

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre XVIII.¹⁾

Über die Ammoniakate der Strontiumhalogenide.

VON GUSTAV F. HÜTTIG.

Mit 4 Figuren im Text.

Diese Untersuchungen über die Ammoniakate der Strontiumhalogenide schließen sich an die Untersuchungen über die Ammoniakate der Calciumhalogenide an, über die vor einiger Zeit von mir berichtet wurde.²⁾ Die Literaturangaben über die Strontiumhalogenidammoniakate sind spärlich: Von den von mir dargestellten neun Stoffen dieser Körperklasse ist nur das Oktamminstrontiumchlorid ($\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$) von H. ROSE³⁾ erwähnt, ohne daß aber irgendwelche Zersetzungswerte bestimmt worden wären. Eine Angabe von C. RAMMELSBERG⁴⁾ über die Existenz einer Verbindung $\text{SrBr} \cdot \frac{1}{2}\text{NH}_3$ konnte nicht bestätigt werden.

Unsere Versuchsmethoden waren im wesentlichen dieselben wie bisher⁵⁾; eine neue ergänzende Versuchsanordnung wurde bei den Strontiumchloridammoniakaten angewendet und ist an dieser Stelle beschrieben.

Ausgangsmaterial.

Als Ausgangsmaterial wurden ebenso wie bei den entsprechenden Calciumverbindungen die reinen wasserfreien Metallhalogenide benützt.

Strontiumchlorid: Erstes Verfahren. Strontiumchlorid von KAHLBAUM wurde fein gepulvert, vorgetrocknet und im trockenen Salzsäurestrom geglüht. Die Analyse ergab:

1. 0,2105 g gaben 0,3768 g AgCl ; 44,27% Cl
2. 0,2319 g gaben 0,4159 g AgCl ; 44,34% Cl
ber. 44,72% Cl

¹⁾ Abhandlung XVII, vgl. W. BILTZ u. W. FISCHER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* Kürzlich erschienen.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 31.

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

⁴⁾ C. RAMMELSBERG, *Ann. d. Phys.* 55, 239.

⁵⁾ G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920), 161.

Zweites Verfahren. Es wurde von demselben Strontiumchlorid wie bei dem ersten Verfahren ausgegangen, dasselbe mit Ammoniumchlorid gemischt und im trockenen Salzsäurestrom geglüht.

0,2105 g gaben 0,3768 g AgCl; 44,27% Cl
 0,2319 g gaben 0,4159 g AgCl; 44,34% Cl
 ber. 44,72% Cl

Schließlich wurde noch nach einem dritten Verfahren Strontiumchlorid dargestellt, das sich von dem vorigen dadurch unterscheidet, daß das Glühen statt im Salzsäurestrom einfach an der Luft in einem Sauerstoffröhrchen bis zur beginnenden Sinterung erfolgte.

0,4419 g gaben 0,7990 g AgCl; 44,73% Cl
 ber. 44,72% Cl

Strontiumbromid: Ungefähr 10 g Strontiumcarbonat wurden in stark überschüssiger konz. Bromwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit 10 ccm konz. Ammoniaklösung versetzt, die nicht zur Neutralisation der Säure ausreichten; die Mischung wurde am Wasserbade zur Trockene eingedampft und der Trockenrückstand in einem schwer schmelzbaren, halb geschlossenen Glasröhrchen (Sauerstoffröhrchen) auf dem Teclubrenner erhitzt. Das überschüssige Ammoniumbromid entweicht und der Rückstand schmilzt zu einer klaren Flüssigkeit. Die erstarrte Masse löste sich vollständig klar in Wasser und war völlig ammoniakfrei.

0,6552 g gaben 0,9939 g AgBr; 64,57% Br
 ber. 64,63% Br

Strontiumjodid: Es wurde Strontiumjodid von KAHLBAUM mit Ammoniumjodid verrieben, diese Mischung im HANS MEYERschen¹⁾ Exsikkator im Hochvakuum langsam bis 110° erhitzt und dann im schwer schmelzbaren, halbgeschlossenen Glasrohr geschmolzen, wobei sämtliches Wasser und Ammoniumjodid entweicht; die Schmelze ist klar, erstarrt zu grauer kristallinischer Masse, die sich fast völlig klar in Wasser auflöst; die Lösung reagiert neutral.

