Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XVI.¹⁾

Über die Ammoniakate der Calciumhalogenide.

Von GUSTAV F. HÜTTIG.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Anregung zu diesen Untersuchungen über die Ammoniakate der Calciumhalogenide, sowie auch zu den in nächster Zeit zum Abschluß gelangenden Untersuchungen über die Ammoniakate der Strontium- und Bariumhalogenide gab WILHELM BILTZ. Die Arbeit wurde im Sommer 1914 begonnen, konnte aber bei der Ungunst der Zeiten erst jetzt zu Ende geführt werden. An der Ausführung einiger ergänzender Versuchsreihen war Herr cand. ing. W. MARTIN beteiligt.

In der Literatur ist das Calciumchloridoktammin mehrfach beschrieben, so von FARADAY²⁾, H. ROSE³⁾, A. LAMY⁴⁾, F. ISAMBERT⁵⁾, WEINHOLD⁶⁾, C. MATIGNON⁷⁾, J. BONNEFOI⁸⁾, J. BROWN⁹⁾, PETERS¹⁰⁾, DE FORCRAND¹¹⁾ und EPHRAÏM¹²⁾; ein Tetrammin ist beschrieben von J. BONNEFOI⁸⁾, C. MATIGNON⁷⁾, DE FORCRAND¹¹⁾ und F. ISAMBERT⁵⁾; ein Diammin ist beschrieben von F. ISAMBERT⁵⁾, C. MATIGNON⁷⁾, PETERS¹⁰⁾ und DE FORCRAND¹¹⁾. Von diesen Autoren haben die

¹⁾ Abhandlung XV, vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 1.

²⁾ FARADAY, *Ann. d. Phys. Pogg.* 1 (1820), 20.

³⁾ H. ROSE, *Ann. d. Phys. Pogg.* 20 (1830), 154.

⁴⁾ A. LAMY, *Compt. rend.* 70, 394.

⁵⁾ F. ISAMBERT, *Compt. rend.* 66, 1260; *Liebigs Jahresber.* 1868, 182; *Compt. rend.* 86, 968; *Liebigs Jahresber.* 1878, 97.

⁶⁾ WEINHOLD, Programm der Gewerbeschule zu Chemnitz (Ostern 1873, S. 34).

⁷⁾ C. MATIGNON, *Compt. rend.* 128, 103; *C.* 1899, I, 467.

⁸⁾ J. BONNEFOI, *A. ch.* [7] 23 327; *C.* 1901, II, 396.

⁹⁾ J. BROWN, „Verfl. Ammoniak als Lösungsmittel“ S. 135 bei Springer, Berlin 1905.

¹⁰⁾ PETERS, *Z. anorg. Chem.* 77, 137—190.

¹¹⁾ DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [7] 28 (1903), 545.

¹²⁾ EPHRAÏM, *Z. physik. Chem.* 81, 521.

wenigsten Gleichgewichtsmessungen vorgenommen und keiner hat sie auf dem Wege eines systematischen Abbaues verfolgt; die Angaben über die Calciumchloridammoniakate sind daher unvollständig, die Existenz eines Calciumchloridmonammins ist hierbei entgangen.

Bei dem Calciumbromid ist nur das Calciumbromidhexammin von C. RAMMELSBERG¹⁾ beschrieben, Gleichgewichtsmessungen sind nicht vorgenommen worden. Von den Calciumjodidammoniakaten ist das Hexammin von ISAMBERT²⁾, JARRY und BONNEFOI beschrieben.

Unsere Versuchsmethoden waren dieselben wie früher; die Bestimmung des Ammoniakgehaltes des Bodenkörpers erfolgte teils „gravimetrisch“, teils „volumetrisch“ in der von mir beschriebenen Anordnung.³⁾

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurden die reinen, wasserfreien Salze benutzt.

