

KOMBINIERTE DERIVATOGRAPHISCHE UND THERMOGAS-TITRIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN VON VERBINDUNGEN, DIE UNTER ABSPALTUNG VON AMMONIAK ZERFALLEN\*

J. PAULIK und F. PAULIK

*Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Technischen Universität, Budapest*

(Eingegangen am 1. Oktober 1970)

A complex derivatographic and thermogas-titrimetric method was used for the investigation of  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  and  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . The ammonia liberated during thermal treatment was found to decompose to a small extent for all three compounds in the final stage of the investigation, i.e. at high temperatures. It was also found that ammonia and structural water left practically simultaneously and not in two independent, separate steps.

Die üblichen thermoanalytischen Methoden geben keine eindeutige Aufklärung über den genauen Verlauf von solchen thermischen Zersetzungen, bei welchen nicht bloß ein, sondern zwei oder mehrere gasförmige Zerfallsprodukte aus der Probe entweichen. Ein solcher Fall liegt z. B. beim thermischen Zerfall von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vor, aus welchem beim Erhitzen Kristallwasser, Ammoniak und Konstitutionswasser freigesetzt werden. In solchen und in ähnlichen Fällen geben sogar komplexe thermoanalytische Methoden, wie z. B. die Derivatographie [1, 2], bei der die thermogravimetrische (TG), derivativ-thermogravimetrische (DTG), differentialthermoanalytische (DTA) und Temperaturkurve (T) einer einzigen Probe simultan ermittelt wird, kein getreues Bild über den Verlauf der Bildung der gasförmigen Zerfallsprodukte. Die TG und DTG Kurven, die übrigens eine sehr genaue quantitative Auswertung ermöglichen, geben nur darauf Antwort, wie groß der durch das Entweichen der verschiedenen gasförmigen Stoffe verursachte gesamte Gewichtsverlust im gegebenen Zeitpunkt war. Keine Aufklärung wird darüber erhalten, in welchem Temperaturbereich und in welcher Menge die einzelnen Zerfallsprodukte frei wurden.

Zum Studium solcher Probleme haben wir schon früher unsere kombinierte derivatographische und thermogastitrimetrische Methode [3] ausgearbeitet, die sich natürlich nicht nur zur Ammoniakbestimmung, sondern zur Bestimmung von allen solchen Zerfallsprodukten eignet, deren Menge titrimetrisch erfaßbar ist. So können u.a. freigesetzte Säureanhydride, Säuren, Basen und Halogene ohne Schwierigkeit bestimmt werden. Darüber hinaus haben wir auch zur direkten Messung der Bildung von CO [4] und  $\text{H}_2\text{O}$  [5] ein Verfahren ausgearbeitet.

\* Teilweise vorgetragen an der 3. Ungarischen Konferenz für Analytische Chemie, Budapest, August 1970.

Die automatisierte Einrichtung für kombinierte derivatographische und thermogastitrimetrische Untersuchungen ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die Einrichtung bedeutet im Vergleich zum früheren Gerät einen Fortschritt nicht

