Erhitzen von Hand zur Entwässerung eingeschmolzen, die Schmelze durch weiteres Erhitzen wieder zum Erstarren gebracht, alles Flüchtige vertrieben und der Rückstand schließlich bei beginnender Glut zusammengesmolzen. Das Präparat löste sich ohne wägbaren Rest in Wasser.

0,3170 g ergaben 0,6424 g AgBr entsprechend 99,36% MgBr_2 .

Zweites Verfahren. Nach den Angaben von MENSCHUTKIN²⁾ wurde zunächst ein Magnesiumbromidätherat bereitet und dieses im Hochvakuum von Äther befreit: 2–3 cm lange Stückchen blank geputzten Magnesiumbandes wurden mit entwässertem Äther überschichtet und mit zutropfendem, über Phosphorpentoxyd getrocknetem und destilliertem Brom in Reaktion gebracht. Durch Kühlen

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 81.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 34.

mit Eiswasser wurde die Umsetzung gelegentlich gemildert. Die bei der Reaktion entstandenen zwei Schichten — eine leichtere ätherische und ein ganz schwach bräunliches Öl — wurden gemeinsam filtriert. Kühlt man das Filtrat mit Kohlensäureschnee, so erstarrte das Öl kristallinisch und auch aus dem Äther schieden sich Kristalle ab. Die schnell abgesaugten und einmal mit Äther gewaschenen Kristalle wurden im MEYER-Exsikkator unter Evakuieren (zuletzt Hochvakuum) in zwei Stunden¹⁾ auf 200° erhitzt und eine halbe Stunde bei dieser Temperatur belassen. Unter vorübergehendem Schmelzen entstand eine weiße bröcklige Masse.

0,1148 g verbrauchten 12,38 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ entsprechend 99,30% MgBr₂.

Magnesiumjodid. Erstes Verfahren. Ein Ätherat wurde nach der eben beschriebenen Arbeitsweise unter Kühlung mit einer Eiskochsalzmischung²⁾ zur Kristallisation gebracht, abgesaugt, einmal mit Äther gewaschen und in etwa 5 Stunden auf 230° im Vakuum, zuletzt im Hochvakuum, erhitzt.

0,3892 g verbrauchten 27,70 ccm $\frac{1}{10}$ n-AgNO₃ entsprechend 99,0% MgJ₂.

Einen erheblichen Vorteil bietet die Darstellung der Magnesiumhalogenide nach der Ätheratmethode nicht. Bei besonders hohen Ansprüchen wird man dem Verfahren von RICHARDS und PARKER, wie es unter anderen bei den Erdalkalimetallhalogeniden BAXTER und BRINK³⁾ anwandten, immer den Vorzug geben. Es sind dazu freilich bei den Jodiden alle Vorsichtsmaßregeln geboten, die die Verfasser vorschreiben. Ein abgekürztes Verfahren genügt auch nicht bescheidenen Anforderungen. Günstige, für unsere Zwecke ausreichende Ergebnisse erzielten wir in kleinem Maßstabe schließlich noch nach folgendem synthetischen Verfahren.

Zweites Verfahren. 0,5 g Magnesiumpulver wurden in einem Porzellanschiffchen inmitten eines an einem Ende mit 5–6 g Jod beschickten, evakuierten und beiderseits zugeschmolzenen schwer-schmelzbaren Glasrohres mittels eines kurzen Heräusofens auf 600° erhitzt. Das Glasrohr war zum Schutze in der Mitte mit einer Lage Asbest umwickelt. Das Jod wurde nun durch Erhitzen mittels eines

¹⁾ Langsameres Erhitzen führt zu schlechteren Präparaten.

²⁾ Nach MENSCHUTKIN entsteht bei mäßiger Abkühlung ein Diätherat. Als man zur Verbesserung der Ausbeute mit Kohlensäureschnee kühlte, erhielt man ein Hexaätherat.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 30 (1908), 46.

100–150° warmen Chromindrahtöfchens mehrfach von einem Ende des Glasrohres über das heiße Magnesium zum anderen kalt gehaltenen hin und her sublimiert. Schließlich wurde nur die Mitte erhitzt. Alles überschüssige Jod sammelte sich in den kalten Rohrenden; im Schiffchen hinterblieb etwas unverbrauchtes Magnesium. Zu beiden Seiten des Schiffchens setzte sich ein rein weißes, in Plättchen kristallisiertes Sublimat ab, das nach dem Zerschneiden des Rohres gesammelt werden konnte.

