

**167. Fritz Ephraim: Über die Natur der Nebenvalenzen.
Erste Mitteilung: Metallammoniak-Verbindungen.**

(Eingegangen am 26. März 1912.)

Die Affinitätskräfte, welche die Verkettung elektrisch neutraler Moleküle zu Verbindungen höherer Ordnung bewirken, welche also nicht dem Faradayschen Gesetz unterliegen, sind bisher nicht systematisch gemessen worden. Es ist noch die Frage offen, ob diese Nebenvalenz-Kräfte überhaupt von denen der Hauptvalenzen prinzipiell verschieden sind, oder ob man sie nur als Bruchteile zersplitterter Hauptvalenzen aufzufassen hat¹⁾.

Alle Spekulationen über diese Dinge sind unnütz, so lange Zahlenunterlagen fehlen. Ich habe daher versucht, solche zu schaffen.

Eine direkte Messung der Kraft, mit der sich Moleküle zu Molekular-Komplexen verbinden, ist schwierig; leichter ist die Messung der Energie, die zuzuführen ist, damit diese Molekular-Komplexe wieder zerfallen. Man bedenke, daß der Zerfall von Krystallwasser-Verbindungen, Alkoholaten, Ammoniakaten usw. in die Einzelbestandteile von drei Faktoren abhängig ist: Druck, Temperatur und chemischer Affinität. Beseitigt man nun den Druck als Variable, indem man ihn stets konstant nimmt, so bleibt die Zerfallstemperatur als einzige Funktion der Bindungsenergie übrig.

Wir können uns vorstellen, daß unter gleichem Druck zwei Kräfte einander entgegenarbeiten: Die chemische Affinität gibt den Molekülen die Tendenz, sich zu einem Komplex zu vereinigen, während die durch die Wärmeschwingungen hervorgerufene lebendige Kraft der Komponenten den Komplex wieder auseinanderzureißen strebt. Beim Zerfallspunkt ist also diese lebendige Kraft gerade gleich der chemischen Affinität, denn bei diesem Punkte werden gerade so viele Moleküle auseinanderreißen, als sich durch die Affinitätskraft wieder verketteten: es wird Gleichgewicht eintreten. Voraussetzung ist nur, daß der Zerfallsprozeß reversibel ist, wie dies bei Hydraten und Ammoniakaten ja der Fall ist.

Es muß also die Temperatur des Zerfalls ein Maßstab für die Energie der Nebenvalenz sein. Zunächst ist es möglich, durch Vergleich der Zerfallstemperaturen, z. B. von Ammoniakaten, die relative Größe der Affinität zu messen; sodann wird man auch durch thermodynamische Überlegungen, besonders durch Anwendung des Theorems von Nernst, zu absoluten Zahlen gelangen.

¹⁾ Vergl. z. B. H. Kaufmann, Die Valenzlehre. Stuttgart 1911. Ferd. Enke.

Ich habe zunächst die Ammoniak-Tensionen von Verbindungen des Typus $\text{MX}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ gemessen, und dabei einige bemerkenswerte Resultate erhalten.

I. Valenzenergie und Atomvolumen.

Die Energie der Nebenvalenz ist, wie ich gefunden habe, eine Funktion des Atomvolumens des Zentralmetalls. In der folgenden Tabelle stelle ich die Atomvolumina der Metalle mit den Temperaturen zusammen, bei denen die Hexaammoniak-Verbindung des betreffenden Chlorids die Tension 500 mm zeigt¹⁾. Der Berechnung der Atomvolumina liegt die Zusammenstellung der Dichten von Baur²⁾ zu Grunde.

Zentralmetall	Atomvol.	Dissoziations-Temp. bei 500 mm
Be	5.26	Beim Erhitzen anderweitig zersetzt
Ni	6.59	165
Co	6.77	130
Fe	7.12	106.5
Cu	7.12	95
Mn	7.48	82
Zn	9.19	51
Cd	12.95	50.5
Mg	13.98	24.5
Hg, Sn, Pb, Ca, Sr, Ba	>14	Verbindung mit 6NH_3 nicht mehr bei Zimmertemperatur erhältlich.

