

Über Ammoniakate, welche nur im überkritischen Gebiete des Ammoniaks beständig sind.

Von

G. F. Hüttig und O. Kollmann.

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
der Technischen Hochschule Graz.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 26. April 1951.)

Zwecks Feststellung der im stabilen Zustand existenzfähigen Ammoniakate eines Salzes und zwecks Umgrenzung deren Existenzgebiete innerhalb des Temperatur ($= t$)/Druck ($= p$)-Diagrammes (vgl. z. B. Abb. 4) haben *W. Biltz* und Mitarbeiter¹ die Methoden des isothermen (vgl. z. B. die Darstellung in Abb. 3) oder des isobaren Abbaues angewendet. In dem t/p -Diagramm bilden sich die Bedingungen, unter denen ein bestimmtes Ammoniakat *gleichzeitig* mit seinem nächst niederen Abbauprodukt beständig ist, auf Kurven (Isochoren) ab, wohingegen das Existenzgebiet eines Ammoniakates für sich allein durch die Flächen dargestellt wird, die zwischen je zwei benachbarten Isochoren liegen. Entsprechend dem *Nernstschen* Wärmesatz in seiner näherungsweise Anwendung kann aus der experimentellen Feststellung eines einzigen Isochorenpunktes nicht nur der Verlauf der übrigen Isochoren näherungsweise angegeben werden, sondern auch die ungefähre Wärmetönung Q , welche bei der Bildung des Ammoniakates aus seiner nächst niederen Abbauverbindung frei wird. Stellt man die thermochemische Gleichung so auf, daß sie sich auf 1 Mol des addierten NH_3 bezieht, so wird diese Wärmetönung $= Q$ um so kleiner sein, je weiter nach links die Isochore in dem t/p -Diagramm liegt.

Die in der Abb. 4 gegebene Darstellung bezieht sich auf das System $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$. Hierbei sind die bei einem $p_{\text{NH}_3} < 1$ Atm. aufgenommenen

¹ Vgl. z. B. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, *Z. anorg. allg. Chem.* **109**, 89, 111 (1919).

Beobachtungen von *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* ausgeführt worden. Wir können auf dieser Grundlage feststellen, daß es im stabilen Zustand nur die Verbindungen des FeCl_2 mit 1 bzw. 2 bzw. 6 NH_3 und natürlich das flüssige NH_3 gibt, wohingegen im stabilen Zustand die Verbindungen des FeCl_2 mit 3 bzw. 4 bzw. 5 NH_3 und ebenso alle Verbindungen mit einem größeren Gehalt als 6 NH_3 nicht existenzfähig sind. Die Instabilität müssen wir uns so vorstellen, daß die hiervon betroffenen Konfigurationen