Die klare Lösung von 0,4185 g verbrauchte 30,17 ccm $\frac{1}{10}$ n- AgNO_3 . J gef. 91,50%; ber. 91,24%.

In allen Fällen, in denen der Feingehalt der benutzten Präparate um mehr als einige Zehntel unter 100 blieb, wurde an den nachfolgenden Einwägen eine entsprechende Korrektur angebracht.

II. Die Hexammine.

a) Die Darstellung.

Hexamminmagnesiumchlorid. EPHRAIM meint, Hexammin sei so schwer darzustellen, daß ISAMBERT wahrscheinlich an seiner Statt versehentlich ein niederes Ammoniakat gemessen habe. Sobald man reines wasserfreies Magnesiumchlorid verwendet, ist die Darstellung sehr einfach. Sie vollzog sich in dem wegen der Volumvermehrung während der Anlagerung hinreichend weit zu wählenden Reaktionsgefäße des Tensimeters bei Zimmertemperatur meist schon in einem Tage. Als Quelle für das anzulagernde Ammoniak diente Triamminsilberchlorid.

Es addierten bei Zimmertemperatur:

0,3763 g	MgCl_2	in 15 Stunden	0,3997 g	NH_3	entsprechend	5,94 Mol.
0,4493 g	„	in 15 „	0,4848 g	„	„	6,03 „

Von allen Autoren wird die augenscheinlich ungemein starke Volumvermehrung bei der Addition hervorgehoben. Uns fiel mehrfach auf, daß diese erst im letzten Stadium der Sättigung besonders groß ist und daß das Präparat während des Abbaues entsprechend bereits beim Verluste von etwa 0,3 Mol NH_3 wiederum stark schwindet.

Hexamminmagnesiumbromid wurde entsprechend hergestellt.

Es addierten bei Zimmertemperatur oder bei mäßiger Kühlung:

0,5210 g	MgBr_2	0,2886 g	NH_3	entsprechend	5,99 Mol.
0,4414 g	„	0,2440 g	„	„	5,98 „
0,7178 g	„	0,4008 g	„	„	6,04 „

Hexamminmagnesiumbromid ist auch voluminös, aber nicht so weiträumig, wie das Chlorid.

Hexamminmagnesiumjodid bildet sich unter einer anscheinend mäßig großen Raumvermehrung.

Es addierten:

0,2390 g MgJ_2 0,0883 g NH_3 entsprechend 6,04 Mol.

1,640 g „ 0,6098 g „ „ 6,075 „

0,3846 g „ 0,1427 g „ „ 6,06 „

Höhere Ammoniakate als Hexammine konnten wir nicht finden. Im Zustandsdiagramme für -79° findet sich oberhalb von 6 Mol. NH_3 keine einem höheren Ammine zugehörige Horizontale, sondern nur eine solche mit dem Drucke reinen Ammoniaks von 40 mm. Wohl aber fällt auf, daß ein Ammoniaküberschuß von dem Hexammin zunächst noch adsorptiv gebunden wird. Als zu Hexamminmagnesiumchlorid bei -79° ein Überschuß von 4 Mol NH_3 gefügt wurde, war noch keine Flüssigkeit zu sehen; die äußerst lockere Masse des Bodenkörpers hatte das Ammoniak verschluckt. Der Vergleich der drei Hexammine in ihrem Verhalten gegenüber überschüssigem Ammoniak in der kleinen Isothermentafel Fig. 1 zeigt sehr anschaulich, wie bei dem wenig aufgelockerten Jodide die Horizontale des Ammoniakdruckes von 39 bis 40 mm ziemlich scharf in den Steilabfall bei 6 übergeht, wie bei dem lockeren Bromide schon entsprechend einem stärker ausgebildeten Gebiete der adsorptiven Bindung eine stärkere Abrundung der Kurve erfolgt, und wie bei dem äußerst weiträumigen Chloride eine richtige Adsorptionskurve die Verbindung der Ammoniakhorizontalen mit der Sechserordinate herstellt.

Fig. 1.

b) Der Abbau, die Einstellgeschwindigkeit und die zeolithische Ammoniakbindung.