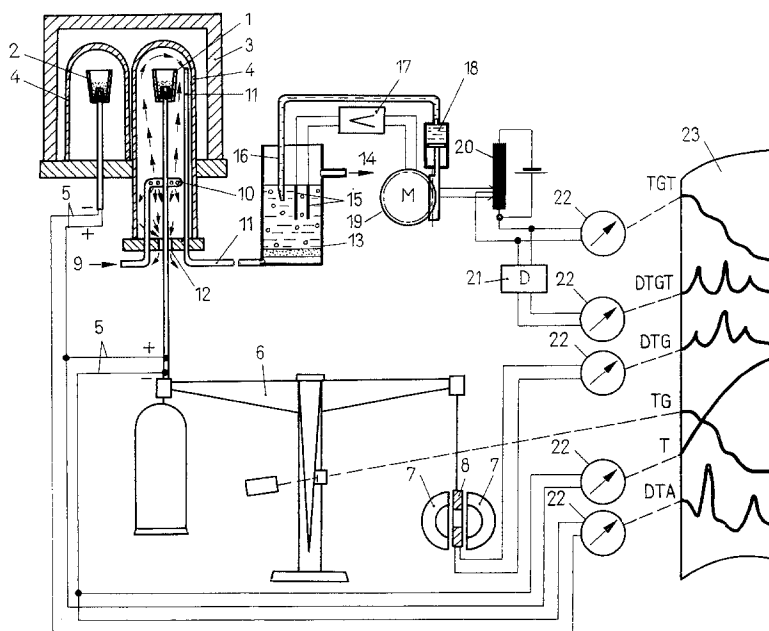


Abb. 1. Prinzip der kombinierten derivatographischen und thermogastitrimetrischen Einrichtung. 1. Probe, 2. Inertstoff, 3. Ofen, 4. Quarzglocken, 5. Thermoelemente, 6. Waage, 7. permanente Magneten, 8. Spule, 9. Einführung von Trägergas, 10. Einleitung des Trägergases, 11. Gasableitungsrohr, 12. Öffnung zur Ableitung des überschüssigen Gases, 13. Absorber, 14. Gasabsaugung, 15. Elektroden, 16. Einführung der Maßlösung, 17. Verstärker, 18. automatische Bürette, 19. Motor der automatischen Bürette, 20. Potentiometer, 21. Deriviereinrichtung, 22. Galvanometer, 23. Photopapier

nur durch das Automatisieren der thermogastitrimetrischen Messung, sondern ermöglicht auch die Aufnahme der derivierten thermogastitrimetrischen Kurve. Das Gerät registriert auch die TG, DTG, DTA und T Kurven nach dem Prinzip der derivatographischen Messungen [1, 2].

In das Innere der die Probe umgebenden Quarzglocke strömt durch Öffnung 10 ein inertes Trägergas. Der Gasstrom sichert einerseits die vollkommene Fernhaltung der Luft aus dem Glockeninneren und andererseits eine quantitative Abfuhr der entstehenden gasförmigen Zerfallsprodukte. Die kontinuierliche Austragung der Zerfallsprodukte mit Hilfe des Trägergases erfolgt durch Rohr 11, welches zum Absorber 13 führt. Das kontinuierliche Absaugen wird durch die an Stelle 14 zustandegebrachte Druckverminderung gesichert. Die vom Gasstrom mitgeführten Zerfallsprodukte werden von der Absorptionsflüssigkeit

aufgenommen, wodurch zwischen den in die Absorberlösung tauchenden Elektroden 15 eine kleine Verschiebung des Potentialunterschiedes entsteht. Eine automatische Bürette wird durch den mit den Elektroden verbundenen Verstärker betätigt. Die Bürette versetzt die Absorberlösung solange mit Maßlösung, bis der Potentialunterschied zwischen den beiden Elektroden wieder den ursprünglichen Wert erreicht. Die Geschwindigkeit der Maßlösungszugabe verfolgt automatisch die Geschwindigkeit der Bildung der gasförmigen Zerfallsprodukte, genauer gesagt, die Geschwindigkeit ihrer Aufnahme durch die Absorberlösung. Zusammen mit dem Kolben der Bürette bewegt sich der Kontaktschieber eines Potentiometers. Das Lichtzeichen des mit dem Potentiometer verbundenen Galvanometers zeichnet demgemäß die thermogastitrimetrische (TGT) Kurve auf. Diese Kurve beschreibt den Verlauf der Abspaltung der gasförmigen Zerfallsprodukte. Das Potentiometer ist außer dem Galvanometer auch mit einer Deriviereinheit (21) verbunden. Der an diese angeschlossene Galvanometer zeichnet auf dem lichtempfindlichen Papier die derivierte thermogastitrimetrische (DTGT) Kurve auf.