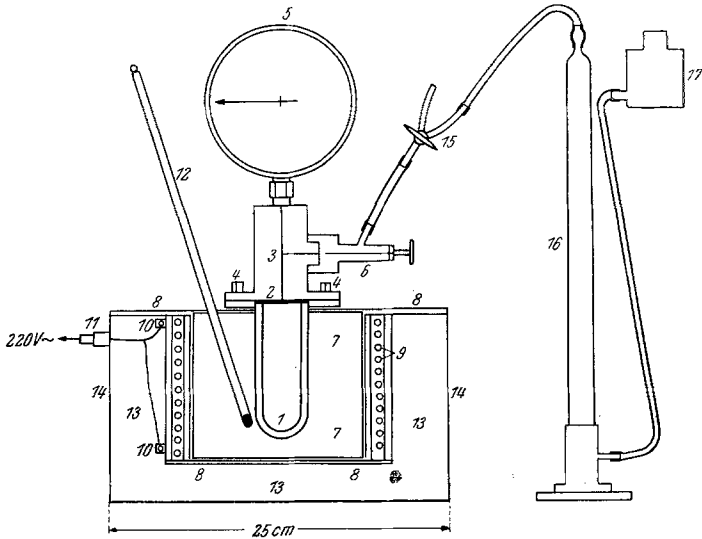


Abb. 1. Versuchsanordnung zum messenden Abbau von Ammoniakaten im überkritischen Gebiete des Ammoniaks: 1 = Reaktionsraum (Autoklav). — 2 = Bleidichtung. — 3 = Kopf des Autoklaven mit Bohrungen zum Ventil-Manometer. — 4 = vier Halteschrauben. — 5 = Manometer (1 bis 250 atü). — 6 = Nadelventil. — 7 = Aluminiumblock. — 8 = Asbestpappe. — 9 = Heizwicklung aus Kanthaldraht. — 10 = elektrische Anschlüsse. — 11 = Anschluß an die 220-V-Leitung. — 12 = Thermometer. — 13 = Abschirmung aus Kieselgur und Magnesia. — 14 = Blechbehälter. — 15 = Dreiweghahn. — 16 = Gasbürette. — 17 = Niveaugefäß.

(z. B. das $\text{FeCl}_2 \cdot 5 \text{NH}_3$) einen Zersetzungsdruck haben, der höher ist als derjenige einer ammoniakreicheren Verbindung (z. B. des $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$), so daß selbst bei einer Bildung der instabilen Verbindung diese disproportionieren müßte in eine stabile ammoniakreichere (bei dem gewählten Beispiel das $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$) und eine stabile ammoniakärmere (hier das $\text{FeCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$) Verbindung. Das ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß keine Verbindung als thermodynamisch stabile Verbindung existieren kann, wenn deren Q kleiner ist als dasjenige einer ammoniakreicheren Verbindung. Aus der gleichen Überlegung heraus kann es keine stabilen Ammoniakate geben, deren Q kleiner ist als die Verdampfungswärme des flüssigen NH_3 , also kleiner als etwa 6000 bis 4000 cal.

Diese letztere Aussage läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß sie nicht mehr gilt, wenn man in die Betrachtung Temperaturgebiete einbezieht, welche oberhalb der kritischen Temperatur des Ammoniaks ($t = + 130^{\circ} \text{C}$, $p = 115 \text{ Atm.}$) liegen. Hier gibt es keine flüssige Phase mehr, sie kann also hier auch nicht als Konkurrent um die Stabilität der Ammoniakate auftreten. In diesem „überkritischen“ Gebiet wäre also auch eine stabile Existenzfähigkeit von höheren Ammoniakaten mit einem $Q <_{a}^{*} 4000 \text{ cal}$ denkbar. Ja, sogar die Möglichkeit, daß es

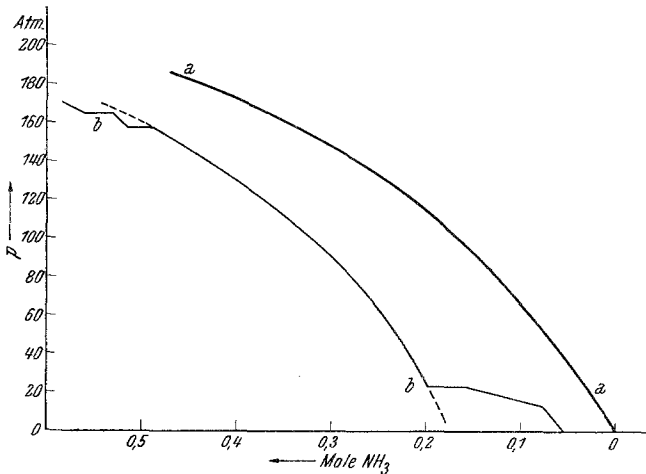


Abb. 2. Beispiele von isothermen Abbaukurven.

hier Ammoniakate mit negativem Q gibt, also Ammoniakate, deren Bildung aus den bekannten stabilen Ammoniakaten nach einer endothermen Additionsreaktion verläuft, ist nicht von vornherein auszuschließen. Mit der experimentellen Prüfung dieser Aspekte beschäftigt sich die vorliegende Mitteilung.

