

36. J. D'Ans: Ammoniumsungenit.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 11. Januar 1908.)

Die HHrn. Bell und Taber¹⁾ hatten dem Ammoniumsungenit eine Formel mit 2 Mol. Wasser zugeschrieben. Ich habe dann²⁾ in Übereinstimmung mit den älteren Analysenergebnissen von Fassbender³⁾ und Ditte⁴⁾ darauf hingewiesen, daß dem Ammoniumsungenit die Formel mit einem Mol. Wasser zukomme. Nun sehen sich die HHrn. Bell und Taber⁵⁾ veranlaßt, auf Grund neuer Bestimmungen, die sie ebenfalls auf indirektem Wege ausführten, durch Analyse der Mutterlauge und eines Gemenges von Mutterlauge und Salz, und Extrapolation bis zu einem Molverhältnis von $\text{CaSO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 : 1$, die Formel mit 2 H_2O zu bestätigen und meine Bestimmungen und Angaben einer Kritik zu unterziehen.

Ich muß eingestehen, daß die Verfasser Recht haben, wenn sie einer Glührückstandsbestimmung wenig Wert beilegen, da durch einen merkwürdigen Zufall es gerade zutreffen könnte, daß der höhere Wassergehalt ihrer Formel und eine etwaige Zersetzung des Syngenits durch den Waschprozeß, wobei Gips zurückbleibt, sich gerade so kompensieren könnten, daß ein CaSO_4 -Gehalt des Salzgemisches erreicht wird, welcher vollkommen der Formel mit nur einem Wasser entspricht.

Da die indirekten Bestimmungsmethoden mit vielen und unbestimmbaren Fehlerquellen behaftet sind, und besonders, wenn es gilt, einen kleinen Wassergehalt eines Salzes zu bestimmen, so habe ich davon abgesehen, zur Entscheidung der vorliegenden Frage Bestimmungen nach der von Bell und Taber angewandten Methode auszuführen, habe dagegen eine direkte Wasserbestimmung in möglichst reinem Ammoniumsungenit auszuführen versucht, ohne diesen aber vorher einem zersetzenden Waschprozeß unterworfen zu haben. Ich kam auf folgende Weise zum Ziel.

¹⁾ Journ. Phys. Chem. **10**, 119—122 [1906]. Chem. Zentralbl. **1906**, I, 1689.

²⁾ Diese Berichte **39**, 3326—3328 [1906].

³⁾ Fassbender, diese Berichte **9**, 1358—1363 [1876].

⁴⁾ Ditte, Compt. rend. **84**, 86 [1877].

⁵⁾ Journ. Phys. Chem. **11**, 492—494 [1907]. — Chem. Zentralbl. **1907**, II, 1892. Leider ist mir diese Entgegnung erst durch das Referat im Chem. Zentralbl. bekannt geworden, wodurch die Erledigung der vorliegenden Frage außerordentlich verzögert wurde. Hrn. Prof. Dr. P. Jacobson bin ich wieder für die freundliche Übermittlung der Originalarbeit zu vielem Dank verpflichtet.

Reiner Syngenit wurde scharf abgesaugt und dann in einer hydraulischen Presse auf einige tausend Atmosphären gepreßt und so fast vollkommen von seiner Mutterlauge befreit. Der Salzkuchen wurde gepulvert und zwischen zwei Polstern von Filtrierpapier nochmals gepreßt.

4.4808 g dieser Salzprobe verloren im Exsiccator nach $\frac{1}{2}$ Std. 0.0238 g
 » » » » » nach weiteren 18 Std. noch 0.0125 »
 zusammen 0.0363 g H_2O
 oder 0.80 % H_2O .

2.0351 g des getrockneten Salzes verloren beim Erhitzen in einem Trockenschrank auf 170° bis zur Gewichtskonstanz 0.1226 g oder 6.02 %, beim Glühen verloren sie weiter 0.9700 g oder 47.66 %.

Durch besondere Versuche in einem elektrischen Röhrenofen hatte ich mich überzeugt, daß bei etwa 125° Wasser aus dem Syngenit in gut nachweisbaren Mengen austritt, während es bei etwa 170° schon in recht kurzer Zeit vollständig entfernt werden kann; bei 250° etwa entweicht auch schon $(NH_4)_2SO_4$. Der Syngenit behält nach Verlust des Wassers seine Krystallform und fast vollständig auch seinen Seidenglanz bei.

