Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre IX. Über Ammoniakverbindungen der Halogenide des zweiwertigen Mangans und Eisens.

VON WILHELM BILTZ UND GUSTAV F. HÜTTIG.

Mit 6 Figuren im Text.

Über die im Gleichgewichte mit gasförmigem Ammoniak auftretenden Verbindungen des zweiwertigen Kobalts und Nickels ist von W. BILTZ und seinen Mitarbeitern 1913 und 1914¹⁾ berichtet worden. Die vorliegende Arbeit ist im engsten Anschlusse daran entstanden; sie bietet weder methodisch noch hinsichtlich der Verbindungstypen wesentlich Neues. Das war auch nicht zu erwarten. Wohl aber war es notwendig, das Zahlenmaterial aus jenen ersten Arbeiten durch die vollständige Untersuchung der einschlägigen Verbindungen der Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickelgruppe zu ergänzen, wenn man es im Sinne der systematischen Verwandtschaftslehre²⁾ auswerten wollte.

Ältere Arbeiten, die nicht systematisch auf die Aufsuchung von Gleichgewichten abzielten, vermochten auf unserem Gebiete nur Zufallstreffer zu bringen, wobei es an allerhand „Blindgängern“ nicht fehlte. Von neueren Autoren hat EPHRAIM in den Kreis seiner sehr zahlreichen physikalisch-chemischen Orientierungsversuche auch das Mangan und Eisen bezogen und über die Hexammine für unsere Zwecke nützliches Material beigebracht. Folgende Stoffe sind bisher beschrieben worden:

MnCl₂ nimmt nach PETERS³⁾ bei -20° 5.89 Mole NH₃ auf und behält von diesen im Vakuum bei Zimmertemperatur 2.51 Mole. Das Präparat addiert wieder 3.79 Mole, regeneriert also das ursprüngliche Hexammin. Die Tension des Hexamins maß EPHRAIM.⁴⁾ Derselbe Autor⁵⁾ bereitete aus Methylamin und entwässertem Manganchlorid ein Präparat mit 5.6 Molen NH₂ · CH₃. Von MnBr₂ ist durch EPHRAIM⁴⁾ das Hexammin und eine Verbindung mit 5.7 Molen

¹⁾ W. BILTZ, *Z. phys. Chem.* **82** (1913), 688; W. BILTZ und B. FETKENHEUER, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 163; **89** (1914), 97, 134.

²⁾ W. BILTZ, *Z. anorg. Chem.* **89** (1914), 141.

³⁾ W. PETERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 4833.

⁴⁾ F. EPHRAIM, *Z. phys. Chem.* **81** (1913), 518.

⁵⁾ F. EPHRAIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 3746.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 109.

Methylamin¹⁾ untersucht worden. MnJ_2 addiert nach PETERS²⁾ bei -20° 6.01 Mole NH_3 . Im Vakuum behielt es 5.13 Mole Ammoniak. Ein Pentammin³⁾ existiert indessen, wie im nachfolgenden gezeigt wird, nicht. Die Tensionskurve des Hexammins ist von EPHRAIM⁴⁾ gemessen worden.

$\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ ist mehrfach bereits in der älteren Literatur beschrieben.⁵⁾ Tensionsmessungen führten GIRARDET⁶⁾ und EPHRAIM⁴⁾ aus; die beiderseitigen Beobachtungen stimmen, besonders in mittleren Druck-Temperaturgebieten, leidlich überein. Eine nicht näher charakterisierte Verbindung der Zusammensetzung $\text{FeCl}_2 \cdot 6.3 \text{NH}_3$ erwähnt GIRARDET. Nach A. S. MILLER⁷⁾ verliert Hexammin im Vakuum 1 Mol NH_3 . Ein Pentammin existiert indessen, wie wir zeigen konnten, nicht; die Zusammensetzung ist ebenso wie bei dem schon erwähnten $\text{MnJ}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$ rein zufällig erreicht worden. Ebenso rein zufällig muß es erscheinen, wenn ein Bodenkörper von der Zusammensetzung $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ ⁷⁾ erhalten wurde. Daß aus Lösung eine Verbindung von Eisenchlorür mit 4 Molekülen Pyridin dargestellt werden konnte,⁸⁾ kann hier nicht herangezogen werden, wo es sich lediglich um Gleichgewichtsprodukte innerhalb einer Ammoniakatmosphäre handelt. Auffällig erschien, daß sich aus Eisenchlorür mit gasförmigem Methylamin nur eine Gleichgewichtsverbindung mit 5 Molekülen bilden sollte. EPHRAIM⁹⁾ fand, daß 1 Mol Eisenchlorür 4.69 Mole $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ addieren und schloß daraus auf das Bestehen einer Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$, deren Tensionszahlen er angibt. Die nähere Untersuchung dieses Falles ergab, daß EPHRAIM sich lediglich durch die Langsamkeit der Addition hatte täuschen lassen und daß auch hier eine Verbindung mit 6 Molekülen gebildet wird. Somit machen

¹⁾ F. EPHRAIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 3746.

²⁾ W. PETERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **42** (1909), 4883.

³⁾ Die Verbindung $\text{Mn}(\text{NH}_3)_5 \text{J}_2$ ist, freilich mit einem Fragezeichen versehen, in die Sammel-literatur, Lexikon der anorg. Verbindungen II, 116 übergegangen.

⁴⁾ F. EPHRAIM, *Z. phys. Chem.* **81** (1913), 518.

⁵⁾ Im Lexikon der anorg. Verb. II, 207 wird als fraglich auch eine Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ zitiert, ohne daß indessen an der angeführten Literaturstelle etwas darüber zu finden ist.

⁶⁾ GIRARDET, *Bull. Soc. chim.* (4) **7** (1910), 1028; *Chem. Zentralbl.* 1911, I, 291.