Im folgenden wird über die mit  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  und  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  durchgeführten Untersuchungen berichtet. Eine gemeinsame charakteristische Eigenschaft dieser drei Verbindungen ist, daß sich während ihrer thermischen Zersetzung Ammoniak abspaltet. Darüber hinaus entweicht aus dem  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  Konstitutionswasser, während aus dem  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  Konstitutions- und Kristallwasser freigesetzt wird.

### Experimentelles

$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  wurde aus  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$  nach Sørensen [6] bereitet.

$\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  wurde aus einer schwach sauren  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung unter Sieden mit Diammoniumhydrogenphosphat nach Winkler [7] gefällt.

Die Bereitung von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  erfolgte ebenfalls nach Winkler [8] ähnlich wie oben.

Bei der Aufnahme der Thermogramme von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  und  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  empfiehlt es sich, die TGT Kurve anstatt der  $\text{NH}_3$ -Abspaltung, der Abspaltung von  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  entsprechend zu konstruieren. Um die Thermogramme mit den Tabellendaten besser vergleichen zu können, wurden neben den  $\text{NH}_3$ -Werten in den Tabellen die damit äquivalenten  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  Werte gleichfalls angegeben.

Der Ammoniakgehalt der Verbindungen wurde nach Alkalisieren und Überdestillieren des Ammoniaks acidimetrisch bestimmt. Diese Ergebnisse sind in den Spalten II der Tabellen angeführt. In der Spalte I ist immer der theoretische Wert des Ammoniakgehaltes angegeben.

Das im Laufe der thermischen Untersuchungen freigesetzte Ammoniak wurde in einer auf pH 3.5 eingestellten wäßrigen Absorptionslösung aufgefangen. Durch Zugabe von 0.1 n HCl-Maßlösung aus einer automatischen Titriereinrichtung

wurde der pH der Absorberlösung dauernd beim ursprünglichen Wert von 3.5 gehalten. Die Menge des der verbrauchten Maßlösung äquivalenten Ammoniaks ist in Spalte III angegeben.

Sowohl zu den Kontrollversuchen als auch zu den thermoanalytischen Messungen wurden annähernd gleich große Einwaagen angewandt. Die eingewogenen Mengen betragen bei  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  etwa 80 mg, bei  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  etwa 300 mg und bei  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  etwa 350 mg. Die thermischen Messungen wurden bei  $10^\circ/\text{Min}$  Aufheizungsgeschwindigkeit durchgeführt. Als inertes Gas diente Stickstoff, der von seinem Sauerstoffgehalt mit Hilfe eines Katalysators BTS (Hersteller: BASF) befreit wurde. Die Einleitung des Stickstoffs erfolgte an Stelle 9 der Abb. 1 mit einer Geschwindigkeit von 20 Liter/Stunde, während das Inertgas an Stelle 14 mit einer Geschwindigkeit von 6 Liter/Stunde abgesaugt wurde. Unter solchen Versuchsbedingungen betrug die Verspätung der TGT Kurve bezogen auf die TG Kurve 60 Sekunden. In den Thermogrammen wurde diese Verspätung in Korrektion genommen, u. zw. derart, daß beim Zeichnen jeder Punkt der DTG Kurve um einen  $10^\circ$  entsprechenden Wert nach links verschoben wurde.

### Versuchsergebnisse

Abb. 2 zeigt die thermische Zersetzung von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  als Funktion der Temperatur. Die DTA Kurve läßt erkennen, daß sich ausschließlich endothermische Vorgänge abspielen. Ihr Verlauf stimmt mit dem der DTG und DTGT Kurven überein, darauf hinweisend, daß während der Untersuchung außer den mit Gewichtsänderung verbundenen Vorgängen keine andere Änderung, wie z. B. Modifikationsänderung, vor sich ging. Diese würde nämlich, wie bekannt, weitere, in den beiden erwähnten Kurven nicht auffindbare endothermische oder exothermische Spitzen auf der DTA Kurve bewirken.

Die Tatsache, daß sowohl der Verlauf der DTG und DTGT Kurven als auch die Spitzentemperaturen der beiden Kurven übereinstimmen, beweist, daß beide Kurven die Geschwindigkeit eines einzigen Vorganges, namentlich die der Ammoniakabspaltung darstellen.