0,0868 g gaben 0,1181 g AgJ; 73,55% J
 ber. 74,33% J

Strontiumchlorid-Ammoniakate.

Oktamminstrontiumchlorid. Bei Zimmertemperatur addierte das nach dem ersten Verfahren dargestellte Präparat Ammoniak nur sehr träge oder gar nicht; das nach dem zweiten Verfahren dargestellte Präparat verschluckte unter denselben Bedingungen während 1½ Tagen Ammoniak; nach dieser Zeit änderte sich der über der

¹⁾ Geliefert von der Firma Franz Müller, Bonn.

Substanz stehende Druck von 666 mm während zweier Stunden nicht mehr, die Substanz war also gesättigt. 0,6159 g Strontiumchlorid hatten 0,5363 g Ammoniak addiert, entsprechend 8,10 Molen NH_3 ; hiervon wäre noch ein geringfügiger Abzug (5–6 mg) wegen des im Reaktionsraum gasförmig enthaltenen Ammoniaks vorzunehmen. Unter den obigen Verhältnissen ist also die Grenzverbindung das Oktammin.

Verhältnismäßig sehr rasch gelangt man zu dem Oktammin, wenn man Strontiumchlorid, das durch Austreiben des Ammoniaks aus seinem Ammoniakat gewonnen wurde, also locker ist, mit Ammoniakgas von etwa 1 Atmosphäre überschichtet und das Präparat während etwa 5 Stunden von 100° auf -30° abkühlt. Die Messungen wurden bei diesem Versuch volumetrisch ausgeführt (vgl. Fig. 2).

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

Isothermer Abbau des Oktamminstrontiumchlorids. Die Einstellungszeiten sind hier durchwegs sehr lange: Oft ist auch nach 60 Stunden noch keine Druckkonstanz zu erreichen. Eine Eingrenzung des Gleichgewichtswertes bei der „Druckeinstellung von unten“ durch die entsprechende „Einstellung von oben“ ist dadurch erschwert, daß die beiden Einstellungen manchmal recht erheblich voneinander verschieden sind. Dieselbe Erscheinung tritt auch in Fig. 2 als Verschiedenheit der beim Abbau und Aufbau erhaltenen Kurve zutage.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zweier verschiedener die Ermittlung der Isotherme bei 0° bezweckender Versuchsreihen vereinigt (durch * unterschieden). Die Gesamtdauer der *-Serie betrug über zwei Monate; der im Endpunkt dieser Versuchsreihe durch Titration festgestellte NH_3 -Gehalt des Präparates stimmte mit dem, der sich aus den während der ganzen Versuchsreihe beobachteten Gewichtsänderungen ergab, gut überein. Dadurch, daß die Druckwerte bei den 1–8 Mole NH_3 enthaltenden Präparaten durch Halbierung der bis zu 14 mm auseinander liegenden Einstellungen „von oben“ und „von unten“ erhalten wurden, beträgt die Unsicherheit der Druckangabe in diesem Gebiet bis zu ± 7 mm.

Tabelle 1.

 $(t = 0^\circ)$

Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
*7,4	78	2,29	81
6,82	78	1,35	87
5,32	77	1,25	80
*4,3	71	0,73	65
*4,1	77	0,63	63
2,89	85	0,43	61

Fig. 1 gibt das zu Tabelle 1 zugehörige Diagramm.