Calciumchlorid. Erstes Verfahren.⁴⁾ Calciumchlorid, „KAHLBAUM, zur Analyse“ wurde fein zerpulvert und mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumchlorid vermischt, dann zwei Stunden auf dem Wasserbade und weitere zwei Stunden auf dem Sandbade erhitzt und hierauf qualitativ auf völlige Abwesenheit von Ammoniumchlorid geprüft. Drei verschiedene Präparate wurden analysiert:

1. 0,4738 g gaben 1,2196 g AgCl; 63,65% Cl.
2. 0,1804 g gaben 0,4678 g AgCl; 64,15% Cl.
3. 0,6253 g gaben 1,6163 g AgCl; 63,94% Cl.

Ber. 63,90%.

Zweites Verfahren. Wir gingen von demselben Präparat aus wie bei dem ersten Verfahren; dieses wurde zuerst auf dem Sandbad, dann über freier Flamme erhitzt und schließlich im Schiffchen während zweier Stunden im trockenen Salzsäurestrom geglüht; schließlich wurde es im Hochvakuum bei Zimmertemperatur von dem allenfalls adsorbierten Salzsäuregas befreit.

0,3098 g gaben 0,8026 g AgCl; 64,04% Cl.

Berechnet: 63,88% Cl.

¹⁾ C. RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.* **55**, 239.

²⁾ ISAMBERT, *Compt. rend.* **66**, 1260.

³⁾ G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **114** (1920), 161.

⁴⁾ Dieses Prinzip siehe bei TH. W. RICHARDS und O. HÖNIGSCHMIDT, *Monatshefte f. Chem.* **32**, 41–52; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 28–35; C. 1911, I, 536.

Calciumbromid. Die Analyse eines im Jahre 1914 von KAHLBAUM bezogenen „Calciumbromids, wasserfrei“ ergab 98,56% CaBr_2 , die Analyse eines im Jahre 1922 bezogenen Präparates ergab 99,4% CaBr_2 . Diese beiden Präparate wurden als Ausgangsmaterialien benutzt, wobei bei dem ersteren Präparat bei Berechnung der Anzahl angelagerter Mole NH_3 eine entsprechende Korrektur angebracht wurde. 0,6796 g verloren während 16 Stunden im Hochvakuum bei 278° nur 0,4 mg, die Substanz war also völlig wasserfrei.

Calciumjodid. „Calciumjodid, entwässert“ von KAHLBAUM mit etwa 90% CaJ_2 wurde nach dem Prinzip von BAXTER¹⁾ entwässert. Der Boden eines Porzellanschiffchens wurde mit Ammoniumjodid bedeckt, darauf ein inniges Gemisch von gleichen Gewichtsteilen Calciumjodid und Ammoniumjodid gebracht und dieses wieder mit einer Schichte reinen Ammoniumjodids bedeckt; das Schiffchen wurde in trockenem und durch Überleiten über eine glühende Kupferspirale von Sauerstoff befreitem Stickstoffstrom langsam erwärmt und die Temperatur zuletzt 10 Minuten lang bis zur Rotglut gesteigert, ohne daß jedoch das Präparat schmolz; man ließ dann im Stickstoffstrom erkalten. Das Präparat löste sich völlig klar in Wasser unter Zischen auf; die Lösung reagierte neutral. Drei verschiedene Präparate wurden analysiert:

1. 0,1774 g gaben 0,2815 g AgJ ; 85,76% J
 2. 0,2165 g gaben 0,3430 g AgJ ; 85,62% J
 3. 0,2863 g gaben 0,4533 g AgJ ; 85,59% J
- Berechnet: 86,36% J

Bei Berechnung der Anzahl angelagerter Mole NH_3 wurde wieder die entsprechende Korrektur angebracht.

Calciumchlorid-Ammoniakate.

Oktammincalciumchlorid. Vor Beginn der Ammoniakaddition an das Calciumchlorid wurde letzteres im Hochvakuum bei der Temperatur des siedenden α -Bromnaphthalins von allenfalls vorhandenen Feuchtigkeitsspuren befreit. Dann wirkte darauf 5 Stunden bei Zimmertemperatur und 53 Stunden bei 0° reines trockenes Ammoniakgas ein; der Druck des Ammoniaks betrug ungefähr eine Atmosphäre. Die letzten 17 Stunden nahm die Substanz bei 0° kein Ammoniak mehr auf. Während der Addition schwillt die Substanz auf das 4,34fache ihres ursprünglichen Volumens an, wie durch Orientierungsversuche in dem von mir für diese Zwecke

¹⁾ BAXTER, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 46.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 123

verwendeten Pyknometer¹⁾ festgestellt wurde; da dem bloßen Augenscheine nach die Volumvermehrung noch ganz erheblich größer ist, muß auf eine sehr poröse Lagerung des entstehenden Additionsproduktes geschlossen werden. 0,3792 g CaCl_2 addierten 0,4683 g NH_3 , entsprechend einem Molverhältnis $\text{CaCl}_2:8,03 \text{ NH}_3$.