⁷⁾ A. S. MILLER, *Amer. chem. Journ.* **17** (1894), 570; *Chem. Zentrbl.* 1895, II, 960.

⁸⁾ N. COSTACHESCU und G. SPACU, *Ann. scient. Univ. Jassy* **7**, 132; *Chem. Zentrbl.* 1912, I, 1972.

⁹⁾ F. EPHRAIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **46** (1913), 3749.

die Eisenhalogenverbindungen hier nicht, wie EPHRAIM vermutete, eine Ausnahme. Es war dies übrigens umso unwahrscheinlicher, als die Tensionsmessungen der „Pentaverbindungen“ sich denen der verwandten Hexaverbindungen durchaus anschließen, wie dies der Autor ausdrücklich anmerkt. $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ist von MILLER¹⁾ aus dem Hexammin im Wasserstoffstrom bei 100° erhalten worden. Tensionsmessungen brachte GIRARDET²⁾ bei, der das ganze Gebiet zwischen Hexammin und Eisenchlorür absuchte. Wir können die Existenz dieser Verbindungen bestätigen, müssen aber die Angaben GIRARDETS dahin ergänzen, daß auch ein Monammin besteht, von dem bisher nichts bekannt war.

Von Verbindungen aus Ammoniak und Eisenbromür war bisher nur ein Hexammin von EPHRAIM³⁾ erhalten und gemessen worden. Eisenjodür-Hexammin war von JACKSON und DERBY⁴⁾ dargestellt worden; seine Tension maß EPHRAIM.³⁾

Unsere Versuchsmethoden waren die gleichen wie früher.⁵⁾ Es wurde zunächst durch Isothermen festgelegt, welche Verbindungen überhaupt im Gleichgewicht mit gasförmigem Ammoniak zwischen dem reinen Salz und dem bei Zimmertemperatur und einer Atmosphäre stabilen, höchsten Ammoniakat bestehen. Ob bei extremen Drucken und niedrigen Temperaturen noch höhere Ammoniak-anlagerungsverbindungen möglich sind, wäre Gegenstand einer besonderen Untersuchung. Für MnJ_2 muß es als sicher gelten, daß sich zwischen $\text{MnJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und flüssigem Ammoniak von -80° kein höheres festes Ammoniakat einschiebt. Die Apparatur war die gleiche, wie früher. Die Anwendung von Siedeflüssigkeiten zum Konstanthalten der Temperaturen bewährte sich bestens. Als Heizquelle benutzten wir kleine mit Chromindraht bewickelte elektrische Öfen, teils der Bequemlichkeit und Sicherheit halber, teils, weil es kein Gas gab. In den meisten Fällen wurden zur Festlegung der Isothermen mehrere Versuchsreihen angesetzt; in den Tabellen kennzeichnen sich die jeweils zu einer Reihe gehörenden Werte an der Gleichheit der Einwagen an ammoniakfreiem Salz. Die weiteren,

¹⁾ A. S. MILLER, *Amer. Chem. Journ.* 17 (1894), 570; *Chem. Zentralbl.* 1895, II, 960.

²⁾ GIRARDET, *Bull. Soc. chim.* (4) 7 (1910), 1028; *Chem. Zentralbl.* 1911 I, 291.

³⁾ EPHRAIM, *Zeitschr. phys. Chem.* 81 (1913), 520.

⁴⁾ C. JACKSON und J. H. DERBY, *Amer. Chem. Journ.* 24 (1899) 15; *Chem. Zentralbl.* 1900, II, 559.

⁵⁾ W. BILTZ und B. FETKENHEUER, *Zeitschr. anorg. Chem.* 83 (1913), 164; 89 (1914) 98. B. FETKENHEUER, *Dissert. Univ. Berlin* 1914.

zur Charakterisierung der Tensionskurven aufgenommenen Druckwerte jeder Verbindung wurden in derselben Apparatur unter Wechsel der Heizflüssigkeiten bestimmt. Die Dauer der Konstanz jeder Ablesung richtete sich nach der Dauer der Einstellung. Bei niedrigen Temperaturen und dann, wenn der Bodenkörper aus Mischkristallen bestand, war die Einstellung sehr träge und es wurde 12 und mehr Stunden gewartet, ehe man sich mit der Konstanz eines Wertes zufrieden gab. Bei glatter Einstellung genügte natürlich kürzere Konstanz. In der weitaus größten Zahl der Fälle ließ man die Einstellung sich von unten, also bei wachsendem Druck vollziehen, weil die Einstellung von oben noch viel langsamer verläuft. Kontrollen der Umkehrbarkeit der Vorgänge wurden indes hinreichend eingeschaltet. Die Gehaltsbestimmung erfolgte, wie früher, durch Wägung des Bodenkörpers. Dabei fiel auf, daß regelmäßig nach Verwendung relativ hoher Temperatur (α Bromnaphthalin 278°) das Leergewicht des Glaskörpers um einige Milligramme abnahm, vermutlich infolge Überhitzung des Schmiermittels im Schliffstück. Am Schlusse der Versuchsreihe wurde diese Korrektur festgestellt und nötigenfalls die Zusammensetzung des Bodenkörpers analytisch kontrolliert.