Die Versuchsergebnisse, die in der üblichen Anordnung erhalten wurden, sind für den Konzentrationsbereich 6 bis 2 Mol. NH_3 in Tabelle 1 zusammengestellt. Unter „Einstelldauer“ wird

die Zeit verstanden, die verstreicht, bis innerhalb weniger Zehntel Millimeter unverändert bleibende Ablesungen erhalten werden. Die Einstellung erfolgte stets von unten.

Tabelle 1.

a) $\text{MgCl}_2/\text{NH}_3$; $t = 98^\circ$.

Mole NH_3	p mm	Einstelldauer	Bemerkung
5,91	614	sehr kurz	zeolithische NH_3 -Bindung
5,87	585	15'	
5,87	513	sehr kurz	
5,87	301	15'	
5,87	177	15'	
5,87	(116)	> 960'	ungesättigte Mischkristalle
5,70	(93)	> 2900'	
4,15	128	6360'	
2,37	115	1920'	
1,87	19	60'	zweiphasiger Bodenkörper

b) $\text{MgBr}_2/\text{NH}_3$; $t = 98^\circ$.

Mole NH_3	p mm	Einstelldauer	Bemerkung
5,87	672	sehr kurz	zeolithische NH_3 -Bindung
5,90	388	90'	
5,88	164	180'	
5,83	99	360'	ungesättigte Mischkristalle
5,79	39,5	960'	
5,77	17	540'	
5,72	10,2	120'	zweiphasiger Bodenkörper
5,72	9,7	60'	
5,39	7,5	sehr kurz	

c) $\text{MgBr}_2/\text{NH}_3$; $t = 188^\circ$.

Mole NH_3	p mm	Bemerkung	Mole	p mm	Bemerkung
5,29	528	zweiphasiger Bodenkörper	2,66	527	zweiphasiger Bodenkörper
4,80	515		1,97	492	
4,40	516		1,88	93,5	Abfallswerte
4,37	530		1,87	14	
4,27	522		1,85	11	
4,09	526	Die Einstellzeiten boten nichts Ungewöhnliches.			
3,68	523				
3,40	525				

d) MgJ_2/NH_3 ; $t = 215^\circ$.

Mole NH_3	p mm	Einstell- dauer	Gesamtdauer des Versuches	Versuchs- reihe	Bemerkung
5,84	595	30'	1300'	b	zeolithische NH_3 -Bindung
5,85	427	20'	260'	b	
5,81	372	> 30'	3700'	b	
5,70	234	30'	—	b	
5,53	211	380'	—	a	
5,31	183	> 300'	6500'	b	ungesättigte Mischkristalle
5,19	176	360'	—	a	
4,91	158	> 300'	4300'	b	
4,895	160	180'	—	a	
4,59	153,5	120'	—	a	
4,29	152	75'	—	a	zweiphasiger Bodenkörper
4,00	151	60'	—	a	
3,72	150	30'	—	a	
3,43	150	25'	—	a	
3,14	150	—	—	a	
2,85	150	13'	—	a	Abfallswert
2,56	150	20'	—	a	
2,22	150	< 30'	—	a	
1,88	49	sehr kurz	—	a	

e) MgJ_2/NH_3 ; $t = 230^\circ$.

Mole NH_3	p mm	Einstelldauer	Versuchsreihe	Bemerkung
5,78	546	1740'	a	ungesättigte Mischkristalle
5,65	363,5	—	a	
5,55	352	480'	a	
4,89	269,5	180'	a	
3,80	260	—	b	
3,77	257	sehr kurz	a	zweiphasiger Bodenkörper
3,55	257	10'	a	
1,97	9	—	b	Abfallswerte
1,97	1,7	—	b	
1,00	1,00	sehr kurz	a	

Wie aus der Isothermentafel Fig. 2 a—c abzulesen ist, ist das Isothermenstück für Bodenkörperkonzentrationen zwischen 6 und 2 Mol NH_3 beim Jodid eine anfänglich gekrümmte, dann horizontale Linie; beim Bromid ist der Druckabfall nur ein kurzes Stück kontinuierlich, dann wird die Isotherme nahezu und bald völlig horizontal; beim Chlorid lassen sich die Messungsergebnisse durch ein zunächst schwach gekrümmtes Kurvenstück und dann durch eine schwach geneigte Gerade darstellen.

