

möglich ist. Orientierende Versuche bestätigten die Richtigkeit dieser Folgerung.

Um die Gase aufzufangen, wurde an das Manometer ein in ein kleines Gefäß mit Quecksilber endendes Rohr angeschlossen. Das Gefäß selbst stand am Boden einer mit ausgekochtem und angesäuertem Wasser gefüllten Wanne. In einer übergestülpten Bürette wurden die Gase aufgefangen. Vor jedem Versuch wurde der ganze Apparat durch Ammoniak vollständig von anderen Gasen entleert, was an der Gasbürette kontrolliert wurde.

Es wurden so gefunden:

I. Angewandt Kalium: 0.3360 g.

Durch Titration im oberen Gefäß gefunden Hydroxyd:

24.8 ccm $\frac{1}{5}$ -H₂SO₄ = 0.1939 g K.

Also umgesetzt Kalium: 0.1421 g, entspr. 0.4732 g Tetraäthylammonium.

Erhalten Gas: 168.2 ccm bei 15° und 760 mm, Wassersäule 140 mm; reduziert: 154.6 ccm. 0.4732 g Tetraäthylammonium müßten bei Zerfall nach obiger Gleichung 40.8 ccm geben; gef. 154.6 ccm.

II. Angewandt: 0.3560 g K.

Gefunden oben: 0.7896 g K₂SO₄, entspr.: 0.3543 g K.

Davon Chlorid: 0.6816 g AgCl, entspr.: 0.1686 g Cl, entspr.: 0.1860 g K.

„ Hydroxyd: 19.6 ccm $\frac{1}{5}$ -H₂SO₄, entspr.: 0.1533 g K.

0.1860 g K entspr. 0.6192 g Tetraäthylammonium, entspr.: 53.3 ccm

Butan.

Erhalten Gas: 195.6 ccm bei 754 mm und 22° über Wasser; reduziert: 175.3 ccm. Ber. 53.3 ccm. Gef. 175.3 ccm.

314. Hans Heinrich Schlubach und Fritz Ballauf: Über das Ammonium (3. Mitteilung über Ammonium-Radikale).

[Aus d. Chem. Labor. d. Bayr. Akademie d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. August 1921.)

Das Problem, freies Ammonium zu gewinnen, ist ebenso alt wie die Entdeckung der Alkalimetalle. Als es H. Davy¹⁾ im Jahre 1808 gelungen war, die Metalle Kalium und Natrium herzustellen, hat er sogleich versucht, auf ähnlichem Wege zum Ammonium zu gelangen. Gleichzeitig mit ihm arbeitete J. J. Berzelius in derselben Richtung²⁾; aber nach zwei Jahren faßt er das Resultat seiner und H. Davys Bemühungen in den Worten zusammen³⁾: »Es wäre zwecklos, hier alle vergeblichen Versuche

¹⁾ Gilb. Ann. 31, 150 [1809].

²⁾ Gilb. Ann. 36, 262 [1810].

³⁾ Gilb. Ann. 37, 438 [1811].

zu erzählen, die ich und Davy angestellt haben, um die Basis des Ammoniaks für sich herzustellen. — Das Ammonium, dieser problematische und doch in jeder Rücksicht höchst interessante Körper, besteht also beinahe nur darin, daß wir unter gewissen Umständen seines Daseins gewiß sind.«

Diese Gewißheit ist es gewesen, die auch zahllose andere Forscher veranlaßt hat, nach dem hypothetischen Radikal zu forschen. Ich möchte hier die lange Reihe von Arbeiten übergehen, die auf dies Ziel gerichtet sind, und nur kurz die schönen Versuche erwähnen, welche die metallische Natur des Ammoniums vom elektrochemischen Standpunkt aus klargelegt haben.