Besondere Sorgfalt mußte auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials gelegt werden. Unsere Vorgänger begnügten sich zur Herstellung der wasserfreien Salze meist mit der Entwässerung der Hydrate. Das ist, falls sie nicht unter ganz besonderen Vorsichtsmaßnahmen bei sehr niedrigen Temperaturen im Hochvakuum sehr langsam eingeleitet wird, keine brauchbare Methode und selbst die größte Sorgfalt versagt bei besonders leicht hydrolysierbaren Stoffen. Zur Orientierung über den Hexammindruck mag es genügen, mit einem aus Oxyd, Hydroxyd, basischen Salzen, Ammoniumhalogenid, Hexamin, niederen Amminen und Mischkristallen bestehenden Gemenge zu arbeiten; aber für eine leidlich zuverlässige Aufnahme des ganzen Zustandsdiagrammes ist es völlig unzureichend. Das nähere über die Ausgangsstoffe wird bei den einzelnen Salzen mitgeteilt werden. Die Darstellung der Hexamine aus den reinen Salzen erfolgte stets im Apparat selbst. Die Salze wurden dazu vor der Wägung und Ammoniakabsorption nochmals bei geeigneten Temperaturen zur Entfernung von Wasserresten nachgetrocknet, die beim Montieren des Apparats eingedrungen sein konnten. Da Ammoniak bei Zimmertemperatur vielfach nur sehr langsam absorbiert wird, kühlte man die Probe mit fester Kohlensäure und Alkohol oder einer anderen

Kältemischung ab, so daß also die erste Sättigung unter Umständen zwischen flüssigem Ammoniak und Salz erfolgte. Man ließ dann bei Zimmertemperatur das etwa überschüssige Ammoniak abdunsten, und sorgte so dafür, daß das Ausgangsmaterial schließlich ein Gleichgewichtsprodukt aus gasförmigem Ammoniak und Salz darstellte. Die Salze nahmen durch die Ammoniakaufnahme bis Hexammin ausserordentlich stark an Volumen zu, wie das alle früheren Beobachter ebenfalls angeben. Beim Abbau schwindet das Ammoniakat stark.

1. Manganchlorür-Ammoniakate.

Manganchlorür von KAHLBAUM wurde im Vakuum¹⁾ bei Zimmertemperatur, später bei 35° vorgetrocknet, im Chlorwasserstoffstrom bei 120—130° entwässert und endgültig im Vakuum über Ätznatron bei 140—150° für den Versuch vorbereitet. Das blaßrosa Pulver löste sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Zwei verschiedene Präparate wurden analysiert:

1. 0.5727 g gaben 1.3166 g AgCl; 56.6 % Cl
2. 0.2623 g gaben 0.5959 g AgCl; 56.1 % Cl
ber. 56.3 % Cl

Hexammin manganochlorid. Bei Zimmertemperatur sättigte sich Manganchlorür selbst innerhalb dreier Tage noch nicht völlig mit Ammoniak, weswegen zur Beschleunigung das oben geschilderte Verfahren mit fester Kohlensäure und Alkohol verwendet wurde, das in einigen Stunden zum Ziel führte.

1. 0.4352 g MnCl_2 addierten 0.3530 g NH_3 ; 44.8 %; 6.01 Mole NH_3
2. 0.4049 g MnCl_2 addierten 0.3265 g NH_3 ; 44.6 %; 5.96 Mole NH_3
3. 0.2813 g MnCl_2 addierten 0.2264 g NH_3 ; 44.6 %; 5.96 Mole NH_3
ber. für $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$: 44.8 %

Hexammin manganochlorid ist rein weiß. Ebenso die anderen Ammine. Eine Kontrolle des Abbaues durch makroskopische oder mikroskopische Betrachtung der Bodenkörper, wie sie sich in der Nickel-Kobaltreihe so nützlich erwiesen hatte, fiel somit hier und auch in den meisten folgenden Fällen weg.

a) Isotherme zwischen $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Der Abbau wurde mit Äthylalkohol als Heizflüssigkeit vorgenommen, wobei das hygroskopische Siedemittel entsprechend zu schützen war; alle Drucke wurden auf 76.5°, dem Siedepunkte bei 709 mm bezogen.²⁾

¹⁾ Bei allen Trocknungen bewährte sich der von HANS MEYER angegebene, von der Firma FRANZ MÜLLER, Bonn, gelieferte Exsikkator bestens.

²⁾ Vgl. *Zeitschr. anorg. Chem.* 89 (1914), 99.

Tabelle 1.

Nr.	g MnCl ₂	g NH ₃	Mole NH ₃	p mm korrr. ¹⁾
1	0.4049	0.3057	5.59	491
2	0.4049	0.2872	5.25	471
3	0.4049	0.2625	4.80	471
4	0.2813	0.0757	1.99	474
5	0.2813	0.0718	1.89	325
6	0.2813	0.0692	1.82	50.8
7	0.2813	0.0681	1.79	7.3

Fig. 1.

Sämtliche Versuche wurden im Abbau von unten eingestellt. Nur Nr. 5 im Aufbau d. h. es wurde einer bereits unter 1.89 Mole abgebauten Probe NH_3 aufs neue addiert und dann dieses Produkt der Einstellung im Tensimeter unterworfen, doch so, daß auch hier die Einstellung von unten erfolgte. Die Einstellung ging sehr träge von statten, teils wegen der relativ niedrigen Temperatur, teils wegen der Bildung der Mischkristalle. Die Druckkonstanz betrug bei den entscheidenden Versuchen mindestens 12 Stunden.

¹⁾ Vgl. *Zeitschr. anorg. Chem.* 89 (1914), 99; p in mm Hg.

Die Isotherme sinkt, wie die Tabelle und Fig. 1 zeigen, von der Zusammensetzung des Hexammins zunächst merklich und bleibt dann bis zum Diammin horizontal. Die Existenz des Diamminmanganochlorids ist damit erwiesen. Die Kurve bietet ein ähnliches Bild wie beim $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, d. h. der Abbau des Hexammins führt zu Mischkristallen von Hexammin und Diammin. Eine Verbindung mittlerer Zusammensetzung besteht nicht.

b) Isotherme zwischen $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ und MnCl_2 . Heizflüssigkeit Thymol vom Siedepunkte 229.9° (710 mm).