Was zunächst beim Chlorid den Vergleich mit den Beobachtungen ISAMBERTS betrifft, so ist die Übereinstimmung vollkommen: Aus den Tensionsmessungen dieses Autors berechnet sich nach NERNST unter Benutzung eines α -Wertes — 0,002 die Disso-

Fig. 2.

zationswärme Q zu $13,35 \pm 0,07$ Cal.¹⁾ Aus dem der Sechserordinate nächstem Werte unserer Geraden (bei einem Bodenkörpergehalt von 5,5 Mol NH_3), $p = 140$ mm, $t = 98^\circ$ berechnet sich $Q = 13,20$ Cal. Kalorimetrisch war von ISAMBERT²⁾ für den Übergang von Hexammin in Diammin 13,07 Cal. ermittelt, welcher Wert nach C. MATIGNON³⁾ sich gemeinsam mit dem Tensionswerte ISAMBERTS vortrefflich der Quotientenreihe Q/T der übrigen Ammoniakate einfügt.

Beweise für die Existenz eines Tetrammins als selbständiger Phase begegnen wir nirgends. Beim Jodid setzt allerdings der horizontale Teil der Kurve etwa bei der Tetramminkonzentration ein; aber die Temperaturabhängigkeit der Gestalt dieses Teiles der Kurve (vgl. Fig. 2c) läßt es in Verein mit gleich zu besprechenden Tatsachen wahrscheinlicher erscheinen, daß die Bodenkörper längs der Horizontalen nicht Tetrammin und Diammin, sondern gesättigte Mischkristalle und Diammin sind; denn ein Gebiet ungesättigter Mischkristalle geht voraus.

Der Abfall zum Diammin ist überall aufs Schärfste ausgeprägt, womit also neben dem Diamminmagnesiumchlorid die Existenz von Diamminmagnesiumbromid und Diamminmagnesiumjodid sicher gestellt ist.

Zur weiteren Analyse unserer Versuchsergebnisse bedarf es eines neuen Kriteriums: der Einstellzeiten. Auf Grund des in den vorhergehenden 13 Abhandlungen über systematische Verwandtschaftslehre niedergelegten Versuchsmaterials können wir drei Typen der Einstellungen im heterogenen Gleichgewichte Fest/gasförmig unterscheiden:

1. Liegen als Bodenkörper zwei nicht mischbare Stoffe⁴⁾ vor („Horizontalwerte“), so stellt sich von beiden Seiten, wie bei jedem Gleichgewichte, der Endzustand mit langsam abnehmender Schnelligkeit her. Die Zeit, deren es bedarf, bis das Tensimeter keine Änderung von Belang mehr anzeigt, schwankt natürlich u. a. mit der Temperatur und der Beschaffenheit des Bodenkörpers, liegt im allgemeinen aber innerhalb mäßiger Grenzen von höchstens einigen Stunden.

¹⁾ J. BONNEFOI, *Ann. Chim. Phys.* [7] **23** (1901), 330, der mit einer etwas unvollkommenen Thermodynamik die Messungen ISAMBERTS auswertete, erhielt für Q als Mittel 15,7 Cal. bei den Extremwerten 9,1 und 20,5 Cal.

²⁾ *C. R.* **91** (1880), 770.

³⁾ *C. R.* **128** (1899), 103.

⁴⁾ Wobei es ziemlich gleichgültig scheint, ob beide Verbindungen sind oder ob der eine aus gesättigten Mischkristallen besteht.

2. Beim Übergange von einer Horizontalen zu einer zweiten („Abfallswerte“) erfolgt die Einstellung durchweg sehr schnell innerhalb einiger Minuten. Die Abfallswerte sind dadurch gekennzeichnet, daß der Bodenkörper neben dem niederen Ammin als Hauptbestandteil zunächst noch eine kleine Menge höheren Ammins enthält; der Druck auf der absinkenden Isotherme wird lediglich durch diesen letzteren Anteil erzeugt und ist eingestellt, sobald der geringe Vorrat an druckerzeugendem Material verbraucht ist, wozu nur sehr kurze Zeit nötig ist.

3. Sehr lange Zeit zu ihrer Einstellung brauchen die Werte für ungesättigte Mischkristalle, also für einheitliche Bodenkörper, die aus primär abgeschiedenem niederen Ammoniakat durch Mischung mit der nicht abgebauten zweiten festen Komponente entstehen.¹⁾ Bei der Langsamkeit der Diffusion fester Körper ist dies begreiflich. Die Einstelldauer beträgt oft Tage.