Die gemeinsam mit *W. Dauschan*² entwickelte Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 schematisch gezeichnet und erläutert. Um eine Versprödung des Autoklaven bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, wurde dieser aus KMO-Sonderstahl der Fa. Gebr. Böhler in Kapfenberg hergestellt. Nach Fertigbau wurde die Anlage auf hohe Zug- und Druckfestigkeit vergütet. Um in den kleinen Räumen, welche aus dem Heizblock herausragen, eine Kondensation des Ammoniaks zu verhindern, bestrahlte eine Elektroplatte mit ihrer ganzen Fläche den Kopf des Autoklaven und das Manometer bei allen Versuchen in der gleichen Weise, so daß die Temperatur an der kältesten Stelle des Gerätes 140°C nicht unterschritt.

Zwecks Eichung dieser Anordnung wird in den Autoklaven ein Glaskörper eingelegt, der gleich ist dem Volumen von Gefäß plus Einwaage der nachfolgenden eigentlichen Messung. In dem Autoklaven wird bei der Temperatur

² Vgl. die nachfolgende Abhandlung.

der festen Kohlensäure eine solche Menge von weitgehend gereinigtem und getrocknetem NH_3 eingeführt, daß nach Anschluß des Autoklaven und Anheizen auf etwa 200° sich ein Druck von größenordnungsmäßig 200 Atm. (= physikalische Atmosphären) einstellt. Nun wird bei konstanter Temperatur (= t) der Ammoniak in gemessenen Portionen (Gasbürette mit einem mit NH_3 gesättigten Paraffinöl als Verschlusflüssigkeit) abgelassen und nachher jedesmal der zugehörige Wert p am Manometer abgelesen. Wenn auf diese Weise der gesamte Überdruck aus dem Autoklaven beseitigt ist, so kann man die Ergebnisse in einer Kurve darstellen, wie sie beispielsweise in der Abb. 2 als Kurve *a* gezeichnet ist. In dieser Abb. 2 ist auf der Abszisse die jeweils in der Apparatur enthaltene Anzahl Mole NH_3 aufgetragen und auf der Ordinate der bei einer Temperatur $t = 208^\circ \text{C}$ beobachtete zugehörige Druck in Atm. Die so ermittelte „Eichkurve“ *a* stimmt mit dem aus einer modifizierten *van der Waalsschen* Gleichung errechneten Verlauf gut überein.

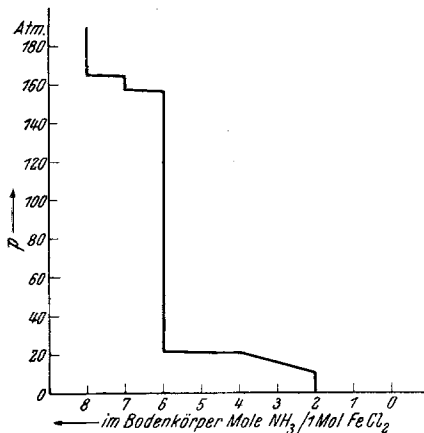


Abb. 3. Veränderung des an das FeCl_2 gebundenen NH_3 -Gehaltes (Mole $\text{NH}_3/1$ Mol FeCl_2) im Verlaufe des bei 208° durchgeführten isothermen Abbaues.