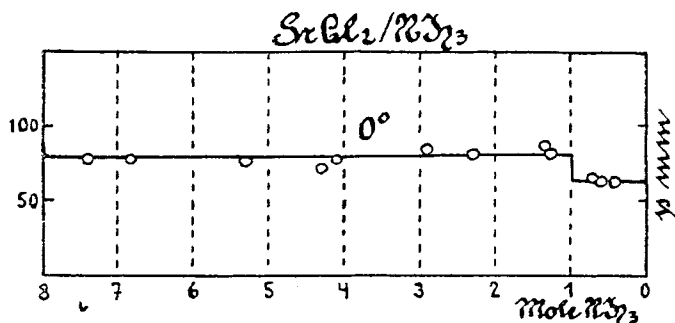


Fig. 1.

Aus obigem Diagramm wird man lediglich die Existenz eines stabilen Oktammins und eines stabilen Monammins folgern. Indessen ist es möglich, daß es außerdem auch noch labile Verbindungen gibt. Wenn man das Strontiumchlorid eine zur Sättigung nicht ausreichende Menge Ammoniak aufnehmen läßt und dann bereits den Abbau vornimmt, so bekommt man Druckwerte (vgl. Tabelle 2), deren Zugehörigkeit zu einer der obigen Verbindungen nicht festgestellt werden kann.

Tabelle 2.

 $(t = -14,8^\circ)$

Mole NH_3	p mm bei Einstellung	
	von unten	von oben
2,06	80	98
1,99	44	
ca. 1,99		33
2,0	20	
1,8	24	
1,35	16,5	21,6

Da die Zersetzungsdrucke des Oktammins und Monammins nur sehr wenig auseinander liegen und da es ferner angesichts der

Schwierigkeiten, zu einem Gleichgewichtswert zu gelangen, auch nicht ausgeschlossen ist, daß irgendeine Verbindung (z. B. ein Diammin) mit allerdings nur sehr kleinem Existenzgebiete unbeobachtet bleiben könnte, wurde zur Bestätigung der Ergebnisse über die im Abbau erhaltenen Verbindungen folgender Versuch ausgeführt:

In ein Tensi-Eudiometer, wie es im wesentlichen bereits früher¹⁾ beschrieben wurde, jedoch mit einem über 1 Liter (1035 ccm) fassenden Raum *C* wurde reines Ammoniak von 633 mm eingelassen. Im

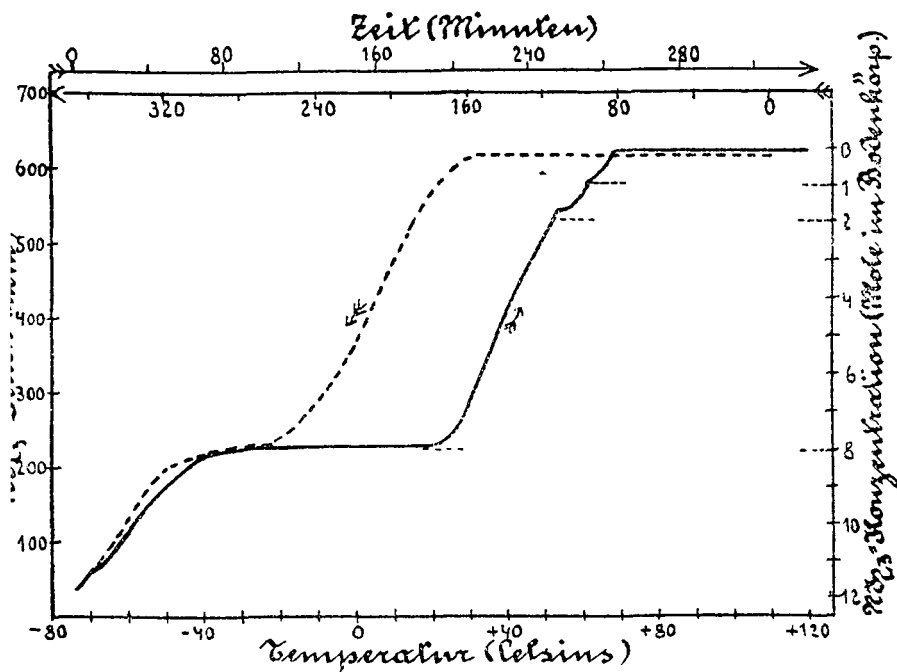


Fig. 2.