Die Dissoziationstemperatur fällt also, wenigstens bei diesen Verbindungen, mit steigendem Atomvolumen des Metalls.

Die gleichen Verhältnisse herrschen bei den Ammoniakaten der Bromide, Jodide, Sulfate usw. Es ist wenig wahrscheinlich, daß es sich hier nur um einen Zufall handeln soll. Übrigens hat Hr. R. Linn im hiesigen Laboratorium das Verhalten substituierter Ammoniake zu den gleichen Metallsalzen studiert. Obgleich diese Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, scheint sie bereits zu ergeben, daß das Molekularvolum der betreffenden organischen Base gleichfalls ein wesentlicher Faktor für die Beständigkeit der Verbindung ist.

Natürlich ist nicht zu erwarten, daß das Atomvolumen der einzige Faktor ist, der die Beständigkeit bestimmt, er ist nur einer von mehreren. Dies geht bei Betrachtung der Tabelle z. B. daraus hervor, daß Kupfer und Eisen, zwei Elemente von gleichem Atomvolumen,

¹⁾ Die Ammoniakate der Platinmetalle habe ich noch nicht in den Kreis der Untersuchung gezogen. Wenn sie sich der Regel gleichfalls fügen, so müssen sie etwa die Zersetzungsspannung des Zinkchlorid Ammoniaks zeigen.

²⁾ Ph. Ch. 76, 569 [1911].

doch nicht ganz die gleiche Affinität zum Ammoniak besitzen. Die Zersetzungsspannung der Ammoniakate ist zwar sehr ähnlich, aber nicht identisch. Berücksichtigen muß man dabei allerdings, daß die spezifischen Gewichte der Elemente durchaus nicht mit absoluter Genauigkeit feststehen, so daß auch hierdurch Fehler verursacht sein können. Sehr schön bestätigt sich die Regel beim Beryllium¹⁾. Hier sollte der Dissoziationspunkt bei sehr hoher Temperatur liegen; daß bei dieser Temperatur bereits anderweitige Zersetzung eintritt, ist nicht zu verwundern. Zweifellos ist aber die Ammoniak-Tension der Beryllium-Verbindung geringer als die der Nickel-Verbindung. So wurde z. B. für einen Druck von 175 mm beim Berylliumchlorid-Ammoniak eine Temperatur von 170° gefunden, während der gleiche Druck von der Nickel-Verbindung bereits bei 140° erreicht ist.

Die Beständigkeit der Hexaammoniak-Verbindungen nimmt also mit wachsendem Atomvolumen ab. Es ist sehr interessant, daß kein einziges der Metalle, deren Atomvolumen größer als 14 ist, bei Zimmer-temperatur eine Hexaammoniak-Verbindung zu bilden vermag, sondern daß bei diesen höchstens Verbindungen mit zwei oder vier Ammoniak-Molekülen beständig sind. Auch die Erdalkalien, die enorme Atomvolumina haben (25—37), bilden davon keine Ausnahme, obgleich sie einen ganz anomalen, einzig dastehenden Typus von Ammoniak-Verbindungen aufweisen, nämlich solche mit 8 Mol. Ammoniak. Diese anomalen Verbindungen müssen zweifellos ganz anders gedeutet werden. Verbindungen mit 6 Volumen Ammoniak existieren bei ihnen nicht. Die Tension der Verbindung $\text{CaCl}_2, 8\text{NH}_3$ ist übrigens auch eine sehr niedrige, sie fällt mit der des Magnesiumchlorid-Hexaammoniaks genau zusammen.