Kürzere Einwirkungsauern bzw. tiefere Temperaturen führen nicht vollständig bis zum Oktammin. Über 1,0276 g CaCl_2 wurde während ungefähr 6 Stunden flüssiges Ammoniak kondensiert und dann das überschüssige Ammoniak bei Zimmertemperatur unter Einhaltung von etwa 1 Atmosphäre der Verdunstung überlassen. Die addierte NH_3 -Menge betrug 1,2417 g, entsprechend $\text{CaCl}_2:7,88 \text{ NH}_3$.

Versuche, die bei einer Temperatur von -79° angestellt wurden, ergaben, daß sich bei einem Ammoniakgehalt des Bodenkörpers wenig über 8 Mole die Drucke des flüssigen Ammoniaks einstellen; demnach ist das Oktammincalciumchlorid das höchste stabile Ammoniakat.

Isotherme zwischen $\text{CaCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{ NH}_3$ bei 0° . Die Ergebnisse zweier verschiedener Versuchsreihen (durch * unterschieden) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Einstellungen sind stets „von unten“; nur die Einstellung bei der Konzentration 3,89 Mole NH_3 ist „von unten“ und „von oben“, diese Einstellungswerte weichen $\pm 2 \text{ mm}$ voneinander ab; die Einstellungsdauern betrugen 12–24 Stunden; auf die Konstanz der Einstellung wurde bis zu 50 Stunden geprüft.

Tabelle 1.

Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
7,30	112	*3,79	65
7,05	113	3,78	61,5
6,84	111	3,54	61
6,20	111	*3,35	61
5,77	111	*2,88	55,5
*4,76	114	2,21	49
4,12	110	2,03	2,5
3,89	65		

Ein Versuch, die „im Abbau“ erhaltenen Systeme auch „durch Aufbau“ zu verwirklichen, erfolgte so, daß ungefähr 4 Mole NH_3 von Atmosphärendruck mit dem reinen CaCl_2 in Berührung gebracht und während einiger Stunden bei 40° erwärmt wurden; dann wurde auf 0° abgekühlt und der Abbau begonnen (siehe Tabelle 2).

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 260.

Tabelle 2.

Mole NH_3	p mm
3,49	106
2,62	107,5
2,19	104,5

Es hat sich also unter diesen Bedingungen kein Tetrammin, sondern Oktammin (neben Diammin) gebildet. Erst nachdem der Aufbau vollständig zu reinem Oktammin ausgeführt und dann der Abbau vorgenommen wurde, wurden die in Tabelle 1 mit * bezeichneten Werte erhalten.

Isotherme zwischen $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei $18,0^\circ$. Die Ergebnisse dieses Abbaues sind in Tabelle 3 zusammengefaßt; die Einstellung erfolgte stets „von unten“, die Art der Einstellung zeigte namentlich zwischen 3,5 und 2,5 Molen NH_3 die von W. Biltz an anderen Systemen beobachtete „Unterschreitungserscheinung“, über die demnächst Näheres berichtet wird. Die Messung des im Präparat verbliebenen Ammoniakgehaltes erfolgte volumetrisch und wurde nur an zwei Stellen durch Wägung kontrolliert (3,70 statt 3,71 Mole NH_3 und 2,03 statt 2,07 Mole NH_3 im Endpunkt).

Tabelle 3.

Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
(6,82	393)	3,90	214
6,48	351	3,71	204
6,13	359	3,52	203
5,79	356	3,15	199
5,44	357	2,97	199
5,10	345	2,78	199
4,76	349	2,60	199
4,42	346	2,41	198
4,11	327	2,07	160

Isotherme zwischen $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ und CaCl_2 bei $153,5^\circ$.