Tabelle 2.
 $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3$

Nr.	g MnCl_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm kor.	
1	0.2813	0.0648	1.71	405	
2	0.2813	0.0415	1.09	408	
3	0.2813	0.0332	0.85	322	
4	0.2813	0.0330	0.84	265	
5	0.2813	0.0298	0.78	30.2	
6	0.5172	0.0283	0.405	28.6	} Mittel 28.3
7	0.5172	0.0183	0.26	24.6	
8	0.4346	nahezu 0	0.0	30.1	

Einstellung von unten. Bei Versuch 6 von unten und oben, dieser Druck zeigte 18 St. Konstanz, dürfte besonders zuverlässig sein und deckt sich auch mit dem Mittelwert. Die Einstellung erfolgte durchweg schneller als bei den Versuchen der Tabelle 1 wegen des Fehlens von Mischkristallen und wegen der höheren Temperatur. Die Isotherme erweist die Existenz des Monamminmanganochlorids. Andere Ammine, als die genannten, bestehen innerhalb der beobachteten Temperatur- und Druckgebiete im Gleichgewicht mit Ammoniakgas nicht.

c) Tensionswerte von $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Neben den t, p -Werten sind unter Q die Dissoziationswärmen nach der Näherungsgleichung von NEERNST ausgerechnet. Über die Bedeutung dieser Werte und ihren Ersatz durch genauere findet sich in der nachfolgenden Abhandlung Näheres.

Tabelle 3.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1. Chloroform	59°	218 (170)	12.5
2. Methylalkohol	63°	258 (204)	12.6
3. Aethylalkohol	76.5°	495 (392)	12.7

Um die erniedrigende Wirkung der Mischkristallbildung auf die Drucke möglichst auszuschalten, sind die Werte 1 und 2 in Konzentrationen möglichst dicht am Hexammin ermittelt; 3 ist der aus der Isotherme extrapolierte Wert. Neben unseren p -Werten sind geklammert die Werte von EPHRAIM angegeben; sie liegen wesentlich tiefer.

d) Tensionswerte von $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Tabelle 4.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1. Anilin	181°	65	18.7
2. Nitrobenzol	206°	196	18.8
3. Thymol	230°	407	19.1

Wert 1 stellt das Mittel von drei Werten dar, die in einer Konzentration zwischen 1.4 und 1.8 Mol NH_3 aufgenommen wurden, Wert 3 das Mittel der beiden Isothermenwerte.

e) Tensionswerte von $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 5.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1. Naphthalin	215°	9.4	22.1
2. Thymol	230°	28	21.75
3. α -Bromnaphthalin . . .	278°	95	22.7

Wert 2 ist das Mittel aus vier guten Werten der Isothermen und zweifellos der zuverlässigste dieser Reihe.

2. Manganbromür-Ammoniakate.

Wasserhaltiges Manganbromür von KAHLBAUM wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur vorgetrocknet und des weiteren im Vakuum 17 Stunden bei weniger als 60°, zweieinhalb Tage bei 70°, 2 Stunden bei 95° und schließlich 2 Stunden bei 150° getrocknet. Das Präparat sah rosa aus, war jedoch tiefer gefärbt als das wasserfreie Chlorür.

0.2954 g gaben 0.5162 g AgBr; 74.4 % Br
ber. 74.4 % Br

Hexammin manganobromid. Nach demselben Verfahren, wie beim Chlorür, sättigte sich das wasserfreie Salz in 6 Stunden mit Ammoniak.

1. 0.3528 g MnBr_2 addierten 0.1679 g NH_3 ; 32.2 %; 6.01 Mole NH_3
2. 0.3937 g MnBr_2 addierten 0.1859 g NH_3 ; 32.1 %; 5.97 Mole NH_3
3. 0.6552 g MnBr_2 addierten 0.3095 g NH_3 ; 32.1 %; 5.98 Mole NH_3
ber. für $\text{MnBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$: 32.2 %

a) Isotherme zwischen $\text{MnBr}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ und $\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$.
Heizflüssigkeit Toluol vom Siedepunkte 107.3° (707 mm).

Tabelle 6.

Nr	g MnBr_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm kor.
1	0.6552	0.3009	5.80	305
2	0.3937	0.1802	5.78	290
3	0.3937	0.1710	5.49	289
4	0.6552	0.2638	5.09	292
5	0.7787	0.2702	4.88	293
6	0.6552	0.1289	2.49	284
7	0.7787	0.1267	2.06	267
8	0.6552	0.0990	1.91	228
9	0.6552	0.0990	1.91	3,1

Die Einstellung erfolgte stets von unten; die Konstanz ging bis zu 20 Stunden.

b) Isotherme zwischen $\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, $\text{MnBr}_2 \cdot \text{NH}_3$ und MnBr_2 . Heizflüssigkeit Thymol vom Siedepunkte 230.3° (715 mm).

Tabelle 7.

Nr.	g MnBr_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm kor.
1	0.6552	0.0833	1.61	98.3
2	0.6552	0.0717	1.38	98.0
3	0.6552	0.0596	1.15	96.5
4	0.5525	0.0418	0.96	99.5
5	0.6552	0.0488	0.94	97.7
6	0.6552	0.0262	0.50	22.4
7	0.5525	0.0119	0.27	22.2
8	0.5525	0.0041	0.094	23.2

Die Konstanz betrug 3–14 Stunden. Außer bei Versuch 7 und 8 wurden sämtliche Werte von unten her erreicht. Die Fig. 2 beweist uns die Existenz von Diamminmanganobromid und Monamminmanganobromid und zeigt zugleich an, daß diese neben Hexammin die einzigen Ammoniakate unseres Zustandsdia-

grammes sind. Mischkristallbildung zwischen Hexammin und Diammin ist auch hier wieder merkbar. Alle drei Ammoniakate sind rein weiß.