Man sieht aus der Tabelle ferner, daß der Einfluß des Atomvolumens um so mehr verschwindet, je größer das Atomvolumen ist. Während die Differenz der Volumina von Nickel und Kobalt nur 0.2 beträgt, sind die Dissoziations-Temperaturen um 35° verschieden; zwischen Cadmium und Magnesium dagegen haben wir eine Volumendifferenz von 1.0, der nur eine Temperaturdifferenz von 26° entspricht. Es scheint also, daß die Differenz der Dissoziations-Temperatur eine konstante Änderung mit einer Bruch- oder Wurzelfunktion des Volumens erfährt. Im Folgenden stelle ich einige Ausdrücke zusammen, welche in der Tat zeigen, daß sich aus Temperatur und Atomvolumen annähernd eine Konstante berechnen läßt. Unter T sind die absoluten Temperaturen verstanden, bei denen die Tension des Chlorid-Ammo-

¹⁾ Die Hexaammoniak-Verbindungen der Berylliumsalze wurden, ebenso wie zahlreiche andere, hier in Frage kommende Ammoniakate, bisher noch nicht beschrieben.

niaks 500 mm beträgt, v ist das Atomvolumen. Die Ausdrücke, bei denen auch die Temperatur radiziert ist, liefert die größte Konstanz, zum Vergleich ist auch das Produkt $T\sqrt[3]{v}$ beigegeben.

Verbindung	$\sqrt[3]{T} \cdot \sqrt[3]{v}$	$\sqrt{T} \cdot \sqrt[3]{v}$	$T \cdot \sqrt[3]{v}$
[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	14.2	39.2	840
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂	14.0	38.0	762
[Fe(NH ₃) ₆]Cl ₂	13.9	37.5	730
[Cu(NH ₃) ₆]Cl ₂	13.8	36.9	708
[Mn(NH ₃) ₆]Cl ₂	14.5	36.7	688
[Zn(NH ₃) ₆]Cl ₂	14.4	37.7	679
[Cd(NH ₃) ₆]Cl ₂	16.1	42.1	758
[Mg(NH ₃) ₆]Cl ₂	16.1	42.5	717

Bei den Ammoniakaten der Bromide, Jodide usw. findet man in ganz gleicher Weise Konstanten. Es ergibt sich hieraus, daß man aus der Tension dieser Ammoniakate das Atomvolumen des Metalls wenigstens angenähert berechnen kann, natürlich auch umgekehrt aus dem Atomvolumen die Tension des Ammoniakates. Daß die Berechnung nur eine annähernde sein kann, ist selbstverständlich, da das Atomvolumen nicht die einzige Funktion ist, die die Tension des Ammoniakates bestimmt.

II. Einfluß des Anions auf die Valenzenergie.

Haben wir im vorigen Abschnitt einen der Faktoren des Kations kennen gelernt, der die Energie der Nebenvalenz und die direkte Anlagerung von Molekülen an das Zentralatom beeinflusst, so müssen wir uns nunmehr fragen: Sind Regelmäßigkeiten zu bemerken, nach denen die Anionen Einfluß auf die Anlagerung bezw. Abdrängung der addierten Moleküle besitzen? Solche Regelmäßigkeiten gibt es in der Tat.

Es ist eine alte Erfahrung, daß Jodide eine größere Neigung zur Komplexbildung besitzen, als Bromide, diese wieder eine größere als Chloride. Ich habe diese Verhältnisse zum ersten Male zahlenmäßig studiert, wobei sich Folgendes ergab:

Das Verhältnis der Temperaturen, bei denen z. B. Chlor- und Bromverbindung gleichen Druck besitzen, ist auch bei verschiedenem Zentralatom ein ziemlich ähnliches.

Beispiel: Bei 500 mm Druck beträgt die Dissoziations-Temperatur für die Hexaammoniak-Verbindungen von

	NiCl ₂	NiBr ₂	CoCl ₂	CoBr ₂
abs. Temp.	438°	469°	403°	438°

Es ist also

$$\begin{aligned} T_{\text{NiBr}_2} : T_{\text{NiCl}_2} &= 469 : 438 = \mathbf{1.073}, \\ T_{\text{CoBr}_2} : T_{\text{CoCl}_2} &= 438 : 403 = \mathbf{1.086}, \end{aligned}$$

also nicht übermäßig verschieden.