Ein vierter Typus der Einstellungen war bisher bei Ammoniakaten noch nicht, wohl aber bei den Hydraten beobachtet. LÖWENSTEIN²⁾ fand, daß Hydratwasser aus normalen Hydraten mittelschnell, daß es aber aus Zeolithen sehr rasch abgegeben wird, was sich aus der großen Beweglichkeit des Wassers in derartigen Kristallen erklärt.

Da die Einstellzeiten sich äußerst stark unterscheiden, ist dieses Kriterium sehr sicher und wird durch kleinere Verschiedenheiten in der Versuchsanordnung nicht entwertet.

Hiernach sind die in Tabelle 1a zwischen 5,87 und 2,37 Mol. NH_3 liegenden Bodenkörper ungesättigte Mischkristalle. Ebenso deutet in Tabelle 1b die Verlangsamung zwischen etwa 5,8 und 5,7 auf das Auftreten ungesättigter Mischkristalle. In Tabelle 1d treten ungesättigte Mischkristalle zwischen 5,5 und 4 Molen auf; in 1e zwischen 5,78 und 4,89. Wegen der höheren Temperatur sind diese Einstellzeiten bei 1d und 1e absolut genommen zwar ziemlich kurz, aber im Vergleich mit den anderen Messungen bei gleicher Temperatur lang. Entsprechend markiert sich, wie in den Tabellen in der letzten Spalte angegeben ist, ein zweiphasiger Bodenkörper und ein Abfallswert.

Bei allen drei Magnesiumsalzen treten also unterhalb 5,8 bzw. 5,5 Mol NH_3 ungesättigte Mischkristalle auf; beim Chlorid setzt sich dies Gebiet bis zum Diammin fort; beim Bromid folgt bald

¹⁾ Vgl. u. a. *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 117; **109** (1919), 94.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 69.

eine Horizontale, der zweifellos als Bodenkörper gesättigte Mischkristalle und Diammin entsprechen; beim Jodid setzt die Horizontale später ein. Als Bodenkörper treten hier Diammin und gesättigte Mischkristalle auf, wobei es dahingestellt sein mag, ob diese als Bestandteil auch Tetrammin enthalten.

Dieses Auftreten ungesättigter Mischkristalle zwischen 6 und 5 Molen NH_3 bietet gar nichts merkwürdiges. Es fand sich in mehr oder weniger ausgeprägter Form in der Eisengruppe regelmäßig. Eine Extrapolation der Druckwerte auf die Konzentration 6 Mol war meist unschwer auszuführen. Im vorliegenden Beispiel zeigte sich für die letzten Zehntel Mol NH_3 , die am Hexammin fehlen, aber eine ungewöhnliche Erscheinung, die freilich nur bei ziemlich genauer Absuchung dieses Gebietes unzweifelhaft wurde, und der wir früher noch keine Beachtung schenkten.

Die letzten Ammoniak-Anteile der Hexammine besitzen sämtlich hohe Drucke und diese steigen mit wachsendem Ammoniakgehalt ganz außerordentlich schnell. Die Dauer der Einstellung in diesem Gebiete ist ganz im Gegensatze zu dem sich unmittelbar anschließenden Gebiete ungesättigter Mischkristalle sehr kurz. Man könnte an Adsorption denken. Wie in Abschnitt IIa gezeigt ist, wird aber präparativ überall scharf die stöchiometrische Grenze 6 erreicht; von einer Adsorption kann also hier keine Rede sein. Man könnte geneigt sein, die fraglichen Drucke als Abfallswerte zu charakterisieren. Sie müßten dann auf der Sechserordinate liegen, nicht neben ihr. Freilich kommt es oft vor, daß bei langen Reihen infolge von Versuchsfehlern ein gesuchter Abfall nicht scharf bei der stöchiometrischen Zahl liegt; auch hier ist das beispielsweise beim Diamminmagnesiumbromid der Fall. Aber die regelmäßige Wiederkehr der Erscheinung in allen drei Reihen, daß sich in kleinem Abstände äußerst spitzwinklig zur Sechserordinate das Isothermenstück nach unten zieht, schließt den Zufall unrichtiger Konzentrationsbestimmung wohl aus. Besondere Versuche mit sehr reinem Magnesiumjodid erhärteten die Wirklichkeit der Erscheinung.

Tabelle 2.