M. Le Blanc¹⁾ hat als erster nach Vergleich der Polarisationsströme der Amalgame der Alkalimetalle mit denen des Ammoniums und verschiedener substituierter Ammonium-Radikale den Schluß gezogen: »Das Radikal Ammonium ist hiernach als in Verbindung mit Quecksilber wirklich bestehend zu betrachten.« Wenige Jahre später hat dann W. Pocklington²⁾ die Spannung eines »Daniell-Elementes«, in dem der Zinkpol durch Ammonium-amalgam ersetzt wurde, untersucht. Die gefundene Durchschnittsspannung bewies auch auf diesem Wege die metallische Natur des Ammoniums. Schließlich konnte A. Coehn³⁾ den Mißerfolg H. Landolts⁴⁾ vermeiden und mittels Ammonium-amalgams das Kupfer aus seinen Lösungen verdrängen, indem er die Versuche Landolts bei starker Kühlung wiederholte. Er spricht daher am Schlusse seiner Arbeit die Überzeugung aus: »Damit dürfte der letzte, gegen die metallische Natur des Ammoniums erhobene Einwand als beseitigt gelten.«

Ganz im Gegensatz zu diesen Ergebnissen gelangten fast gleichzeitig O. Ruff⁵⁾ und H. Moissan⁶⁾ zu dem Resultat, daß das Ammonium nicht existenzfähig sei. Weder durch Elektrolyse von Ammoniumjodid oder -chlorid in flüssigem Ammoniak, auch nicht bei 60 Atm. Druck, noch durch Verdrängung des Ammoniums aus seinen Salzen mittels Lithiums oder Calciums in dem gleichen Lösungsmittel konnte ein Anhaltspunkt für die Anwesenheit des Ammoniums gewonnen werden.

Seither finden sich keine weiteren Versuche in dieser Richtung in der Literatur erwähnt, und wir würden es nach dem Mißerfolge der beiden genannten Forscher auch nicht gewagt

1) Ph. Ch. 5, 468 [1890]. 2) Z. El. Ch. 5, 139 [1898].

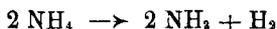
3) Z. a. Ch. 25, 434 [1900]. 4) Ann. Suppl. 6, 346 [1868].

5) B. 34, 2604 [1901]. 6) C. r. 133, 713, 715 [1901].

haben, das Problem erneut in Angriff zu nehmen, wenn uns nicht die Beobachtungen am Tetraäthylammonium und die dabei gewonnenen Erfahrungen ermutigt hätten.

Da das Tetraäthylammonium bereits beim Siedepunkt des Ammoniaks zerfällt, da ferner bei der Darstellung durch Elektrolyse auch bei -70° ein Zerfall sich bemerkbar macht, war zu erwarten, daß die Gewinnung des sicherlich noch weit labileren Ammoniums nur unter den günstigsten Bedingungen gelingen könnte.

Die Methode der Elektrolyse schied von vornherein aus, da die Joulesche Wärme sicherlich das entstandene Ammonium zerstören würde. Es blieb also nur die Methode der Verdrängung übrig, die wir bei dem Tetraäthylammonium als sehr günstig erkannt hatten. Die Anwesenheit und Zersetzung des Ammoniums konnte hierbei bequem an dem Zerfall in Ammoniak und Wasserstoff nach der Gleichung:



gasanalytisch verfolgt werden, da sie, wie schon H. Moissan¹⁾ beim Amalgam festgestellt hatte, quantitativ erfolgt.

Als wir nun in dem Apparat, den wir beim Tetraäthylammonium beschrieben haben, in die sorgfältig gekühlte Kalium-Lösung bei -70° ganz vorsichtig ebenfalls gekühltes Ammoniumchlorid eintrugen, bemerkten wir, daß sie sich nach etwa 3 Stdn.²⁾ entfärbte, ohne daß sich schon die berechnete Menge Wasserstoff entwickelt hätte, was nach H. Moissan im Augenblick der Entfärbung der Fall sein sollte. Wir fanden, daß je nach der Vorsicht, mit der gearbeitet wurde, die fehlende Wasserstoffmenge bis zu 65 0/0 der berechneten Menge betrug.

Da die Lösung farblos war, konnte kein freies Kalium mehr zugegen sein, sondern es mußte sich mit dem Ammoniumchlorid zu Kaliumchlorid und der äquivalenten Menge Ammonium umgesetzt haben. Für die fehlende Wasserstoffmenge blieben also nur zwei Möglichkeiten übrig: Entweder sie war in dem Ammoniak gelöst, oder sie war als unzersetztes farbloses Ammonium gebunden in Lösung.

¹⁾ C. r. 133, 803 [1901].