Fig. 2.

c) Tensionswerte von $\text{MnBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Tabelle 8.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q-Kal.	Bemerkung
Toluol	107°	305	14.26	Aus d. Isothermen extrapoliert Nach EPHRAIM interpoliert
—	107°	275	14.34	

Den weiteren Berechnungen wird der von uns beobachtete Wert zu Grunde gelegt.

d) Tensionswerte von $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Tabelle 9.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q-Kal.
1. Anilin	182°	13.7	20.2
2. Naphthälin	215°	56.4	20.4
3. Thymol	230°	98.0	20.5

Der Wert 1 wurde in einer Konzentration von 1.2 bis 1.3 Mol NH_3 aufgenommen; er blieb 12 Stunden konstant. Wert 3 ist das Mittel aus den Isothermenwerten.

e) Tensionswerte von $\text{MnBr}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 10.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q-Kal.
1. Naphthalin	215 ^o	12.3	21.8
2. Thymol	230 ^o	22.9	21.95
3. α -Bromnaphthalin. . . .	278 ^o	114	22.5

Die Werte 1 und 3 blieben 12 bzw. 20 Stunden konstant; die Konzentration lag bei 0.5 bis 0.7 Mol NH_3 . Wert 2 ist das Mittel aus den Isothermenwerten.

3. Manganjodür-Ammoniakate.

Reines Manganjodür scheint noch nicht dargestellt worden zu sein. PETERS¹⁾ und EPHRAIM²⁾ trockneten wasserhaltige Präparate; doch überzeugten wir uns, daß bei noch so sorgfältigem Vorgehen, wie das bei den vorhergehenden Salzen beschrieben ist, stets um etwa 5 % Jod zu arme Präparate entstehen. F. DUCCELLIEZ³⁾ behandelte Manganpulver in Gegenwart von wasserfreiem Äther mit Jod; sein Präparat wird als weißes Pulver beschrieben, während ein wasserfreies Manganjodür, wie wir es erhielten, rosa gefärbt ist. Es liegt nahe, anzunehmen, daß das Präparat von DUCCELLIEZ ätherhaltig war, wenngleich die von DUCCELLIEZ ausgeführte Analyse nichts davon merken läßt. Aber die entsprechend hergestellten Bromide des Kobalts und Nickels sind nach DUCCELLIEZ ätherhaltig⁴⁾ und ein besonderer Versuch zeigte uns, daß in der Tat unser wasserfreies, rosa gefärbtes Manganjodür mit Äther überschichtet sogleich weiß wird.

Unschwer läßt sich Hexammin manganjodid auf nassem Wege erhalten und dieser Stoff scheint uns auch das bequemste Ausgangsmaterial für wasserfreies Manganjodür zu sein. Zur Darstellung dieses Hexamins löst man das wasserhaltige Manganjodür bei Wasserbadtemperatur in starker, portionsweise zugegebener Ammoniakflüssigkeit (auf 15 g Salz etwa 500 ccm Flüssigkeit). Die Lösung ist farblos, aber durch braune und helle Teilchen getrübt; sie wird durch einen Heißwassertrichter in eisgekühlten, durch Aus-

¹⁾ W. PETERS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 42, (1909), 4893. Das Präparat wird als rotbraun beschrieben.

²⁾ F. EPHRAIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45, (1912), 1330.

³⁾ F. DUCCELLIEZ, *Bull. Soc. chim.* (4), 13 (1913), 815; *Chem. Zentrbl.* 1913 II, 1554.

⁴⁾ F. DUCCELLIEZ u. A. RAYNAUD, *C.R.* 158 (1914) 2002; *Chem. Zentrbl.* 1914, II, 609.

kochen von Luft befreien und mit Ammoniak gesättigten Alkohol einfiltriert und dadurch gefällt. Bei Luftabschluß läßt man die Kristallisation unter Eiskühlung zu Ende gehen und sammelt das Präparat durch Absaugen unter möglichster Vermeidung von Luftzutritt; es wird ohne Erwärmung im Vakuumexsikkator über Ätznatron und etwas Salmiak getrocknet und bildet ein rein weißes, aus mikroskopischen, wohl ausgebildeten Oktaedern bestehendes Kristallpulver. An der Luft wird es in einigen Minuten bräunlich, zerfließt aber in einigen Stunden nicht. Zur Analyse wurde das Ammoniak abdestilliert und titriert.

1. 0.6110 g verbrauchten 89.8 ccm $\frac{1}{10}n$ H_2SO_4 ; 24.8 % NH_3
2. 0.3278 g verbrauchten 48.0 ccm $\frac{1}{10}n$ H_2SO_4 ; 24.9 % NH_3
3. 0.6421 g verbrauchten 93.7 ccm $\frac{1}{10}n$ H_2SO_4 ; 24.8 % NH_3
ber. für $MnJ_2 \cdot 6 NH_3$: 24.87 % NH_3

a) Isotherme zwischen $MnJ_2 \cdot 6 NH_3$ und $MnJ_2 \cdot 2 NH_3$. Bei der Empfindlichkeit des Hexammins gegenüber Feuchtigkeit bei höherer Temperatur wurden die Gehaltsermittlungen des Bodenkörpers durch eine Analyse des Endproduktes (Tabelle 12, Nr. 4) kontrolliert und danach eine kleine Korrektur angebracht.

Heizflüssigkeit Brombenzol vom Siedepunkt 153.6° (713 mm).

Tabelle 11.

Nr.	Mole NH_3	p mm korr.
1	5.58	312
2	4.73	316
3	3.77	315
4	2.78	312
5	2.68	299
6	2.03	254
7	1.99	1.9

Einstellung von unten; Konstanz 2—15 Stunden.

b) Isotherme zwischen $MnJ_2 \cdot 2 NH_3$ und MnJ_2 .