Die oben mitgeteilten analytischen Bestimmungen sind daher so aufzufassen, daß im Exsiccator 0.80 % H_2O der zurückgebliebenen Mutterlauge entwichen sind, bei 170° dann 6.02 % H_2O aus dem Ammoniumsyngenit und beim Glühen schließlich 47.66 % $(NH_4)_2SO_4$, letztere beide in dem vorgetrockneten Salz bestimmt und auf dieses auch bezogen. Das Molverhältnis im vorgetrockneten Salz ist somit



Der kleine Überschuß an $(NH_4)_2SO_4$ entstammt der nicht vollständig entfernten Mutterlauge.

Diese Bestimmung läßt keine Zweifel mehr über die Formel des Ammoniumsyngenits zu, der also als



aufzufassen ist, und also analog dem Kalium- und Rubidiumsingenit¹⁾ zusammengesetzt ist.

Ich habe noch eine Anzahl weiterer Bestimmungen zur Erledigung der Frage ausgeführt, keine ist aber so entscheidend wie die eben mitgeteilte. Eine Probe Syngenit wurde scharf von der Mutterlauge abgesaugt und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, verrieben und wieder abgesaugt, dann mit Äther der Alkohol entfernt. Da absoluter Alkohol kein $(NH_4)_2SO_4$ zu lösen vermag²⁾, so wird er auch

¹⁾ Diese Berichte 40, 4912—4914 [1907].

²⁾ Bodländer, Ztschr. für physikal. Chem. 7, 318 [1891].

den Syngenit nicht zersetzen können, er entfernt nur das Wasser der Mutterlauge. Im entstandenen Gemenge von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Syngenit wurde das Wasser durch Erhitzen auf 170° bestimmt, gef. 5.23 %, durch Glühen das CaSO_4 , gef. 39.34 %, oder ein Molverhältnis von 0.289 CaSO_4 : 0.293 H_2O . Weiter bestätigt werden diese analytischen Belege durch die ausgeführte SO_4 -Bestimmung, die in der hydraulisch abgepreßten und vorgetrockneten Probe 66.84 % SO_4 ergab (ber. 67.3 %¹⁾).

Worauf die abweichenden Resultate von Bell und Taber zurückzuführen sind, kann ich aus ihren Angaben nicht ersehen. Die schon mitgeteilte direkte Wasserbestimmung erscheint mir aber beweiskräftiger als ihre indirekten Bestimmungen.

Ich kann nur lebhaft bedauern, daß ich in meiner ersten Notiz über Ammoniumsingenit es unterlassen habe, eine der ausgeführten SO_4 -Bestimmungen, gewogen als BaSO_4 , wiederzugeben. Die berechtigten Einwände von Bell und Taber wären dann gegenstandslos gewesen und hätten die Autoren vielleicht veranlaßt, eine Revision ihrer Bestimmungsmethode vorzunehmen.

So wenig befriedigende Resultate wie sie Bell und Taber angeben, liefert die Methode des Auswaschens mit etwa 50-proz. Alkohol, dann mit reinem Alkohol und schließlich mit Äther²⁾ doch nicht; allerdings gehört etwas Übung und Umsicht dazu, gute Resultate zu erzielen. Ich habe die Darstellung des Syngenits öfters im Laboratorium ausführen lassen, und wurden fast stets gute Ergebnisse erreicht. Ein recht schönes Präparat, welches von Hrn. O. Schreiner dargestellt ist, ergab 52.32 % Glühverlust.

¹⁾ Zum Vergleich seien hier noch angegeben:

| | H_2O | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | CaSO_4 | SO_4 |
|--|----------------------|------------------------------|-----------------|---------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. . | 6.29 % | 46.16 % | 47.55 % | 67.08 % |
| $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. . | 11.84 » | 43.41 » | 44.75 » | 63.11 » |

²⁾ Nicht mit einem Alkohol-Äther-Gemisch wie Bell und Taber es verstanden haben. Die Analyse ihres Präparats ergab einen Glührückstand von 50.35 % CaSO_4 und 15.21 % $\text{Ca} = 51.62$ % CaSO_4 .