evakuierten Raum *A* durch den Hahn H_1 gegen *C* abgeschlossen befand sich Strontiumchlorid, das in einer solchen Menge eingewogen wurde (0,5343 g), daß die eingewogenen Mole Strontiumchlorid sich zu der bekannten Anzahl Mole des im Tensimeterraum *C* befindlichen Ammoniaks etwa wie 1 : 12 verhielten. Durch Öffnen des Hahnes H_1 und durch Kühlen des Raumes *A* auf -79° wurde das Ammoniakgas bis auf etwa 40 mm von dem Strontiumchlorid bis zu seiner Sättigung verschluckt und der Rest über der Substanz als verflüssigtes Ammoniak gelagert. Nachdem diese An-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 162, Fig. 1.

ordnung so mehrere Stunden belassen wurde, wurde bei stets offenem Hahn H_1 allmählich und völlig gleichmäßig — es wurde in unserem Fall genau darauf geachtet, daß der Temperaturanstieg pro Minute $\frac{1}{2}$ Grad betrug — die Temperatur gesteigert. Als die Temperatur so hoch war, daß sämtliches Ammoniak wieder in die Gasphase übergegangen war, wurde in gleicher Weise wieder die Abkühlung vorgenommen. Indem die zusammengehörenden drei Werte von Druck, Temperatur und des (mit Rücksicht auf den bekannten Tensimeterraum stets gegebenen) im Präparat noch enthaltenen Ammoniaks (ausgedrückt in Molen pro Einwage) in ein Diagramm aufgetragen wurden, ergab sich das in Fig. 2 gezeichnete Bild, das einer von Herrn cand. ing. W. MARTIN ausgeführten Versuchsreihe entstammt.

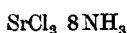
Die bei Temperaturanstieg erhaltene Kurve ist voll ausgezogen, die bei sinkender Temperatur erhaltene ist gestrichelt; daß dieselben nicht identisch sind, ist angesichts der bereits früher betonten langen Einstellungszeiten selbstverständlich. Es tritt auch hier auf das deutlichste die Existenz eines Oktamminstrontiumchlorids in Erscheinung. Von hier ab verläuft die Kurve bei Temperaturanstieg solange, bis das ganze Ammoniak aus der Verbindung ausgetrieben ist, ohne Zwischenhorizontale; also zu irgendwelchen anderen niederen Ammoniakaten mit einigermaßen größerem Existenzgebiet gelangt man auch auf diesem Wege nicht. Indessen sind doch deutlich zwei Knickpunkte vorhanden, die die durch Versuchsfehler möglichen Unregelmäßigkeiten bei Weitem überschreiten. (Jede der beiden Kurven ist durch etwa 300 Punkte belegt.) Diese Knicke liegen genau bei 1NH_3 und 2NH_3 , die auf die von uns nach den bisherigen Methoden schon gefundene stabile Verbindung $\text{SrCl}_2 \cdot 1\text{NH}_3$, aber auch auf eine Verbindung $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ hinweisen. Natürlich bleibt es nach dieser eine Gleichgewichtseinstellung nicht abwartenden Methode zweifelhaft, ob es sich im letzteren Fall um eine stabile Verbindung handelt. Die die bei Temperaturabstieg erhaltene Ergebnisse veranschaulichende Kurve zeigt zwischen 0 und 8 Molen NH_3 einen völlig glatten Verlauf, d. h. es ist vom ersten Moment der Ammoniakaddition sofort das Oktamminstrontiumchlorid neben einer ammoniakärmeren Phase vorhanden.

Diese Versuchsmethode, die auch bei den Bariumhalogenid-ammoniakaten mit Erfolg angewendet wurde, eignet sich namentlich dort, wo ein Wägen der Substanz und ein portionsweise Ablassen gemessener Gasmengen (z. B. bei Chlor) auf experimentelle

Schwierigkeiten stößt. Über eine diesbezügliche Anwendung bei der Frage über die Existenz von Alkaliperchloriden wird in nächster Zeit berichtet werden.