Heizflüssigkeit Naphthalin vom Siedepunkt 214.8° (707 mm).

Tabelle 12.

Nr.	Mole NH_3	p mm korr.
1	1.99	16.5
2	1.80	14.6
3	1.43	14.6
4	1.00	14.6

Eine zweite derartige Versuchsreihe wurde mit besonderer Sorgfalt durchgeführt: Das Ausgangsmaterial, Hexammin, war zunächst 10 Tage im Hochvakuumexsikkator über Ätzkali und Salmiak getrocknet worden. Um die während des Einwägens angezogene Feuchtigkeit zu beseitigen, wurde im Tensionsapparat selbst nochmals 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Dann erst begann der Abbau zunächst sehr vorsichtig bei 50°, dann in Toluoldampf und dann erst die eigentliche Versuchsreihe mit Naphthalin als Heizflüssigkeit.

Tabelle 13.

Nr.	g MnJ_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm korr.
1	0.5813	0.0541	1.69	14.4
2	„	0.0429	1.34	14.4
3	„	0.0194	0.606	14.4

Fig. 3.

So wurde erreicht, daß die Probe auch während des Abbaues zunächst rein weiß blieb, während das Präparat von Tabelle 11 sich bräunlich-gelb gefärbt hatte. Das Diammin erschien in mikroskopischen Skeletten der ursprünglichen Oktaeder von rein weißer Farbe. Erst als die Konzentration des Diammins unterschritten war, trat

als Bodenkörper das Manganjodür auf und zwar rein rosa¹⁾ aber noch tiefer als das Bromid gefärbt. Der nach völligem Abpumpen des Ammoniaks im Tensionsapparat verbleibende Rückstand hatte gegenüber der Einwage 0.1930 gr an Gewicht verloren während sich für den vollkommenen Abbau von Hexammin 0.1924 g berechnen. Er bestand demnach aus reinem Manganjodür.

Einen Überblick über die Existenzgebiete des Hexamminmanganjodids und Diamminmanganjodids gibt Fig. 3, die zugleich zeigt, daß ein Monammin hier nicht besteht. Das gleiche müßte man schon aus dem Auftreten der rosa Färbung des Manganjodürs beim Beginn des Diamminabbaues schließen.

c) Tensionswerte von $\text{MnJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Tabelle 14.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.	
Brombenzol . . .	154°	316	16.2	Aus der Isothermen extrapoliert Nach ERHARDT interpoliert
—	154°	334	16.1	

d) Tensionswerte von $\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$.

Tabelle 15.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.	
1. Nitrobenzol . .	208°	11.1	21.6	Aus der Isothermen
2. Naphthalin . .	215°	14.6	21.7	

4. Eisenchlorür-Ammoniakate.

Wasserfreies Eisenchlorür wurde entweder nach der beim Manganchlorür beschriebenen Art aus einem KAHLBAUMSchen wasserhaltigen Präparat als hellgraugelbliches Pulver gewonnen:

1. 0.4490 g gaben 1.0125 g AgCl ; 55.8% Cl
2. 0.1683 g gaben 0.3783 g AgCl ; 55.6% Cl
ber. 55.9% Cl

Oder, als reinweißes Präparat, nach H. u. W. BILTZ²⁾.

¹⁾ Daß die Farbe der wasserfreien Salze, wie hier in der Manganreihe, mit der der Lösungen übereinstimmt, ist eine seltene, sonst eigentlich nur beim Praseodym und Neodym geläufige Tatsache.

²⁾ Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, Leipzig bei W. ENGELMANN, II. Aufl., 1913, S. 67.

Da GIRARDET das Gebiet zwischen Hexammin und Diammin bereits abgesucht hatte, blieb nur übrig, auf ein Monammin zu prüfen. Hierzu wurde ein Hexammin entsprechend abgebaut und vom Diammin aus der Druck gemessen.

a) Isotherme zwischen $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ und FeCl_2 , Heizflüssigkeit α -Bromnaphthalin vom Siedepunkte 276.7° (700 mm).

Tabelle 16.

Nr.	g FeCl_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm korr.
1	1.0504	0.2278	1.62	562
2	"	0.1836	1.30	555 zuverlässigster Wert
3	"	0.1394	0.990	544
4	"	0.1392	0.989	298
5	"	0.1290	0.916	55.8
6	"	0.0905	0.641	54.8
7	"	0.0390	0.277	53.1
				Mittel 54.4

Einstellung stets von unten; sie erfolgte bei den letzten Werten in wenigen Minuten, bei den ersten etwas langsamer. Konstanz $1\frac{1}{2}$ bis 14 Stunden. Die Farbe der Präparate ist grau. Die Existenz des Monoamminferrochlorids ergibt sich aus Fig. 4 mit voller Schärfe.

b) Tensionswerte von

Wir geben im nachstehenden einige Vergleichswerte von GIRARDET und EPHRAIM und die nach der Näherungsgleichung berechneten Zahlen für Q . Die beiderseitigen p/t -Kurven schneiden sich bei etwa 85° .

Tabelle 17.