Tabelle 4.

Mole NH_3	p mm
1,79	447
0,85	105
0,83	67
0,73	68
0,15	64

Faßt man die in den Tabellen 1—4 mitgeteilten Werte in ein Diagramm zusammen, so ergibt sich folgendes Bild.

Fig. 1.

Damit ist die Existenz eines $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ im stabilen Zustand bewiesen. Alle anderen CaCl_2 -Ammoniakate sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig.

Tabelle 5.
($\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm}$	Mole NH_3 im Bodenkörper	$Q^1)$	p interpoliert nach		
				ISAMBERT	BONNEFOI	EPHRAIM
0,0	112	Mittelwert der Isotherme	9,8	—	141	93
14,0	295	4,8	9,8	—	277	272
17,0	348	4,8	9,8	—	330	325
18,0	356	Mittelwert der Isotherme	9,8	—	346	344
20,0	421	4,75	9,8	—	381	381
28,0	700	4,8	9,8	—	610	620
32	—	—	9,8 ²⁾	760	761	765

¹⁾ Alle Wärmetönungen (Q) sind in dieser Arbeit nach der exakten NERNSTschen Gleichung (das diesbezügliche Nomogramm vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* 109 (1919), 115) gerechnet, wobei bei den Oktamminen, Hexamminen und Tetramminen $\alpha = -0,002$, bei den Diamminen und Monamminen $\alpha = -0,001$ gesetzt wurde; dabei ergab sich meist völlige Identität bei den einzelnen errechneten Q -Werten und auch Übereinstimmung der errechneten Q -Werte mit den von ISAMBERT experimentell bestimmten.

²⁾ Von ISAMBERT direkt kalorimetrisch bestimmt 9,990 Cal.

Tabelle 6.
($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Mole NH_3 im Bodenkörper	Q	p interpoliert nach	
				ISAMBERT	BONNEFOI
0,0	65	Mittelwert der Isotherme	10,1		
14,0	157	3,4	10,1		174
18,0	199	Mittelwert der Isotherme	10,1		222
33,0 42	497		10,1 ¹⁾	760	487

Tabelle 7.
($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Mole NH_3 im Bodenkörper	Q	Interpoliert nach ISAMBERT
108,6	38,2	1,4	15,2	
136,6	175		15,2	
153,5	447	Mittelwert der Isotherme	15,0	
180			2)	760

Tabelle 8.
($\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Mole NH_3 im Bodenkörper	Q
108,7	3,1	0,9	
153,5	67	Mittelwert der Isotherme	17,0
214,7	828		

Tensionswerte. Diese sind für die Verbindungen $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{CaCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ in den vorhergehenden Tabellen 5—8 zusammengestellt.

Calciumbromid-Ammoniakate.

Oktammincalciumbromid. 0,6796 g Calciumbromid wurden während 24 Stunden mit Ammoniakgas bei Zimmertemperatur gesättigt, wobei die Substanz die letzten 4 Stunden kein Ammoniak mehr verschluckte. Es wurden hierbei 0,4611 g Ammoniak entsprechend 7,98 Molen addiert; es entsteht demnach bei Zimmer-

¹⁾ Von ISAMBERT direkt kalorimetrisch bestimmt 10,290 Cal.

²⁾ Von ISAMBERT direkt kalorimetrisch bestimmt 14,030 Cal.

temperatur und Atmosphärendruck das Oktammin. Dieselben Versuche wie beim Calciumchlorid ergaben die Nichtexistenz von höheren stabilen Ammoniakaten als das Oktammin.

Der isotherme Abbau erfolgte zwischen $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ bei 0° (siehe Tabelle 9), zwischen $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ bei $76,9^\circ$ (siehe Tabelle 10) und zwischen $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und CaBr_2 bei $136,9^\circ$ (siehe Tabelle 11) und bei $215,1^\circ$ (siehe Tabelle 12).