²⁾ Vermutlich wird die Umsetzung durch die Schwerlöslichkeit des gebildeten Kaliumchlorids, das das Ammoniumchlorid teilweise einhüllt, verzögert, während die Umlagerung der hypothetischen blauen Form in die farblose augenblicklich erfolgt. Vergl. weiter unten.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde daher die Löslichkeit des Wasserstoffs in Ammoniak bei der durchschnittlichen Versuchstemperatur gemessen. Als Mittelwert der Löslichkeit bei -70° wurde 0.044 gefunden, was der Löslichkeit dieses Gases in Wasser in der Größenordnung entspricht. War aber bei unseren Versuchen die fehlende Wasserstoffmenge in Ammoniak gelöst, so hätte die Löslichkeit bei einer Reihe von Versuchen 0.7, 0.9, 1.3 und 1.9 betragen müssen. Es konnte demnach der Wasserstoff nur gebunden zugegen sein, und hierfür kommt, wenn man von der ganz unwahrscheinlichen Bindung an Kaliumchlorid absieht, nur das Ammoniak in Betracht, mit dem er als Ammonium vereinigt geblieben ist.

Als wir diese farblose Lösung sehr vorsichtig von dem gebildeten Kaliumchlorid abfiltrierten und langsam erwärmten, beobachteten wir gegen -40° eine rasche Gasentbindung, und es entwickelte sich nun die noch fehlende Menge Wasserstoff. Hiermit ist es auch ausgeschlossen, daß der Wasserstoff als Kaliumhydrid gebunden war, da dieses in Ammoniak unlöslich und bei Zimmertemperatur ganz beständig ist.

Unter der Annahme, daß im Augenblick der Entfärbung der fehlende Wasserstoff als Ammonium gebunden ist, erhielten wir so, freilich nur bei vorsichtigstem Arbeiten, Ausbeuten von 25—62.3%, bezogen auf die angewandte Menge Kalium.

Um nun zu prüfen, welchem Umstande O. Ruff und H. Moissan ihr negatives Resultat zuzuschreiben haben, wurden die Versuche von uns wiederholt:

Als wir, ähnlich der Versuchsanordnung von H. Moissan, Ammoniumchlorid auf den Boden des oberen Gefäßes brachten, darüber in einiger Höhe ein Stück Kalium einklemmten und nun Ammoniak kondensierten, da entwickelte sich, sobald das Kalium sich in dem Ammoniak löste und die Lösung auf das Ammoniumchlorid hinabtropfte, unaufhaltsam ein Strom Wasserstoff. Als sich die Lösung bald darauf entfärbte, war die berechnete Menge Wasserstoff bereits entbunden. H. Moissan hat also das Ammonium nicht beobachten können, weil er in zu konzentrierten Lösungen gearbeitet hat. Die Reaktionswärme ist dann zu groß und führt zur Zerstörung des Ammoniums.

Wir haben ebenfalls die Versuche von O. Ruff und H. Moissan, durch Elektrolyse von Ammoniumsalzen in Ammoniak zum Ammonium zu gelangen, wiederholt. Als wir in dem schon beschriebenen Elektrolyseapparat¹⁾ Ammoniumjodid unter Varia-

¹⁾ Vergl. die voranstehende Arbeit.

tion der Stromstärke von 0.001 A—1 A und unter Bedingungen, unter denen wir leicht die blaue Form des Tetraäthylammoniums erhalten hatten, elektrolysierten, trat sofort, auch bei 0.0001 A, bei Stromschluß eine Gasentwicklung an der Kathode auf, und nicht die geringste Färbung war zu bemerken. Die bei der Elektrolyse auftretende Joulesche Wärme ist also zu groß und zerstört ebenfalls das Ammonium.

Als wir, anstatt festes Ammoniumchlorid einzutragen, in einem besonderen Apparat bei -70° eine $11\frac{1}{2}$ -proz. Lösung von Kalium zu einer 1-proz. Lösung von Ammoniumchlorid zutropften, rief trotz der tiefen Temperatur jeder einfallende Tropfen ein stürmisches Aufwallen hervor und wurde augenblicklich entfärbt. Es hatte also sowohl augenblicklicher Umsatz zum Ammonium als auch Umlagerung in die farblose Form stattgefunden.