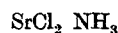
In Tabelle 3 und 4 sind die experimentell ermittelten Tensionswerte der beiden stabil existierenden Strontiumchloridammoniakate mitgeteilt. Die in der Kolonne Q angegebenen Wärmetönungen sind in dieser Arbeit durchwegs nach der exakten NERNSTschen Gleichung¹⁾ gerechnet, wobei ebenso wie bei den Calciumhalogenidammoniakaten²⁾ bei allen Oktamminen und Hexamminen $\alpha = -0,002$, bei allen Diamminen und Monamminen $\alpha = -0,001$ gesetzt wurde.

Tabelle 3.



$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
0	80	9,98
18	258	9,98
32,8	610	9,98

Tabelle 4.



$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
0	63	10,5
63	241	12,1
78	300	12,5
108	411	13,4

Hier ist das starke Ansteigen der Q -Werte auffallend.

Strontiumbromid-Ammoniakate.

Oktamminstrontiumbromid. 0,8640 g Strontiumbromid wurden während dreier Tage bei Zimmertemperatur mit Ammoniakgas von etwa Atmosphärendruck gesättigt, wobei die Substanz die beiden letzten Tage hindurch kein Ammoniak mehr verschluckte. Die Wägung ergab einen Gewichtszuwachs von 0,4785 g entsprechend 8,06 Molen NH_3 . Ein zweiter Versuch wurde so ausgeführt, daß Ammoniak während $2\frac{1}{2}$ Tagen zu dem auf -79° gehaltenen Strontiumbromid in kleinen Portionen zugelassen wurde; hierauf wurde die Substanz auf Zimmertemperatur gebracht, wobei der Ammoniakdruck auf 669 mm stieg und sich hier während vier Stunden unverändert hielt. Die Wägung ergab einen Gewichtszuwachs der Substanz von 0,2263 g entsprechend 8,00 Molen NH_3 . Die Sättigungsverbindung bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck ist demnach das Oktamminstrontiumbromid. Der bei -79° ausgeführte Abbau einer gemessenen, über dem Oktamminstrontiumbromid kondensierten Ammoniakflüssigkeit ergab, daß das

¹⁾ Das zugehörige Nomogramm S. W. BILTZ und G. F. HÜTTIG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **109** (1919), 115.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 31.

Existenzgebiet des Oktamminstrontiumbromids unmittelbar ohne etwa dazwischen liegende höhere Ammoniakate an das Existenzgebiet des flüssigen Ammoniaks grenzt.

Der isotherme Abbau erfolgte zwischen $\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$ und $\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$ bei $63,3^\circ$ (Tabelle 5) und zwischen $\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$ und SrBr_2 bei $153,6^\circ$ (Tabelle 6).

Tabelle 5.
($t = 63,3^\circ$)

Mole NH_3	p mm
7,39	638
5,48	640
4,26	643
2,39	614
2,05	551
1,81	77
1,43	79
1,05	77

Tabelle 6.
($t = 153,6^\circ$)

Mole NH_3	p mm
1,01	275
0,61	115
0,27	115

Die Gesamtdauer der Einstellung war bei den einzelnen Wertpaaren 16—24 Stunden, die Dauer der Konstanz 4—8 Stunden und auch darüber. Faßt man die Zahlen der beiden letzten Tabellen in ein Diagramm zusammen, so ergibt sich dieses Bild:

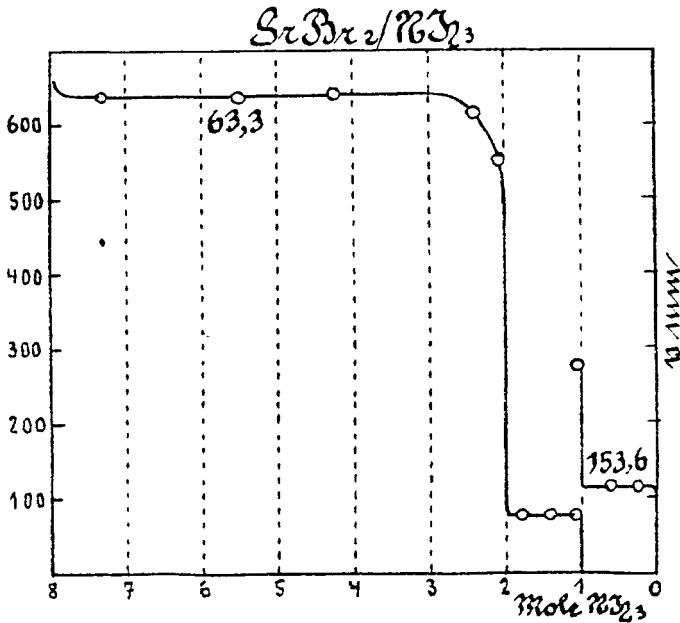


Fig. 3.

Damit ist die Existenz eines $\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und SrBr_2NH_3 im stabilen Zustand bewiesen. Alle anderen SrBr_2 -Ammoniakate sind im stabilen Zustand nicht existenzfähig.

Interessant sind nachfolgende im Aufbau erhaltenen Daten, die auf ein dem stabilen Diamminstrontiumbromid Isomeres schließen lassen.

Tabelle 7.

 $(t = 63,3^\circ)$

Mole NH_3	p mm
1,64	145
1,37	145
1,20	134
1,05	77

Dieses labile $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 (\beta)$ hat demnach bei 63° einen Zersetzungsdruck $p = 145$ mm, während das stabile $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 (\alpha)$ bei 63° einen Zersetzungsdruck $p = 77$ mm hat.

Die Tensionswerte der stabil existierenden Strontiumbromid-ammoniakate sind in den Tabellen 8, 9 und 10 mitgeteilt.

Tabelle 8.

 $(\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3)$

$t^\circ \text{C}$	p mm	Q
0	9	
59	511	10,98
63	640	10,93

Tabelle 9.

 $(\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \alpha)$

$t^\circ \text{C}$	p mm	Q
63	77	12,9
77	276	12,6

Tabelle 10.

 $(\text{SrBr}_2\text{NH}_3)$

$t^\circ \text{C}$	p mm	Q
154	115	16,2
215	411	17,3

Also ein ähnliches starkes Ansteigen der Q -Werte, wie bei der entsprechenden Chlorverbindung.

Strontiumjodid-Ammoniakate.

Oktamminstrontiumjodid. Bei Zimmertemperatur wurde Ammoniakgas von ungefähr Atmosphärendruck während eines Tages absorbiert; hierauf blieb der Druck 16 Stunden unverändert. 0,5364 g Strontiumjodid addierten hierbei 0,2180 g NH_3 entsprechend 8,13 Molen, wovon noch ein geringfügiger Abzug in Hinblick auf das im Reaktionsraum gasförmig enthaltene Ammoniak vorzu-

nehmen wäre. Unter diesen Verhältnissen ist demnach das höchste Ammoniakat das Oktammin. Die Isotherme bei -79° ergab die Nichtexistenz höherer Ammoniakate als das Oktammin.

Der isotherme Abbau des Oktamminstrontiumjodids zum Strontiumjodid erfolgte bei $63,3^{\circ}$ (Tabelle 11), bei $107,5^{\circ}$ (Tabelle 12), bei 137° (Tabelle 13) und bei 215° (Tabelle 14). Die Einstellungszeiten sind etwas kürzer, als bei den entsprechenden Strontiumbromidammoniakaten.