Tabelle 9. (0°)		Tabelle 10. ($76,9^\circ$)		Tabelle 11. ($136,9^\circ$)		Tabelle 12. ($215,1^\circ$)	
Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
7,91	109	5,01	418	1,76	108	1,42	450
7,82	118	4,31	420	1,61	31	1,05	304
6,44	116	3,57	420	1,60	13	0,87	115
5,84	5,1	2,51	412	1,58	11	0,71	115
		2,00	120	1,47	9	0,19	112
		2,00	4,2	1,36	9		

Die Einstellungen waren stets von unten; die Einstellungsdauern waren bei der 0° -Isotherme 17—65 Stunden, bei der $76,9^\circ$ - und der $136,9^\circ$ -Isotherme 2—24 Stunden und bei der $215,1^\circ$ -Isotherme ungefähr 1 Stunde.

Die in Tabelle 9—12 aufgenommenen Ergebnisse, in ein Diagramm zusammengefaßt, ergeben folgendes.

Fig. 2.

Damit ist die Existenz eines stabilen $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{CaBr}_2 \cdot 1\text{NH}_3$ bewiesen. Andere

CaBr_2 -Ammoniakate sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig.

Die Tensionswerte sind in den nachfolgenden Tabellen 13 bis 16 zusammengestellt.

Tabelle 13.
($\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm}$	Q
0	116	9,8
23	483	9,8

Tabelle 14.
($\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm}$	Q
0	5,1	
63,4	224	11,7
77,0	417	11,7
78,2	447	11,7

Tabelle 15.
($\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm}$	Q
137	10	
153	34,5	17,0
215	450	17,3

Tabelle 16.
(CaBr_2NH_3)

$t^\circ \text{ C}$	$p \text{ mm}$	Q
215	115	18,6
230	194	18,7

Bei der für das Diammin angegebenen Tensionskurve ist es nicht ausgeschlossen, daß dieselbe nicht dem Diammin selbst, sondern Mischkristallen zwischen diesem und dem Monammin zukommt.

Calciumjodid-Ammoniakate.

Hexammincalciumjodid. Auf 0,6153 g CaJ_2 wirkte während 21 Stunden Ammoniakgas von Zimmertemperatur und 700 mm ein. Die Absorption war nach 9 Stunden beendet, der Gewichtszuwachs betrug 0,2182 g NH_3 , entsprechend einer Zusammensetzung $\text{CaJ}_2 \cdot 6,08\text{NH}_3$. Bei einem zweiten Versuch wirkte auf 0,6447 g CaJ_2 Ammoniak über 3 Stunden abwechselnd bei Zimmertemperatur und -79° ein; die zuletzt bei Zimmertemperatur erfolgte Sättigung zeigte einen Gewichtszuwachs von 0,2302 g, entsprechend der Verbindung $\text{CaJ}_2 \cdot 6,10\text{NH}_3$. Bei Zimmertemperatur und NH_3 von Atmosphärendruck entsteht demnach das Hexammin.

Prüfung auf höhere Ammoniakate, Isothermen bei -79° , -40° und -20° . Erste Versuchsreihe. Es wurden 8,9 Mole NH_3 bei -79° über der Substanz verflüssigt, wobei sich der Druck des flüssigen NH_3 einstellte. Der Abbau bei -79° ergab folgende Werte:

Tabelle 17.

(- 79°)

Mole NH ₃	p mm
8,9	39 ¹⁾
7,5	1,3
6,8	etwa 1

Die zweite Versuchsreihe wurde so angeordnet, daß über dem Präparat eine große, zunächst ungemessene Menge flüssigen Ammoniaks 4 Stunden bei -79° belassen und dann der Abbau volumetrisch ausgeführt wurde. Die bei -40° erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 18, die bei -20° erhaltenen in Tabelle 19 zusammengestellt.

Tabelle 18.

(- 40°)

Mole NH ₃	p mm
12,49	429
9,66	374
8,04	218
7,80	32
7,57	29
7,33	30
7,25	29
7,16	29
7,08	29

Tabelle 19.