Nr.	t°	p mm	Q-Kal.	
1	90°	270	13.65	Beobachter GIRARDET
2	106°	563	13.8	
3	98°	275	13.8	Beobachter EPHRAIM
4	105.7°	490	13.85	
5	115°	715	13.9

Fig. 4.

c) Tensionswerte von $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Tabelle 18.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1. Thymol	230°	121 (180)	20.3
2. α -Bromnaphthalin . .	277°	555 (>800)	20.7

Die erste Angabe stellt einen Mittelwert aus zwei innerhalb eines Millimeters stimmenden unabhängigen Versuchen dar, von denen der eine von oben, der andere von unten eingestellt wurde; die Drucke waren bis 14 Stunden konstant geblieben. Der zweite ist der zuverlässigste Wert der Isothermen. Die Konzentration lag bei 1.2 bis 1.3 Mol NH_3 . Die in der Tabelle geklammerten Werte von GIRARDET sind danach zweifellos zu hoch.

d) Tensionswerte von $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 19.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1. Naphthalin	214.5°	5.8	22.5
2. Thymol	230°	10.9	22.7
3. α -Bromnaphthalin . .	277°	54.4	23.1 Mittelwert aus der Isothermen

Wie einleitend bemerkt, verbinden sich nach EPHRAIM mit Eisenchlorür bei Zimmertemperatur von Methylamin nur 5 Mole. Wir ließen im Tensionsapparat auf reines Eisenchlorür in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Alkohol flüssiges Methylamin 6 Stunden einwirken. Man ließ dann während 2 Stunden das Gemisch in einer Eis-Kochsalzmischung und entfernte schließlich bei Zimmertemperatur das überschüssige Methylamin durch Abpumpen, doch so, daß der Druck niemals unter 700 mm sank. Der Druck änderte sich schließlich während 18 Stunden nicht mehr, als den Schwankungen der Zimmertemperatur entsprach, so daß also das Präparat als mit Methylamin von Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur gesättigt gelten muß.

0.5574 g FeCl_2 addierten 0.8160 g $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$; 59.4%; 5.98 Mole $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$
ber. für $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$: 59.5%

Über den Abbau dieses Hexamethylaminferrochlorids orientiert der nachfolgende Versuch.

e) Isotherme von $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Heizflüssigkeit Benzol vom Siedepunkte 78.1 (712 mm).

Tabelle 20.

Nr.	g FeCl ₂	g NH ₃ · CH ₃	Mole NH ₃ · CH ₃	p mm korrr.
1	0.5574	0.7378 ¹⁾	5.41	310.5
2	„	0.5253	3.85	282

Der Druck sinkt also, wie bei den Ammoniakverbindungen längs der Isothermen etwas, was, wie dort, durch das Auftreten von Mischkristallen erklärt wird; bei 2.4 Mol liegt p noch über 200 mm, bei etwa 1.94 Mol sinkt der Druck auf etwa 6 mm. Danach liegen die Verhältnisse genau so, wie bei den Ammoniakaten, und es existiert als nächste Abbaustufe eine Dimethylaminverbindung des Eisenchlorürs. Extrapoliert man aus den Werten unserer Isothermen auf die Konzentration 6 Mol, so findet man $p = 320$ mm. Aus den EPHRAIMSchen Messungen folgt für die gleiche Temperatur $p = 384$ mm. Aus dem Wertepaar: $t = 78^\circ$, $p = 320$ mm und der chemischen Konstanten für Methylamin 3.35²⁾ folgt nach der Näherungsgleichung $Q = 13.1$ Kal. Um die wirkliche Dissoziationswärme zu finden, müßte man diesen Wert nach der in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen Art korrigieren. Die Hexamethylaminverbindung ist voluminös und rein weiß; niedere Abbauprodukte erschienen grau bis schwarz.

5. Eisenbromür-Ammoniakate.

Wasserfreies Eisenbromür wurde durch Trocknen des KAHLBAUMSchen Präparates im Hochvakuum über Ätznatron bei Zimmertemperatur erhalten.

0.2950 g gaben 0.5114 g AgBr; 73.8% Br
ber. 74.1% Br

Die Sättigung des im Tensionsapparate nochmals nachgetrockneten Präparats mit Ammoniak erfolgte bei Zimmertemperatur ziemlich schnell.

0.5704 g FeBr₃ addierten 0.2627 g NH₃; 31.5%; 5.84 Mol NH₃
ber. für FeBr₃ · 6 NH₃ : 32.1%

¹⁾ Für die Bestimmung der Zusammensetzung des Bodenkörpers wurde hier nicht gewogen, sondern nach einem von G. F. HÜRRIG ausgearbeiteten Verfahren volumetrisch gemessen. Näheres darüber wird später veröffentlicht werden.

²⁾ Berechnet nach NERNST, Theoret. und experimet. Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle a. S. bei W. Knapp, 1918, S. 111, Gleichung (89) und (90).

a) Isotherme zwischen $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.
Heizflüssigkeit Toluol vom Siedepunkt 107.0° (700 mm).

Tabelle 21.

Nr.	g FeBr_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm kor.
1	0.5704	nahezu 0.2627	nahezu 6	126
2	"	0.2432	5.41	124
3	"	0.1018	2.26	122
4	"	0.0876	1.95	93.5
5	"	0.0854	1.90	3.3

Bei Nr. 1—4 betrug die Druckkonstanz jeweils mehrere Stunden.

b) Isotherme zwischen $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, $\text{FeBr}_2 \cdot \text{NH}_3$ und FeBr_2 .
Heizflüssigkeit Thymol vom Siedepunkt 230.0° (709 mm).

Tabelle 22.

Nr.	g FeBr_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm kor.
1	0.8012	0.1057	1.67	23
2	0.2600	0.0297	1.45	24
3	0.8012	0.0581	0.92	21
4	0.5704	0.0370	0.82	9.4
5	0.8012	0.0028	0.04	10

Druck 1 und 5 wurden von oben, die übrigen von unten eingestellt, Druckkonstanz meist über 10 Stunden. Das Hexamminferrobromid erscheint rein weiß, das Diamminferrobromid schmutziggrau, das Monoamminferrobromid dunkelgrau. Das ammoniakfreie Bromür war leuchtend okergelb. Die Übersicht über die Existenzgebiete gibt Figur 5.

Fig. 5.

c) Tensionswerte von $\text{FeBr}_2 \cdot 6\text{NH}_3$.