Tabelle 11. ($t = 63,3^{\circ}$)		Tabelle 12. ($t = 107,5^{\circ}$)		Tabelle 13. ($t = 137^{\circ}$)		Tabelle 14. ($t = 215^{\circ}$)	
Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm	Mole NH_3	p mm
7,58	698	5,37	445	1,47	117	0,99	155
6,48	698	4,26	434	1,20	112	0,37	148
5,94	409	2,54	434	0,98	77		
		1,98	163	0,95	11		
		1,88	30				
		1,76	31				

Das den letzten vier Tabellen entsprechende Diagramm ist in Fig. 4 gezeichnet.

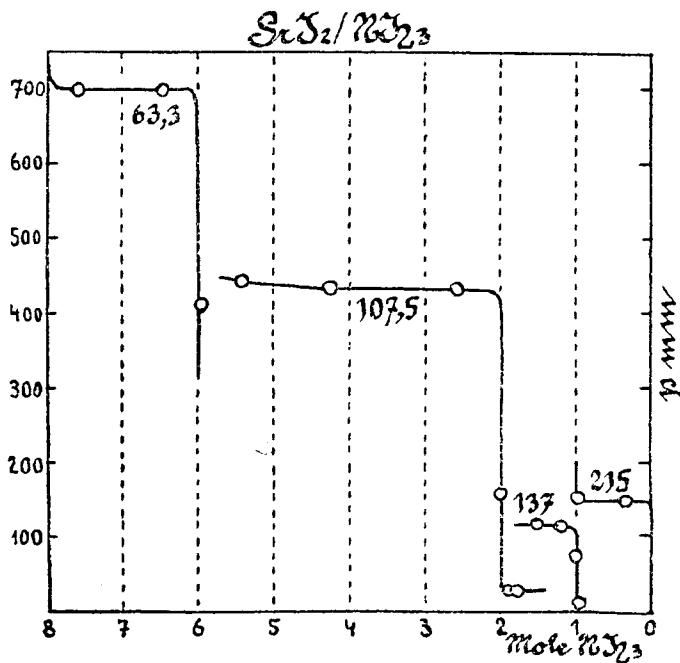


Fig. 4.

Es ist außer dem Oktammin daraus die Existenz eines stabilen Hexammins, Diammins und Monammins zu ersehen. Andere stabile Strontiumjodidammoniakate gibt es nicht.

Die die einzelnen Verbindungen kennzeichnenden Tensionswerte sind in den Tabellen 15, 16, 17 und 18 mitgeteilt.

Tabelle 15.
($\text{SrJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
0	9	—
33	106	11,0
36	132	11,0
51	334	11,0
59,5	550	10,9

Tabelle 16.
($\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
63	66	12,5
76,6	109	12,6
107,5	438	12,6

Tabelle 17.
($\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
107	30	15,4
137	115	15,5
153	196	15,7

Tabelle 18.
($\text{SrJ}_2 \cdot \text{NH}_3$)

$t^\circ \text{C}$	$p \text{ mm}$	Q
208	118	18,3
215	152	18,3
230	251	18,4

Ein Vergleich der Zersetzungsaffinitäten der einzelnen Stoffe ist in der Tabelle 19 gegeben, wo die Zersetzungstemperaturen ($= t$) bei einem Druck von $p = 100 \text{ mm}$ nach den auf S. 7 angegebenen Grundlagen berechnet sind.

Tabelle 19.

Stoff	$t^\circ p = 100$
$\text{SrCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	3,5
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{NH}_3$	45,5
$\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	30
$\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	68
$\text{SrBr}_2 \cdot \text{NH}_3$	146
$\text{SrJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	31
$\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$	74,5
$\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	134
$\text{SrJ}_2 \cdot \text{NH}_3$	204

Von den in dieser Arbeit beschriebenen 9 stabilen Strontiumhalogenidammoniakaten sind die acht Verbindungen SrCl_2NH_3 , $\text{SrBr}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{SrBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, SrBr_2NH_3 , $\text{SrJ}_2 \cdot 8\text{NH}_3$, $\text{SrJ}_2 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{SrJ}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ und SrJ_2NH_3 zum erstenmal beschrieben.

Clausthal im Harz, Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1922.