Die TG Kurve zeigt eine in drei Stufen verlaufende Zersetzung. Die erste Stufe entspricht dem Entweichen von 4 Mol, die zweite und dritte Stufe dagegen dem weiteren Entweichen von je 1 Mol Ammoniak. Der Verlauf der TGT Kurve entspricht im wesentlichen dem der TG Kurve, woraus folgt, daß im Laufe der Zersetzung außer Ammoniak keine anderen Zerfallsprodukte entweichen. Gegen Ende der Untersuchung läßt sich jedoch ein geringer Unterschied zwischen den TG und TGT Kurven beobachten. Im Laufe der dritten Zerfallsstufe entfernen sich die beiden Kurven immer mehr voneinander und bis zum Ende der Messung ergibt sich ein 0.70%igem Gewichtsverlust entsprechender Unterschied zwischen ihnen. Diese Erscheinung läßt sich mit der geringfügigen Zersetzung des freigesetzten Ammoniaks erklären. Während die TG Kurve die gesamte Menge des

freigewordenen Ammoniaks darstellt, informiert die TGT Kurve nur über die Menge des gebildeten, unzersetzten Ammoniaks. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse unserer Kontrollversuche stehen mit den angeführten Beobachtungen in gutem Einklang. Die Daten in den Spalten II und III der Tabelle zeigen eine Abweichung von etwa 0.68%, was ebenfalls auf die Zersetzung des Ammoniaks hinweist.

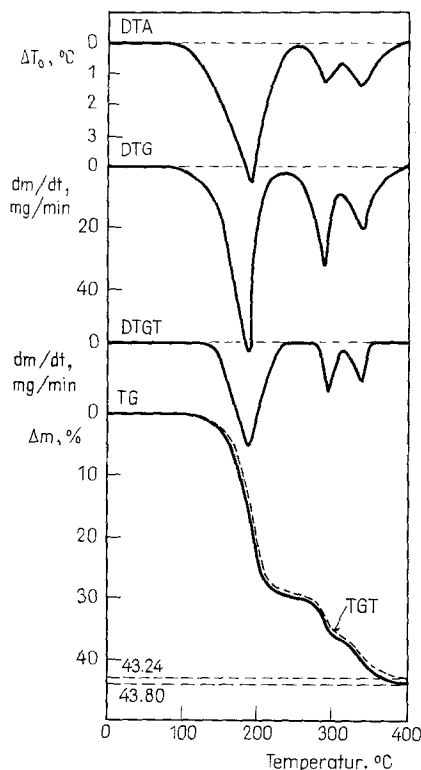
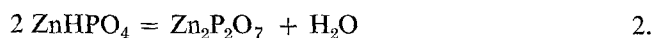


Abb. 2. Thermische Kurven von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$

Die TG und TGT Kurven geben nicht nur über das Maß der Ammoniakzersetzung Auskunft, sondern informieren auch darüber, daß dieser Vorgang im Temperaturbereich zwischen 300 und 400° vor sich geht.

Die thermische Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  läßt sich mit folgenden Gleichungen beschreiben:



Der thermische Zerfall von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  geht in zwei Stufen vor sich. Diese Beobachtung veranlaßte die früheren Forscher dieses Themas, einen

Tabelle 1  
Ammoniakgehalt von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$

I	II	III
$\text{NH}_3$ %	$\text{NH}_3$ %	$\text{NH}_3$ %
berechnet	gefunden nach Alkalisieren und Überdestillieren	gefunden im Laufe von thermogastitri- metrischen Messungen
44.08	43.70	43.10
	44.05	43.38
	44.00	43.25
	43.92	43.24

Zusammenhang zwischen den zwei Zerfallsstufen und dem Verlauf der zwei Reaktionen zu finden [9, 10]. Die Größen der im Laufe der ersten und zweiten Stufe eintretenden Gewichtsverluste konnten jedoch mit den beschriebenen Reaktionen (siehe die Gleichungen) stöchiometrisch nicht in Einklang gebracht werden. Daher setzte sich allgemein die Ansicht durch, in der Anfangsperiode der Zersetzung entweiche hauptsächlich Ammoniak und in der Schlußperiode hauptsächlich Wasser aus der Probe [9].