Nachdem die Eichkurve *a* aufgenommen worden war, wurde der Versuch in der gleichen Weise wiederholt, jedoch vor der Füllung des Autoklaven mit NH_3 , in diesem Fall $3,630 \text{ g FeCl}_2$, in einem offenen Wägegläschen eingeführt. Das FeCl_2 wurde in der gleichen Weise hergestellt, wie es bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* (loc. cit.) beschrieben ist. Als Ergebnis dieser Versuchsreihe resultierte die in der Abb. 2 gezeichnete Kurve *b*. Durch Vergleich der Kurve *b* mit der Eichkurve *a* kann für jeden Druck angegeben werden, wie groß der Gehalt der in dem festen Bodenkörper enthaltenen Menge NH_3 war. Charakteristisch für den Verlauf des Abbaues sind die horizontalen Kurvenäste, welche das Vorhandensein zweier fester Phasen konstanter Zusammensetzung bezeichnen. Da die Lage einer Gesamtkurve durch etwa 140 experimentell bestimmte Punkte festgelegt ist, so sind auch die relativ kurzen Horizontalen in der linken oberen Ecke der Abb. 2 durch je 6 bis 7 Punkte belegt.

Auf der Grundlage der Abb. 2 sind in der Abb. 3 auf der Abszisse die Anzahl Mole NH_3 pro 1 Mol FeCl_2 eingetragen, welche bei $t = 208^\circ$ und dem auf der Abszisse aufgetragenen Druck = p (Atm.) in dem Bodenkörper enthalten waren. Der sich so ergebenden bekannten Treppenkurve entnimmt man, daß außer den bereits bekannten FeCl_2 -Ammoniakaten *in dem überkritischen Gebiet auch noch ein $\text{FeCl}_2 \cdot 8 \text{ NH}_3$ und ein $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{ NH}_3$ existenzfähig ist.*

Die gleichen Versuchsreihen, wie sie vorangehend (Abb. 1 bis 3) für $t = 208^\circ$ beschrieben sind, wurden mit den prinzipiell gleichen Ergebnissen auch bei 195, 204, 219, 244 und 275° ausgeführt. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind in der ersten Kolonne diese Temperaturen verzeichnet, in der zweiten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{8 \rightarrow 7}$, bei welchem das $\text{FeCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ in das $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ und in der dritten Kolonne der Zersetzungsdruck $p_{7 \rightarrow 6}$, bei welchem das $\text{FeCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ in das altbekannte $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ übergeht.

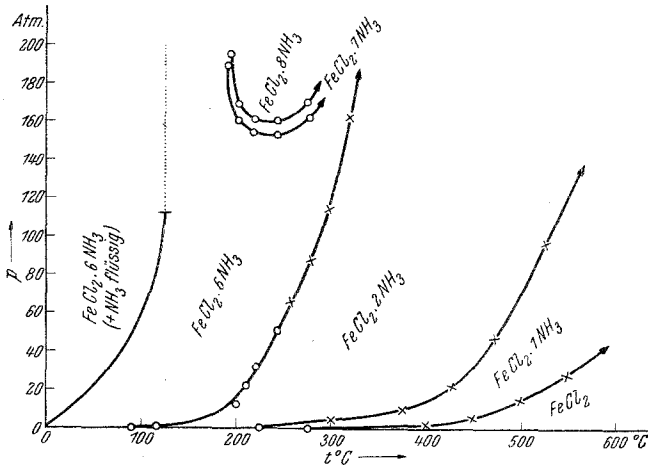


Abb. 4. Die Isochoren (Existenzgebiete) des Systems $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$. \circ = Beobachtungen von *Biltz* und *Hüttig* (loc. cit.; da alle Beobachtungen unterhalb $p = 1$ Atm. vorgenommen worden sind, liegen diese Punkte praktisch in der Abszisse). \times = die mit Hilfe des *Nernstschen* Wärmetheorems aus den *Biltz-Hüttigschen* Beobachtungen errechneten Werte. \bullet = hier erstmalig mitgeteilte Beobachtungen von *Hüttig* und *Kollmann*.

Tabelle 1. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des FeCl_2 .

| | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------------|
| $t^\circ \text{C}$ | 195 | 204 | 208 | 219 | 244 | 275 | |
| $p_{8 \rightarrow 7 \text{NH}_3}$ | 194 | 169 | 165 | 160 | 158 | 169 | phys. Atm. |
| $p_{7 \rightarrow 6 \text{NH}_3}$ | 189 | 161 | 157 | 156 | 154 | 162 | |

Die in der Tabelle 1 eingetragenen Ergebnisse, vermehrt um die bei den gleichen Versuchsreihen vorgenommenen Beobachtungen an den bereits bekannten Ammoniakaten, sind in der Abb. 4 in dem „Isochorendiagramm“ mit eingezeichnet.