$t = 98^\circ$		$t = 153^\circ$		$t = 181^\circ$	
Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
6,02	494	5,95	394	5,90	390
5,97	248	5,88	121	5,87	191
5,90	51	5,87	31	5,85	159
5,85	15	5,81	15	5,80	87

Die Einstellung vollzog sich immer sehr schnell; trotzdem wurden die Beobachtungen, um den Endwert zu sichern, unter Berücksichtigung der Temperatur des Arbeitsraumes bis auf mehrere Tausend Minuten ausgedehnt.

Sehr bezeichnend erscheint auch, daß, wie in Abschnitt I erwähnt ist, das Konzentrationsgebiet starker Volumvermehrung bzw. Schwindung mit dem hier in Rede stehenden zusammenfällt.

Da andere Erklärungen nicht auszureichen scheinen, bleibt nur übrig, in dem fraglichen Gebiete eine Ammoniakbindung anzunehmen, wie sie vom Wasser in Zeolithen bekannt ist.¹⁾ Das zeolithische Ammoniak findet, wie zeolithisches Wasser, eine stöchiometrische Grenze; es zeigt mit abnehmender Menge einen kontinuierlichen²⁾ und zwar schnellen Abfall des Druckes und eine schnelle Druckeinstellung. Die Kurvenbilder, die LÖWENSTEIN³⁾, der in Nachfolge TAMMANNs der zeolithischen Wasserbindung eine eingehende Untersuchung widmete, für die Entwässerung der seltenen Erdoxalate (a. a. O. S. 114) und von Doppeloxalaten (a. a. O. S. 123) veröffentlichte, gleichen unseren Kurven für Magnesiumjodid weitgehend. Beim Ammoniak, wie beim Wasser, handelt es sich offenbar um Moleküle, die bis zu der in dem Raumgitter bedingten stöchiometrischen Grenze in den Kristall eintreten, ohne eine feste Zugehörigkeit zu anderen Gitterelementen einzunehmen.

Der Verlauf der Isothermen unmittelbar rechts von der Sechserordinate macht es in allen drei Fällen unmöglich, den Druck des Systems mit genau 6 Mol. NH_3 durch Extrapolation zu ermitteln. Es bedeutete reine Willkür, den Schnittpunkt zweier derartig spitzwinklig zueinander verlaufenden Linien graphisch festzulegen. Schon Hundertstel Mole Unterschied in der Konzentration können Druckunterschiede von vielen Hundert Millimetern bedingen. Nur so viel ist sicher, daß die mit zeolithischem Ammoniak bis zur Grenze 6

¹⁾ Über den Ersatz des Wassers in natürlichen Zeolithen durch Ammoniak vgl. G. FRIEDEL, *Bull. Soc. française de Min.* 19 (1896), 94; ferner auch F. RINNE, *N. Jahrb. d. Min.* 1897, II, 28.

²⁾ Vielleicht ist das in Salzen mit großen Anionen gebundene reichliche Ammoniak, das nach EPHRAIM, *Ber.* 53 (1920), 549 nicht stufenweise abgegeben wird, ebenfalls zeolithisch gebunden.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 63 (1909), 69.

gesättigten Magnesiumhalogenide einen sehr hohen Ammoniakdruck besitzen müssen. Insofern bestehen die Beobachtungen EPHRAIMS, der Präparate solchen hohen Ammoniakdruckes herstellte und maß, zweifellos zu Recht. Ob sie allerdings gerade der Zusammensetzung 6 mit der notwendigen Genauigkeit entsprechen, kann bezweifelt werden, denn es wäre reiner Zufall, wenn die Bodenkörperkonzentration bei diesen Versuchen auf genauer als Hundertstel Mole definiert gewesen wäre. Dazu kommt noch, daß ein geringes Plus an Ammoniak in das Gebiet der Adsorptionskurven links von der Sechserordinate führt, wie in Fig. 1 zu sehen ist.

Aber es ist für die Chemie der Ammoniakate die Festlegung des Maximaldruckes dieses zeolithisch gebundenen Ammoniaks glücklicherweise wenig belangreich. Zu Affinitätsvergleichen kommen diese Drucke nicht in Frage. Es mag vielmehr die zeolithische Ammoniakbindung in viel weitgehendem Maße unabhängig von der Art der Gitterelemente sein, als die Dissoziation chemisch zugeordneten Ammoniaks. Die Tensionskurven EPHRAIMS für die Hexamine des Bromids und Jodids, mögen sie nun mehr oder weniger genau dieser Bodenkörperkonzentration gleichen, zeigen nur geringfügige Unterschiede. Für das Bromid berechnete sich Q zu 8,0 Cal., für das Jodid zu 8,15, während die vergleichbaren Ammine mit nicht zeolithischem Ammoniak bekanntlich große und ganz charakteristische Unterschiede aufweisen.