Auf Grund unserer thermogastitrimetrischen Ergebnisse stellten wir fest, daß Ammoniak auch in der Schlußperiode der Messung mit einer bedeutenden Geschwindigkeit aus der Probe entweicht. Wir nahmen an, daß die in den Gleichungen 1 und 2 dargestellten Zerfallsreaktionen nicht unabhängig voneinander

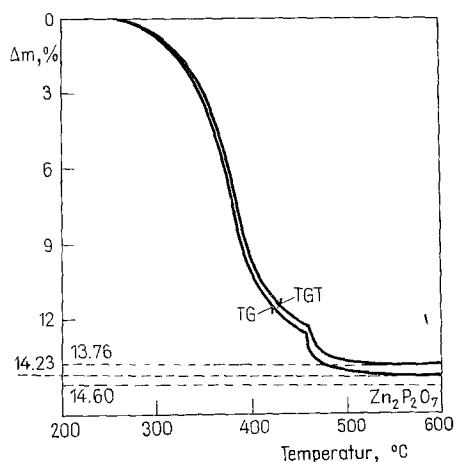


Abb. 3. TG und TGT Kurven der thermischen Zersetzung von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$

verlaufen. Verliefe die Abspaltung von Ammoniak und Wasser praktisch gleichzeitig, so müßten die TG und TGT Kurven miteinander übereinstimmen, falls beim Zeichnen der TGT Kurve Äquivalenzwerte von  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  und nicht die von  $\text{NH}_3$  in Betracht genommen werden. Da die in Abb. 3 dargestellten TGT und TG Kurven des  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ -Zerfalls denselben Verlauf zeigen, läßt sich feststellen, daß die in den Gleichungen 1 und 2 beschriebenen Zerfallsreaktionen miteinander parallel verlaufen.

In der Schlußperiode des Zerfalls zeigen jedoch die TG und TGT Kurven eine geringfügige Abweichung im Verlauf. Den Daten der Spalten II und III der Tabelle 2 entsprechend, läßt sich dies keineswegs bloß mit dem Zerfall des Ammoniaks erklären. Der Ammoniakzerfall allein würde nur eine Differenz von 0.23% (13.99–13.76) zwischen den TG und TGT Kurven verursachen. Diese zeigen jedoch bei 600° eine 0.47%ige Abweichung. Der Vergleich der Daten in den Spalten I und II läßt einen 0.61%igen Unterschied zwischen den  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  repräsentierenden Werten erkennen. Aus der Gesamtdifferenz würden 0.40% auf Ammoniak und 0.21% auf Wasser entfallen. Es ist daher anzunehmen, daß die Probe infolge der Herstellungsumstände weniger Ammoniak enthielt und ein Teil der Verbindung als  $\text{ZnHPO}_4$  vorlag. Aus diesem entstand beim Erhitzen 1/2 Mol Wasser, was einen 0.21%igen Gewichtsüberschuß im Verhältnis zur TGT Kurve bewirkte. Dies vor Augen haltend, stimmen die Meßergebnisse schon gut überein.

Eine ähnliche Übereinstimmung ist festzustellen, wenn die theoretischen und gemessenen Werte des Gewichtsverlustes verglichen werden. Die hier auftretende 0.37%ige Abweichung läßt sich ebenfalls mit dem etwa 0.40%igen Ammoniakdefizit der Probe erklären (siehe die Spalten I und II der Tabelle 2).