Wir wollen als Mittelwert den Faktor 1.08 nehmen und mit seiner Hilfe aus der Tensions-Temperatur des Cadmiumchlorids bei 500 mm diejenige des Cadmiumbromids bei gleichem Druck theoretisch berechnen:

$$\begin{aligned} \text{CdCl}_2, 6\text{NH}_3 \text{ besitzt bei } 323.5^\circ \text{ die Tension } 500 \text{ mm.} \\ 323.5 \times 1.08 = 349.3. \end{aligned}$$

Praktisch gefunden wurde 347.5° , also ein Wert, der fast innerhalb der Versuchsfehler mit dem berechneten identisch ist. — Diesen Faktor 1.08 möchte ich als Tensionsmodul Cl/Br bezeichnen. Mit seiner Hilfe kann man also die Tension des Bromid-ammoniaks berechnen, wenn man diejenige des Chlorid-ammoniaks kennt. Diese wieder läßt sich in angenäherter Weise ermitteln, wie in Abschnitt I. angegeben. Natürlich existiert auch ein Tensionsmodul Br/J oder Cl/J oder SO_4/J usw. Ich habe alle dahingehörigen Verbindungen durchgemessen. Von der Wiedergabe des sehr umfangreichen Zahlenmaterials absehend (es wird in Kürze an anderer Stelle erscheinen), will ich hier nur hervorheben, daß diese Modulbeziehung zwar für die Mehrheit dieser Verbindungen annähernd gültig ist, daß aber auch größere Abweichungen und Ausnahmen vorkommen. Eine solche bilden z. B. die Ammoniakate des Zinks. Während bei allen andern Metallen der Modul Br/Cl wenigstens angenähert gleich 1.08 bis 1.10 ist, sind die Tensionen der Ammoniakate von Zinkchlorid, -bromid und -jodid fast identisch, der Modul in diesem Falle also fast gleich Null. Ja, wir haben hier den eigenartigen Fall, daß die Tension des Bromids sogar ein wenig größer ist, als diejenige des Jodids. Die Tension von 500 mm wird erreicht bei folgenden Temperaturen:

$\text{ZnCl}_2, 6\text{NH}_3$	$\text{ZnBr}_2, 6\text{NH}_3$	$\text{ZnJ}_2, 6\text{NH}_3$
51°	59.5°	55.5°

Gleichheit der Moduln wird wohl nur dann vorhanden sein, wenn die Abbauprodukte bei der Abspaltung von Ammoniak analog sind, wenn z. B. zunächst zwei Moleküle Ammoniak abgespalten werden. Es werden aber andere Verhältnisse auftreten, wenn etwa in einem Falle primär nur ein Molekül Ammoniak entweicht. Hierüber wird eine besondere Untersuchung notwendig sein, zumal die Vorarbeiten, die Isambert¹⁾ auf diesem Gebiete gemacht hat, un-

¹⁾ C. r. 1868 ff.

zuverlässig sind. Fast alle die bekannten Tensionsbestimmungen, die Isambert an Ammoniakaten gemacht hat, und die so vielen Chemikern zu Betrachtungen gedient haben, sind, wie ich gefunden habe, unrichtig. Der Typus der Kurven ist zwar richtig, sie liegen aber bei ganz falschen Temperaturen.

III. Andere Beziehungen zwischen den Tensionskurven.

Die gleichen Tensionsmoduln, die bei einem Druck von 500 mm gelten, sind auch für andere Drucke gültig. Diese Regel habe ich durch mehrere Hundert Tensionsmessungen bestätigt. Sie ist nichts anderes, als eine Spezialisierung der Regel von Ramsay und Young. Die Ammoniak-Dissoziation ist als ein Absieden des Ammoniaks aus der Verbindung anzusehen; folglich müssen auch die Regelmässigkeiten, die sich auf den Siedepunkt von Flüssigkeiten beziehen, auf die Dissoziation im reversiblen Gleichgewicht anwendbar sein. Wie scharf allerdings die Gesetzmässigkeit zu beobachten ist, ist überraschend. Ein Beispiel — durchaus nicht ein etwa besonders günstiges — möge dies erläutern:

Druck in mm	Dissoziationstemperatur des		$T_{J_2} : T_{Br_2}$
	$CdJ_2, 6NH_3$	$CdBr_2, 6NH_2$	
103	339	318	1.066
138	344	323	1.066
192	350.5	329	1.065
246	356	323.5	1.067
344	359.5	340	1.066
535	372.3	349	1.067
700	379	355.3	1.067
780	381.5	357.3	1.068
			1.066

Noch ein zweites Beispiel möge hierzu gegeben werden: das Verhältnis der Dissoziationstemperaturen von $ZnJ_2, 6NH_3$ und $ZnCl_2, 6NH_3$ bei gleichen Drucken:

Druck in mm	Dissoziationstemperatur des		$T_{J_2} : T_{Cl_2}$
	$ZnJ_2, 6NH_3$	$ZnCl_2, 6NH_3$	
268	316.5	312	1.014
367	322.5	318	1.015
479	328	323	1.014
545	330.5	326	1.014
636	333.5	329	1.012
682	334.5	330.5	1.012
767	336.5	333	1.011
			1.013

Die Abweichungen liegen vollkommen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Unterhalb eines Druckes von 150 mm werden derart konstante Werte nicht mehr erhalten; wahrscheinlich spielt hier die Adsorption des Ammoniakgases an die äußerst fein verteilten Verbindungen eine Rolle.

Die Ramsay-Youngsche Regel gibt nicht nur die Möglichkeit der Vorausberechnung von Tensionen bei den Ammoniakaten des gleichen Metalls, sondern man erhält sogar Konstanz, wenn man die Ammoniakate verschiedener Metalle vergleicht. Um die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs zu demonstrieren, verzichte ich in dieser Mitteilung darauf, alle Kurven in der Art zu vergleichen, wie dies oben für $\text{CdJ}_2/\text{CdBr}_2$ und $\text{ZnJ}_2/\text{ZnCl}_2$ geschehen ist, und bringe nur die Verhältnisse der Temperaturen, bei denen die untersuchten Körper die Tension 200 mm und 700 mm erreichen. Ich beschränke mich ferner darauf, nur eine Auswahl der untersuchten Verbindungen hier anzuführen; von den hier nicht angeführten macht keine einzige eine Ausnahme.

Verbindung	Dissoziationstemperatur bei		$T_1 : T_2$
	700 mm (T_1)	200 mm (T_2)	
$\text{NiCl}_2, 6 \text{NH}_3$	447	415.5	1.076
$\text{NiBr}_2, 6 \text{NH}_3$	460	429	1.059
$\text{CoCl}_2, 6 \text{NH}_3$	408	380.5	1.073
$\text{CoBr}_2, 6 \text{NH}_3$	448.5	414.5	1.082
$\text{FeCl}_2, 6 \text{NH}_3$	387	358	1.082
$\text{MnCl}_2, 6 \text{NH}_3$	362.5	335.5	1.080
$\text{ZnCl}_2, 6 \text{NH}_3$	331	307	1.078
$\text{ZnBr}_2, 6 \text{NH}_3$	339.5	315.5	1.076
$\text{ZnJ}_2, 6 \text{NH}_3$	335	312	1.074
$\text{CdCl}_2, 6 \text{NH}_3$	330.5	306.5	1.078
$\text{CdBr}_2, 6 \text{NH}_3$	355.5	330	1.077
$\text{CdJ}_2, 6 \text{NH}_3$	379	351	1.078
$\text{MgCl}_2, 6 \text{NH}_3$	303.5	283	1.073
$\text{CuCl}_2, 6 \text{NH}_3$	376	346	1.085

Mittel: 1.077

Die Konstanz ist also ausgezeichnet.

Es folgt aus dem Besprochenen, daß, wenn man eine einzige Tensionskurve genau aufgenommen hat, sich die ganze Tensionskurve eines anderen Hexaammoniakates berechnen läßt, wenn nur ein einziger Punkt davon ermittelt ist. Was hier für Ammoniakate gesagt ist, hat sicherlich auch seine Anwendung auf andere

Anlagerungs-Verbindungen, sowie auf jedes dissoziierende System überhaupt. Ja, selbst auf die Löslichkeit wird sich der Satz anwenden lassen, soweit dieselbe ohne Nebenerscheinungen, wie Ionisation, vor sich geht, denn die Löslichkeit ist eine Funktion der Tension, die der gelöste Körper im Raume des Lösungsmittels ausübt.