(- 20°)

Mole NH ₃	p mm
6,53	208
6,09	166
5,96	47
5,91	21
5,88	8
Dauer der Einstellung etwa 2 Stunden	

Aus diesen beiden Versuchsreihen ist zu ersehen, daß es außer dem bei Zimmertemperatur entstehenden stabilen Hexammin bei tieferen Temperaturen bzw. höheren Drucken auch noch ein stabiles Oktammin gibt; noch höhere stabile Ammoniakate gibt es nicht.

Tabelle 20.

(0°)

Mole NH ₃	p mm
6,20	536
6,08	770
5,81	23

Tabelle 21.

(+ 107,5°)

Mole NH ₃	p mm
5,76	88
4,72	85
2,06	63
2,01	12
2,01	0,6

Tabelle 22.

(+ 136,5°)

Mole NH ₃	p mm
5,03	291
4,25	291
3,50	283
2,74	283
2,08	246,5
2,03	20,5
1,98	20,0

Tabelle 23.

(+ 215,3°)

Mole NH ₃	p mm
2,12	76
1,88	79
1,18	76
0,80	46
0,68	45
0,30	45

¹⁾ Druck des flüssigen NH₃.

Isothermen zwischen $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und CaJ_2 . Die Ergebnisse der Isotherme bei 0° sind in Tabelle 20, die bei $107,5^\circ$ in Tabelle 21, die bei $136,5^\circ$ in Tabelle 22 und die bei $215,3^\circ$ in Tabelle 23 vereinigt.

Einstellungsdauer meist weniger als eine Stunde. Die wichtigsten Ergebnisse der Tabellen 17—23 in ein Diagramm zusammengefaßt, geben folgendes:

Fig. 3.

Daraus geht die Existenz eines stabilen $\text{CaJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und CaJ_2NH_3 hervor. Andere stabile CaJ_2 -Ammoniakate sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig.

Tabelle 24.
 $\text{CaJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$

$t^\circ \text{ C}$	p mm	Q
-78,3	1,3	
-40	29	9,0
-21	350	8,4
-12	677	8,4

Tabelle 25.
 $\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$

$t^\circ \text{ C}$	p mm	Q	Interpoliert nach BONNEFOI
107	87	13,9	
136,3	291	13,9	
136,6	304	14,0	
136,7	305	14,0	
54			612

Tabelle 26.
 $\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

$t^\circ \text{ C}$	p mm	Q
154	2,7	
215	78	19,0
230	129	19,1

Tabelle 27.
 CaJ_2NH_3

$t^\circ \text{ C}$	p mm	Q
215	46	19,4
230	76	19,7

Die Tensionswerte sind in den vorstehenden Tabellen 24—27 zusammengestellt.

In der Tabelle 24 sind die drei ersten Wertpaare übereinstimmend bei der NH_3 -Konzentration von 7,5 Molen aufgenommen, der letzte Wert jedoch bei 6,6 Molen; er könnte also schon in der hier sehr ausgeprägten Neigung gegen den Abfall bei 6 liegen.

Um einen Vergleich der Affinität der einzelnen Stoffe zu erhalten, sind in der nachfolgenden Tabelle 28 die Zersetzungstemperaturen ($=t$) der einzelnen Verbindungen bei einem Druck von $p = 100$ mm zusammengestellt:

Tabelle 28.

Stoff	t	Stoff	t
$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	— 2	$\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	+ 176
$\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$	+ 7	$\text{CaBr}_2 \cdot 1\text{NH}_3$	+ 213
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	+ 126	$\text{CaJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	— 39
$\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$	+ 172	$\text{CaJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	+ 112
$\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	— 2	$\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	+ 226
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	+ 50	$\text{CaJ}_2 \cdot 1\text{NH}_3$	+ 236

Von den untersuchten 12 Stoffen sind die 7 Verbindungen $\text{CaCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$, $\text{CaBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{CaBr}_2 \cdot 1\text{NH}_3$, $\text{CaJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{CaJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und $\text{CaJ}_2 \cdot 1\text{NH}_3$ hier zum ersten Male beschrieben. Außer diesen 12 Stoffen existieren keine anderen stabilen Verbindungen der untersuchten Salze im Gleichgewicht mit gasförmigem Ammoniak innerhalb der untersuchten Druck- und Temperaturgebiete.

Clausthal im Harz, Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. April 1922.