Tabelle 2  
Ammoniakgehalt von  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$

I		II		III	
$\text{NH}_3$ %	$\text{NH}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ %	$\text{NH}_3$ %	$\text{NH}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ %	$\text{NH}_3$ %	$\text{NH}_3 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ %
berechnet		gefunden nach Alkalisieren und Überdestillieren		gefunden im Laufe von thermogastitrimetrischen Messungen	
9.55	14.60	9.13	13.99	8.97	13.76
		9.17			
		9.15			
		9.15			
				9.01	
				9.02	
				9.00	

Die thermische Zersetzung des  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  kann mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

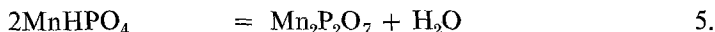


Abb. 4 zeigt die Zerfallskurven von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die TG Kurve wurde auf Grund von Meßergebnissen gezeichnet. Wir nahmen an, daß dem  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  gleichend, das Ammoniak und das Konstitutionswasser sich gemäß den Gleichungen 4 und 5 gleichzeitig bilden. Daher wurde auch in diesem Fall die TGT Kurve den  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  Äquivalenten entsprechend umgerechnet und gezeichnet. Als Differenz der TG und TGT Kurven läßt sich die  $\text{H}_2\text{O}$  Kurve konstruieren. Diese stellt den Verlauf der Kristallwasserabspaltung in jenem Falle dar, wenn Ammoniak und Konstitutionswasser tatsächlich parallel frei werden. Diese Kurve ist in der Abbildung gestrichelt gezeichnet.

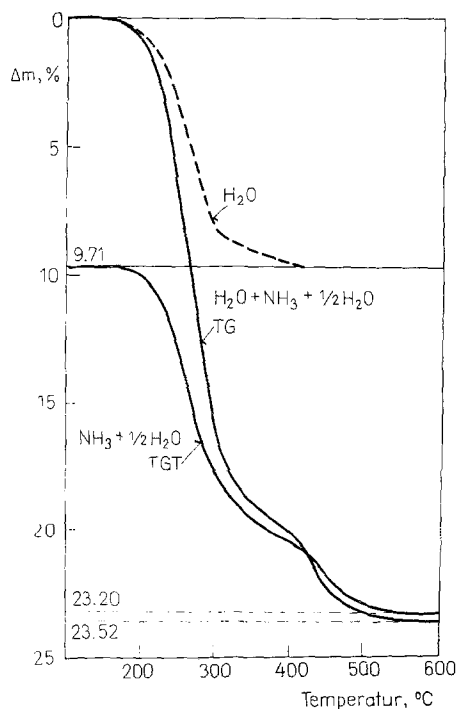


Abb. 4. TG und TGT Kurven der thermischen Zersetzung von  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

chungen 4 und 5 gleichzeitig bilden. Daher wurde auch in diesem Fall die TGT Kurve den  $\text{NH}_3 + 1/2\text{H}_2\text{O}$  Äquivalenten entsprechend umgerechnet und gezeichnet. Als Differenz der TG und TGT Kurven läßt sich die  $\text{H}_2\text{O}$  Kurve konstruieren. Diese stellt den Verlauf der Kristallwasserabspaltung in jenem Falle dar, wenn Ammoniak und Konstitutionswasser tatsächlich parallel frei werden. Diese Kurve ist in der Abbildung gestrichelt gezeichnet.

Die auf der Abbildung gezeigte  $\text{H}_2\text{O}$  Kurve widerspiegelt jedoch wahrscheinlich nicht den genauen Verlauf der Kristallwasserabspaltung. Darauf weist der



sich in der Nähe von 300 °C zeigende Knickpunkt und das Verziehen der Kurve bis 400 °C hin.

Eine derartige Gestaltung der Kurve läßt sich nach unserer Annahme damit erklären, daß infolge der Freisetzung des Kristallwassers, die Wasserdampfkonzentration in dem die Probe unmittelbar umgebenden Luftraum zunimmt, was den Verlauf des in Gleichung 5 dargestellten reversiblen Vorganges im Verhältnis zur Gleichung 4 zurückdrängt. In diesem Fall würde der Abschnitt über 300 °C der H<sub>2</sub>O Kurve nicht bloß das Entweichen von Kristallwasser darstellen, sondern infolge des zurückgedrängten Gleichgewichtes auch die Abspaltung eines Teiles des mit Verspätung freigesetzten Konstitutionswassers repräsentieren.