Das im Abbau erhaltene FeCl_2 ist rein weiß und sehr reaktiv. An der Luft oxydiert es sich zu einer rotbraunen Substanz, welche bei langsamer Oxydation die Struktur der *Liesegangschen* Ringe zeigt. —

Wird der Abbau bei einer Temperatur $t = 120^\circ \text{C}$, also bereits im unterkritischen Gebiete durchgeführt, so werden zwischen dem Existenzgebiet des flüssigen NH_3 und der Verbindung $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ keine Ammoniakate gefunden.

In der gleichen Weise wie das System $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$ wurden auch die Systeme $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3$ und $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$ untersucht. Die Herstellung der ammoniak- und wasserfreien Präparate erfolgte so, wie es bei *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*³ bzw. bei *W. Biltz* und *G. F. Hüttig* beschrieben ist. Wir begnügen uns, unsere im überkritischen Gebiet erhaltenen Ergebnisse in den Abb. 5 ($\text{NiCl}_2/\text{NH}_3$) und 6 ($\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$) in der gleichen

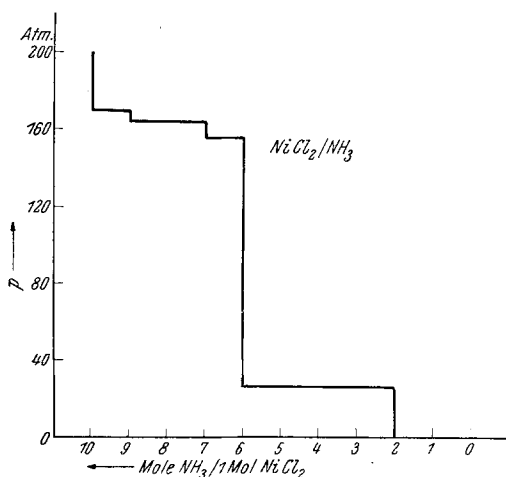


Abb. 5. Veränderung des an NiCl_2 gebundenen NH_3 -Gehaltes (Mole $\text{NH}_3/1$ Mol NiCl_2) im Verlaufe des bei 270° durchgeführten isothermen Abbaues.

Weise wiederzugeben, wie dies in bezug auf das System $\text{FeCl}_2/\text{NH}_3$ vorhin in der Abb. 3 geschehen ist. Der Abb. 5 entnimmt man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_3$ in dem überkritischen Gebiet auch noch die Verbindungen $\text{NiCl}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$, $\text{NiCl}_2 \cdot 9 \text{NH}_3$ und $\text{NiCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ ein Existenzgebiet besitzen. Die Abb. 6 zeigt, daß bei den dort eingehaltenen relativ hohen Temperaturen (und entsprechend hohen Drucken) sich zwischen das Existenzgebiet des $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$ und dasjenige des $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ auch noch ein schmales Existenzgebiet eines $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ einschleibt, das im Gebiet niedriger Drucken bzw. niedriger Temperaturen (vgl. *W. Biltz* und *G. F. Hüttig*, loc. cit.) nicht beobachtet wird und von uns auch schon bei einem bei 220° durchgeführten isothermen Abbau nicht mehr gefaßt wurde. Mit dem $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3$ würde eine Analogie zu der Verbindung $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ vorliegen. Darüber hinaus sieht man, daß außer den bereits bekannten Ammoniakaten $\text{MnCl}_2 \cdot 6 \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 1 \text{NH}_3$ in dem überkritischen Gebiete auch noch die Verbindungen $\text{MnCl}_2 \cdot 12 \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot 11 \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot 10 \text{NH}_3$, $\text{MnCl}_2 \cdot 8 \text{NH}_3$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 7 \text{NH}_3$ existieren.