Tabelle 3.

t°	p mm	Bemerkung	Q
MgCl ₂ . Gesättigte Mischkristalle.			
98°	117 ¹⁾	aus der Isothermen	13,3
MgBr ₂ . Gesättigte Mischkristalle.			
98°	8	aus der Isothermen	15,3
107,5°	22	bei 5,6 Mol NH ₃	14,95
153°	137	bei 2,5–5,5 Mol NH ₃	15,2
188°	524	aus der Isothermen	15,2
			15,2 Mittel
MgJ ₂ . Gesättigte Mischkristalle.			
215°	150	aus der Isothermen	17,3
230°	258	aus der Isothermen	17,2

¹⁾ Tensionswert nahe dem Diammin, also im Gebiete möglichst fortgeschrittener Sättigung. Zum Vergleiche mit ISAMBERTS Messungen mußte ein Wert möglichst nahe dem Hexamin gewählt werden (vgl. S. 123 oben in dieser Abhandlung).

Für Vergleichszwecke sind in Tabelle 3 die Tensionen der gesättigten Mischkristalle zusammengestellt. Als a -Wert ist $-0,002$ gewählt (vgl. S. 129 dieser Abhandlung).

III. Die niederen Ammoniakate.

Da Diamminmagnesiumjodid unterhalb seines Schmelzpunktes eine nur sehr kleine Ammoniak-tension besitzt, mußte zu deren Messung ein besonderes Gerät gewählt werden. Statt des früher¹⁾ benützten Ölmanometers bedienten wir uns, wie in der hier vorangehenden Arbeit, des REDENSchen Spiralmanometers.²⁾ Das Substanzgefäß mit Hahn und Mantelschliff wurde unmittelbar an den Konus des Reden-Manometers geschaltet; aus einem seitlichen Dreiwegstück wurde abgesaugt. Es mußte der Gefahr begegnet werden, bei den sehr kleinen Drucken durch Undichtigkeiten des Gerätes, vor allem aber durch das Auftreten nicht zu dem zu messenden Stoffe gehörender, fremder, z. B. von Wasserspuren herrührender Tension getäuscht zu werden. Die benutzte GAEDE-Ölpumpe gab ein Vakuum von nur 0,043 mm; das genügte aber, da die zu messenden Drucke höher liegen. Zunächst stieg bei geschlossenem Hahn des Substanzgefäßes p auf 0,13 mm; es war also noch Fremdtension vorhanden. Nun wurde die Substanz mit siedendem Naphtalin angeheizt ($t = 215^{\circ}$) und vier Mal abwechselnd der Druck eingestellt und abgepumpt; p betrug zuerst über 1 mm, wurde aber bei der dritten und vierten Einstellung konstant bei 0,66 mm und blieb so $2\frac{1}{2}$ Stunden. Bei geschlossenem Hahn des Substanzgefäßes veränderte sich in 4 Stunden der Druck ebenfalls nicht. Bei abgestellter Heizung und geöffnetem Hahn des Substanzgefäßes ging p in einer Stunde auf 0,0054 mm zurück. Hiermit ist die Abwesenheit von Fremdtension, die Dichtigkeit des Gerätes und die vollkommene Umkehrbarkeit der Reaktion erwiesen. Man baute nun das Diammin weiter ab. Bei einer Einwage von 0,7 g konnten bei 215° und offenem Hahne des Substanzgefäßes in einer Minute etwa 0,008 Mol NH_3 durch Absaugen entfernt werden. Die Bestimmung der Bodenkörperkonzentration mußte natürlich durch Wägung erfolgen. Bei jeder Abbauprobe stellte sich wieder derselbe Druck her. Nach fast vollendetem Abbaue ging er auf den Druck, den die Pumpe lieferte,

¹⁾ Z. anorg. Chem. 89 (1914), 99.

²⁾ U. VON REDEN, Z. f. Instrumentenkunde 1909, Heft 3, 48. Zu beziehen von Carl Kramer, Freiburg i. B., Friedrichstr. 15.

zurück. Die gemessenen Drucke sind somit zweifellos Eigendrucke der Substanz. Spuren von Ammoniumjodid (?), die gleich anfangs als Sublimathauch aufgetreten waren, sind ohne Belang.