Beim Zeichnen der TGT Kurve diente das Niveau des Kristallwassergehaltes als Ausgangspunkt. In diesem Fall ließ sich in den Schlußabschnitten der TG und TGT Kurven eine etwa 0.50% betragende Differenz beobachten, die nach den Daten der Spalten II und III der Tabelle 3 ebenfalls mit dem geringfügigen Zerfall von Ammoniak zu erklären ist.

Tabelle 3  
Ammoniakgehalt von MnNH<sub>4</sub>P<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O

I		II		III	
NH <sub>3</sub> %	NH <sub>3</sub> + + 1/2 H <sub>2</sub> O %	NH <sub>3</sub> %	NH <sub>3</sub> + + 1/2 H <sub>2</sub> O %	NH <sub>3</sub> %	NH <sub>3</sub> + + 1/2 H <sub>2</sub> O %
berechnet		gefunden nach Alkalisieren und Überdestillieren		gefunden im Laufe von thermogatitrimetrischen Messungen	
9.16	13.98	9.21 9.14 9.15 9.17	14.00	8.82 8.80 8.85 8.82	13.49

### Literatur

1. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, Z. Anal. Chem., 160 (1958) 241.
2. F. PAULIK, J. PAULIK und L. ERDEY, Talanta, 13 (1966) 1405.
3. J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY, Mikrochim. Acta, (1966) 886.
4. J. PAULIK, F. PAULIK und L. ERDEY, Anal. Chim. Acta, 44 (1969) 153.
5. P. MARIK, É. BUZÁGH, J. INCZÉDY, J. PAULIK und L. ERDEY, Proc. III. Anal. Chem. Conf. Budapest 1970, II., 235.
6. S. P. L. SÖRENSEN, Z. Anorg. Chem., 5 (1894) 354.
7. L. WINKLER, Z. Angew. Chem., 34 (1921) 235.
8. L. WINKLER, Z. Angew. Chem., 35 (1922) 234.
9. L. ERDEY, G. LIPTAY, S. GÁL und F. PAULIK, Periodica Polytech., 5 (1961) 209.
10. L. ERDEY und S. GÁL, Talanta, 10 (1963) 23.

RÉSUMÉ — On a étudié la décomposition thermique de  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ , de  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  et de  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans l'azote, en combinant l'emploi du "Derivatograph" avec le titrage des gaz dégagés. Pour les trois composés, on a observé une légère décomposition de l'ammoniac dégagé, pendant l'étape finale de la décomposition, c'est-à-dire aux températures élevées. Dans le cas des phosphates ammoniacaux, l'ammoniac et l'eau se dégagent presque en même temps et non en deux étapes successives.

ZUSAMMENFASSUNG — Verfasser untersuchten mit Hilfe der kombinierten derivatographischen und thermogastitrimetrischen Methode die thermische Zersetzung von  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  und  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Die Untersuchungen wurden in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Es wurde festgestellt, daß sich das entweichende Ammoniak in geringem Maße in allen drei Fällen zersetzt. Die Zersetzung des Ammoniaks erfolgte immer nur in der letzten Periode der Untersuchungen, d. h. bei höheren Temperaturen. Es wurde ferner gefunden, daß in den untersuchten Ammoniumphosphatverbindungen die Abspaltung von Ammoniak und die Freisetzung von Wasser nahezu gleichzeitig, in zwei voneinander nicht trennbaren Vorgängen verläuft.

Резюме — Комплексный метод дериватографии и термо-газовой титриметрии может быть применен для исследований  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  и  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что аммиак, образующийся при термической обработке всех троих соединений в небольшой мере распадается в последней стадии измерений, т. е. при высокой температуре. Кроме этого установили, что аммиак и структурная вода удаляются одновременно и не в двух независимых ступенях.