IV. Die Bildungswärmen.

Aus den Tensionskurven kann man bekanntlich nach der Formel $Q = \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_2}{p_1}$ die Bildungswärmen berechnen. Matignon¹⁾ hat bereits darauf aufmerksam gemacht, daß für gleiche Drucke der Quotient aus Bildungswärme und absoluter Temperatur angenähert konstant ist, eine Regel, die der Troutonschen entspricht. Ich konnte durch meine Messungen diese Beobachtung vollauf bestätigen. Die Bildungswärmen sind um so geringer, je niedriger der Zersetzungspunkt liegt. Daher ist diejenige der Jodidkomplexe stets (außer, wie erwähnt, beim Zink) größer als die der Bromidkomplexe, diese größer als die der Chloride, während die Sulfate eine noch geringere Bildungswärme haben, die z. B. von den Hypophosphiten und zahlreichen anderen Salzen noch unterboten wird. Ich zweifle nicht, daß auch Moduln der Bildungswärme existieren, ebenso wie Tensionsmoduln. Aber die van t'Hoffsche Formel gibt bereits für ganz geringe Beobachtungsfehler große Differenzen, so daß die Moduln der Bildungswärme nur angenähert in Erscheinung treten. Ich gebe im Folgenden so viel von den erhaltenen Resultaten, daß daraus hervorgeht, daß die Bildungswärme der Bromide stets höher als die der Chloride ist, nebst dem sich aus den Messungen ergebenden Wert für den Ausdruck Q:T. Unter t_1 , t_2 und t_3 ist die Temperatur bei 600, 200 und 500 mm Druck verstanden, T_3 ist die absolute Temperatur bei 500 mm. Es ist eigentlich nicht zulässig, ein so großes Tensionsintervall den Rechnungen zugrunde zu legen; da es sich hier aber nur um einen Vergleich handelt und bei großem Intervall die Beobachtungsfehler relativ klein werden so ist die Berechnungsart wohl gerechtfertigt. — Eine andere Methode zur Berechnung der Wärmetönungen würde sich aus der Nernstschen Formel

$$\log p = -\frac{Q}{4.571T} + 1.75 \log T + 3.3$$

ergeben.

¹⁾ C. r. 128, 103 [1899]; über Wert und Bedeutung dieser Regel vergl. z. B. Pollitzer, Die Berechnung chemischer Affinitäten, 1912, S. 127.

Verbindung	t ₁	t ₂	t ₃	Bild.-Wärme Q	Q : T ₃
Ni Br ₂ , 6 NH ₃	215	182.5	195.5	15.73 Cal.	0.034
Ni Cl ₂ , 6 NH ₃	170	142.5	165	14.71 »	0.033
Co Br ₂ , 6 NH ₃	171	141.5	165.5	13.71 »	0.031
Co Cl ₂ , 6 NH ₃	135	107.5	130	12.41 »	0.032
Zn Br ₂ , 6 NH ₃	63	42.5	59.5	11.36 »	0.034
Zn Cl ₂ , 6 NH ₃	55	33.6	51	10.27 »	0.032
Cd Br ₂ , 6 NH ₃	78.5	57	74.5	11.86 »	0.034
Cd Cl ₂ , 6 NH ₃	54.3	33.5	50.5	10.60 »	0.033
Cu Cl ₂ , 6 NH ₃	99.5	73.5	95	10.91 »	0.030
Mg Cl ₂ , 6 NH ₃	27.5	10	24.5	10.68 »	0.036
Fe Cl ₂ , 6 NH ₃	110.5	85	106.5	11.84 »	0.031
Mn Cl ₂ , 6 NH ₃	85.5	62.5	82	11.49 »	0.032