Im übrigen boten die Messungen der niederen Ammoniakate keine Besonderheiten; sie waren, abgesehen vom Diamminmagnesiumchlorid, das ISAMBERT schon untersucht hatte, bisher unbekannt.

Außer dem Diammin besteht beim Magnesiumchlorid und -Bromid noch ein Monammin; Magnesiumjodid bildet nur ein Diammin.

Tabelle 4.

Isothermen.

MgCl ₂ /NH ₃ bei 229°			MgCl ₂ /NH ₃ bei 276,5°	
Mole NH ₃	p mm	Versuchsreihe	Mole NH ₃	p mm
1,85	156,5	a	0,78	40,0
1,63	156	b	0,73	40,0
1,03	136	a	0,62	40,2
0,98	37	b	0,39	42
0,95	14	b		
0,94	6	b		

MgBr ₂ /NH ₃ bei 300°		MgJ ₂ /NH ₃ bei 215°	
Mole NH ₃	p mm	Mole NH ₃	p mm
1,51	147	1,65	0,66
1,32	148	0,96	0,67
1,13	148,5	0,43	0,66
0,94	148	0,18	0,65
0,85	78	0,12	0,069
0,80	37		
0,41	37		

Über die Tensionswerte unterrichtet Tabelle 5. Die Zusammenstellung enthält Tabelle 6, in der die für die Zeichnung der Valenzisobaren nötigen Vergleichstemperaturen für den Vergleichsdruck $p = 100$ mm enthalten sind. Zur Auswertung der Messungen ist $a = -0,0020$ gesetzt. Die aus den hier beobachteten Daten berechneten a -Werte ermöglichen keine sichere Auswahl, bewegen sich aber um die genannte Zahl. Es schien daher ratsam, diesen aus der Chemie der Eisengruppe bekannten Mittelwert zugrunde zu legen. Zur Ergänzung der Tensionskurven zwecks Festlegung der Vergleichsdissoziationstemperaturen innerhalb einiger Grade genügt

dies. Zur sicheren Ermittlung sonst nicht thermochemisch gestützter Q -Werte reicht es nicht aus. Diese Q -Werte sind daher in Tabelle 6 geklammert, weil sie möglicherweise bis zu 1 Cal. falsch sind.

Tabelle 5.
Tensionswerte.
 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

t°	p mm	Bemerkung	Q
181,5°	18	bei 1,47 Mol NH_3	18,0
215°	81	bei 1,2—1,35 Mol NH_3	17,9
229°	156	aus der Isothermen	17,7
			17,9 Mittel
$\text{MgCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$.			
229°	6	aus der Isothermen	21,0
276,5°	41	aus der Isothermen	20,8
299°	94	bei 0,7—0,9 Mol NH_3	20,6
			20,8
$\text{MgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.			
215°	8	bei 1,1 Mol NH_3	20,1
230,5°	13,4	bei etwa 1,7 Mol NH_3	20,2
277,5°	81	bei etwa 1,7 Mol NH_3	20,1
300°	148	aus der Isothermen	20,1
$\text{MgBr}_2 \cdot 1\text{NH}_3$.			
230°	3,1	bei 0,4 Mol NH_3	21,6
277°	17,4	bei 0,7 Mol NH_3	21,7
300°	37	aus der Isothermen	21,7
$\text{MgJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.			
215°	0,66 ¹⁾	aus der Isothermen	22,5
230°	1,00 ¹⁾	aus der Isothermen	22,8
(Tabelle 1e)

Fig. 3.

¹⁾ Mit Reden-Manometer gemessen.

Tabelle 6.
(Temperaturen in absoluter Zählung.)

	Gesättigte Mischkristalle	2NH ₃	1NH ₃
MgCl ₂	367°; 13,3 Cal.	495°; (17,9 Cal.)	573°; (20,8 Cal.)
MgBr ₂	420°; (15,2 Cal.)	559°; (20,1 Cal.)	606°; (21,7 Cal.)
MgJ ₂	475°; (17,2 Cal.)	636°; (22,7 Cal.)	—

Die Valenzisobaren (Fig. 3), in die statt der Hexamminwerte die der gesättigten Mischkristalle eingetragen sind, gleichen denen, der bisher untersuchten zweiwertigen Metalle der Eisengruppe durchaus.

Clausthal i. H., *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juli 1921.