Auch bei den Systemen $\text{NiCl}_2/\text{NH}_3$ und $\text{MnCl}_2/\text{NH}_3$ wurde der isotherme Abbau bei verschiedenen konstanten Temperaturen ($= t$) ausgeführt und die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in der gleichen Weise wie in der Tabelle 1 in den Tabellen 2 bzw. 3 zusammengefaßt.

³ *W. Biltz* und *B. Fetkenheuer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **83**, 163 (1913).

Die Ammoniakate, die nur in überkritischen Gebieten existenzfähig sind, sind thermodynamisch gewiß nicht uninteressant. Hingegen dürfen sie konstitutionschemisch kaum etwas prinzipiell Neues darstellen, indem sie sich wahrscheinlich zwanglos in die bereits bekannte Gruppe der „Überkomplexe“ einordnen lassen⁴.

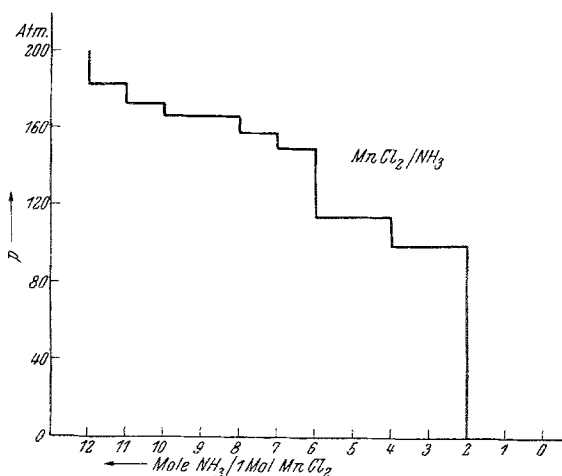


Abb. 6. Veränderung des an $MnCl_2$ gebundenen NH_3 -Gehaltes (Mole $NH_3/1$ Mol $MnCl_2$) im Verlaufe des bei 250° durchgeführten isothermen Abbaues.

Tabelle 2. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $NiCl_2$.

| | $t^\circ C = 219$ | 270 |
|-----------------------------|-------------------|------------------------------|
| $p_{10} \rightarrow 9 NH_3$ | Atm. = 178 | 169 |
| $p_9 \rightarrow 7 NH_3$ | Atm. = 163 | 164 |
| $p_7 \rightarrow 6 NH_3$ | Atm. = 150 | 156; ferner wurden gemessen: |
| $p_6 \rightarrow 2 NH_3$ | Atm. = 2,0 | 25,8 |

Tabelle 3. Zersetzungsdrucke der nur im überkritischen Gebiete beständigen Ammoniakate des $MnCl_2$.

| | $t^\circ C = 220$ | 250 |
|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| $p_{12} \rightarrow 11 NH_3$ | = 187 | 183 |
| $p_{11} \rightarrow 10 NH_3$ | = 175 | 172,5 |
| $p_{10} \rightarrow 8 NH_3$ | = 172,5 | 166 |
| $p_8 \rightarrow 7 NH_3$ | = 167 | 157 |
| $p_7 \rightarrow 6 NH_3$ | = 157 | 150; ferner wurden gemessen: |
| $p_6 \rightarrow 4 NH_3$ | = 60 | 114 |
| $p_4 \rightarrow 2 NH_3$ | = | 90 |

⁴ Vgl. hierzu das Kapitel „Überkomplexe“ bei *F. Hein*, Chemische Koordinationslehre, Leipzig: Verlag Hirzel, 1949. Ferner in dem gleichen Werk auch die Angabe über Untersuchungen von *Spacu* (1937) bezüglich der Existenz von Verbindungen des $NiCl_2$ mit 10 bzw. 8 bzw. 7 NH_3 .