V. Ausführung der Versuche.

Die für die vorstehenden Versuche notwendigen Ammoniakate wurden sämtlich in der Weise bereitet, daß eine bestimmte Menge der entwässerten Metallverbindung in ein gewogenes Kugelrohr eingeführt und so lange mit Ammoniakgas behandelt wurde, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand. War die Absorption beendet, so hatte die Masse, die sich anfangs stark erwärmte, wieder Zimmertemperatur angenommen. Verließ die Absorption sehr langsam, da die Tension des entstehenden Ammoniakates eine große war (Calciumchlorid, Magnesiumchlorid), so wurde wohl auch in einer Kältemischung abgekühlt. Benutzt man nicht mehr als 10 g des Metallsalzes, so ist die Sättigung bei flottem Durchleiten von Ammoniak fast stets in zwei Stunden erreicht.

Die Halogenide des Nickels, Kobalts, zweiwertigen Eisens, Zinks, Cadmiums, Magnesiums, Berylliums, das Kupferchlorid, die Sulfate von Nickel, Kobalt und Eisen nahmen sämtlich je sechs Moleküle Ammoniak auf. Mangan- und Zinksulfat, auch die Hypophosphite von Kobalt und Nickel, besaßen diese Aufnahmefähigkeit nicht und wurden daher vorläufig nicht gemessen.

Im Folgenden sind für die benutzten Hexaammoniakverbindungen, soweit sie bisher in der Literatur nicht beschrieben sind, die gefundenen und berechneten Zahlen für die Ammoniakzunahme des entwässerten Salzes angegeben.

Es wurden absorbiert von	0.46 g BeCl ₂	6.83 g MgCl ₂	8.76 g MgJ ₂	8.50 g CdBr ₂
NH ₃	0.62 g	7.20 g	3.22 g	3.18 g
Ber. für 6 Mol. NH ₃	0.59 »	7.31 »	3.20 »	3.18 »

Es wurden	7.96 g	10.10 g	7.18 g	6.83 g	4.10 g	9.99 g
absorbiert von	ZnBr ₂	ZnJ ₂	FeBr ₂	MnCl ₂	MnBr ₂	MnJ ₂
NH ₃	3.48 g	3.18 g	3.37 g	5.70 g	2.00 g	3.25 g
Ber. für 6 Mol. NH ₃	3.60 »	3.22 »	3.40 »	5.53 »	1.95 »	3.28 »

Die äußeren Eigenschaften dieser Verbindungen stehen mit den Angaben der Literatur im Einklang; diejenigen von ihnen, die bisher nicht beschrieben worden sind, ähneln vollkommen den bekannten. Für alle Verbindungen charakteristisch ist ihr geringes spezifisches Gewicht.

Die Ausführung der Messungen gestaltete sich sehr einfach. Die Substanz befand sich in einem Rundkölbchen von etwa 6 ccm Inhalt, das zu $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ gefüllt war. Dies Kölbchen hatte einen engen Hals, der mittels eines Bleirohres und Piceindichtung mit einem Manometer verbunden war. Das Manometer stand andererseits mit einer Quecksilberluftpumpe in Verbindung. Zu Beginn des Versuches wurden Kölbchen und Manometer leer gepumpt und dann ein Ölbad angeheizt, in dem sich das Kölbchen befand. Durch einen Thermostaten konnte die Temperatur des Ölbadcs beliebig eingestellt werden. Man hielt so lange bei bestimmter Temperatur, bis das Quecksilber im Manometer nicht mehr stieg und notierte dann den zu dieser Temperatur gehörigen Druck im Manometer. Die Druckeinstellung war meist nach einer Viertelstunde beendet, so daß es möglich ist, innerhalb eines halben Arbeitstages die ganz genaue Temperatur-Druckkurve einer Verbindung aufzunehmen. Als viel weniger praktisch erwies sich die Anwendung eines Luftbades, in dem, wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft, die Erwärmung des Kölbchens wesentlich langsamer erfolgt.

Alle Kurven wurden wiederholt aufgenommen und die oben angegebenen Temperaturpunkte, aus denen sich nach den angegebenen Regeln auch alle anderen berechnen lassen, beanspruchen eine ziemlich große Genauigkeit. Die Fehlergrenzen dürften etwa einen Grad nicht übersteigen.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.