Tabelle 23.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1 Toluol	107°	126	14.9 Wert aus der Isothermen
2 —	108°	131	14.9 Beobachtet von EPHRAIM
3 —	153°	775	15.0 " " "

d) Tensionswerte von $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

Tabelle 24.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1 Naphthalin . . .	215°	11.5	21.9
2 Thymol . . .	230°	23.5	21.9 Wert aus der Isothermen
3 α -Bromnaphthalin	277°	126	22.3

Bei 1 und 3 enthielt der Bodenkörper 1.5 bis 1.7 Mol NH_3 .

e) Tensionswerte von $\text{FeBr}_2 \cdot \text{NH}_3$.

Tabelle 25.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1 Naphthalin	215°	5.7	22.6
2 Thymol	230°	9.7	22.8
3 α -Bromnaphthalin	277°	61.5	23.1

Bei 1 und 3 enthielt der Bodenkörper nur noch sehr wenig überschüssiges Ammoniak; Wert 2 entstammt der Isothermen und ist bei weitem der zuverlässigste.

6. Eisenjodür-Ammoniakate.

Versuche, Hexammin ferrojodür nach der beim Mangan befolgten Art auf nassem Wege zu bereiten, führten trotz Verbesserung des Luftabschlusses stets zu sauerstoffhaltigen Präparaten, obwohl zwar zunächst rein weiße, anscheinend zuverlässige Niederschläge entstanden. Wir benutzten als Ausgangsmaterial deshalb wasserfreies Eisenjodür, das wir nach JACKSON und DERBY¹⁾ darstellten, indem „ferrum reductum“ innerhalb einer Eisenröhre in einem jodbeladenen Wasserstoffstromer erhitzt und das entstandene Ferrojodid als Sublimat in einer engeren, der ersten eingedichteten Eisenröhre auf-

¹⁾ C. L. JACKSON und J. H. DERBY, *Amer. Chem. J.* 24 (1899), 15.

gefangen wurde. Stark spiegelnde, im auffallenden Lichte tiefschwarz, im durchfallenden Lichte granatroten Blättchen, die sich im Wasser farblos lösten und nur eine Spur Trübung, vermutlich verstäubtes Eisen, hinterließen.

0.2082 g gaben 0.3140 g AgJ; 81.5%
ber. 81.9%

Die Einwage zur Herstellung des Hexammins wurde gemäß dieser Analyse auf den Gehalt der Probe an FeJ_2 korrigiert. Es verschluckten im Tensionsapparat bei Eiskühlung im Laufe von 24 Stunden:

0.8820 g FeJ_2 : 0.2881 g NH_3 ; 24.6%
ber. für $\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$: 24.8%

Das Hexammin ist höchst voluminös; das Präparat war weiß mit einem Stich ins gelbliche. Ganz reines Hexammin — vgl. den Versuch zur Darstellung auf nassem Wege — dürfte rein weiß aussehen.

a) Isotherme zwischen $\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ und $\text{FeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$. Heizflüssigkeit Brombenzol vom Siedepunkt 153.0° (702 mm).

Tabelle 26.

Nr.	g FeJ_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm korrt.
1	0.8820	0.2610	5.89	205
2	„	0.1640	3.39	201
3	„	0.1062	2.19	197
4	„	0.0955	1.97	103
5	„	0.0942	1.94	2.6

Die Einstellung erfolgte von unten. Die Farbe des Hexammins ändert sich während des Abbaues in rosa bis schmutzig ziegelrot. Das Diamminferrojodid tritt als sepiabraune Phase auf; dabei schwindet der Bodenkörper sehr stark.

b) Isotherme zwischen $\text{FeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ und FeJ_2 . Heizflüssigkeit Naphthalin vom Siedepunkt 214.7° (705 mm).

Tabelle 27.

Nr.	g FeJ_2	g NH_3	Mole NH_3	p mm korrt.
1	0.5194	0.0489	1.72	6.1
2	„	0.0310	1.09	6.0
3	„	0.0085	0.30	6.0

Der Druck unter 1 und 2 wurde von oben, Druck 3 von unten erreicht.

Ein Monoamminferrojodid existiert unter unseren Versuchsbedingungen im Gleichgewichte mit Ammoniakgas ebensowenig, wie eine solche Verbindung des Mangans, Kobalts und Nickels. Vgl. Figur 6.

Fig. 6.

c) Tensionswerte von $\text{FeJ}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$.

Tabelle 28.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1 Brombenzol	153°	206	16.5 Extrapoliert aus der Isothermen
2 —	184°	708	18.7 beobachtet von EPHRAIM

d) Tensionswerte von $\text{FeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$.

Tabelle 29.

Heizflüssigkeit	t°	p mm	Q -Kal.
1 Naphthalin . . .	215°	6.1	22.5 Wert aus der Isothermen
2 Thymol	231°	12.1	22.6
3 α -Bromnaphthalin .	278°	85.4	22.8

Von den untersuchten 16 Stoffen sind die 8 Verbindungen: $\text{MnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{MnBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, $\text{MnBr}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{MnJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{FeBr}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$, $\text{FeBr}_2 \cdot \text{NH}_3$, $\text{FeJ}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ hier zum ersten Male be-

schrieben. Die außer diesen 16 Stoffen sonst noch in der Literatur erwähnten Verbindungen existieren in den abgesuchten Existenzgebieten im Gleichgewichte mit gasförmigem Ammoniak nicht und sind einstweilen zu streichen. Die Verhältnisse liegen denen bei Nickel und Kobalt völlig entsprechend. Eine Neuberechnung der Versuchszahlen der nun vollständigen Verbindungsreihe aus der Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-Gruppe zum Zwecke besseren Vergleichs wird in der nachstehenden, der Vergleich selbst in der drittfolgenden Abhandlung vorgenommen werden.

Clausthal im Harz, Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1919.