Trotz der so stürmischen Reaktion waren aber die Ausbeuten an Ammonium nach diesem Verfahren recht gute und erreichten leicht 50 0/0. Die Bedeutung der Konzentrationsverhältnisse tritt bei dieser Methode erneut hervor, und es ist zu erwarten, daß bei noch geringeren Konzentrationen sich die Ausbeuten noch steigern lassen. Während also beim Tetraäthylammonium beide Formen beobachtet werden konnten, war beim Ammonium nur die farblose Form festzustellen. Das Tetraäthylammonium ähnelt in seinem Verhalten dem Triphenyl-methyl, das Ammonium mehr dem Methyl, das sich bei seiner Bildung sofort zu Äthan polymerisiert.

Das Verhalten des Ammoniuns gegen die beim Tetraäthylammonium angewandten Reagenzien wurde geprüft. Entsprechend der schnelleren Umlagerung in die farblose Form ist hier das Gleichgewicht noch weiter zugunsten der letzteren verschoben, und eine Dissoziation und damit Reaktion ist vielleicht erst in der Nähe des Zersetzungspunktes möglich. So konnten wir mit Dimethylpyron keine Reaktion erhalten, wohl aber mit Jod.

Nach H. Moissan¹⁾ reagiert Jod bei -70° auch bei tagelanger Einwirkung nicht mit Ammoniak und löst sich auch darin nicht auf. Wir konnten diese Beobachtung bestätigen. Wenn man dagegen eine Ammoniumlösung zu Jod fließen läßt, so verschwindet dieses sogleich zum größten Teil. Die quantitative Untersuchung dieser Reaktion stieß auf große Schwierigkeiten und konnte deshalb noch nicht zu Ende geführt werden.

¹⁾ C. r. 133, 716 [1901].

Versuche.

Die Umsetzung des Ammoniumchlorides mit Kalium wurde in demselben Apparat durchgeführt, der beim Tetraäthylammonium beschrieben wurde¹⁾. Das Horn wurde mit einem Glasmantel umgeben und während des Eintragens des Salzes der Zwischenraum mit Aceton-Kohlensäure gekühlt, so daß das Salz selbst auf -70° gekühlt in die Kaliumlösung hineingelangte.

Sonst wurde genau so gearbeitet, wie es bei den Versuchen über die Zersetzung des Tetraäthylammoniums beschrieben ist. Selbstverständlich wurde für ganz besonders sorgfältige Kühlung Sorge getragen, jedoch muß vermieden werden, daß die Temperatur unter -75° sinkt, da sonst das Lösungsmittel sogleich gefriert und die Reaktion zum Stillstand kommt. Das spätere Auftauen ist aber stets mit Verlust verbunden. Es hat sich auch nicht bewährt, die Temperatur durch Einleiten eines trockenen Luftstroms zu regulieren. Kühlt man diesen nicht vor, so genügt die Wärme der aufsteigenden Luftblasen, um einen teilweisen Zerfall des Ammoniums herbeizuführen; kühlt man aber vor, so liegt die Möglichkeit vor, daß die Temperatur unter -75° sinkt und die Lösung einfriert. Am besten wird die notwendige Durchrührung durch Heben und Senken des Dewar-Gefäßes erreicht.

Wenn man nun durch Drehen des Hornes und Klopfen ganz vorsichtig das gekühlte Ammoniumchlorid in die Kaliumlösung einträgt, bemerkt man bei jeder Zugabe eine Wasserstoff-Entwicklung, kenntlich an dem Steigen des Druckes. Nach vollendeter Zugabe wurde die Lösung unter häufigem Schütteln bei -70° stehen gelassen, bis nach 3—4 Stdn. die Entfärbung erfolgte. Während dieser letzten Periode entwickelt sich bei vorsichtigem Arbeiten kein Wasserstoff mehr.

Jetzt wurde die entwickelte Menge Wasserstoff auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermittelt. Einmal wurde aus dem über der Lösung vorhandenen Volumen und dem gemessenen Druck das Volumen Wasserstoff berechnet; dann aber wurde es direkt gemessen, indem die Flüssigkeit bis auf einen geringen Rest in das untere Gefäß abfiltriert, der mittlere Hahn geschlossen und das oben vorhandene Volumen Wasserstoff durch Verdampfen des restlichen Ammoniaks in die Gasbürette übergetrieben wurde, wobei das Ammoniak in angesäuertem Wasser absorbiert wurde. Die so gefundene Menge war gewöhnlich etwas größer als die berechnete, da sich beim Filtrieren infolge der notwendigen Er-

²⁾ Vergl. die voranstehende Arbeit.

wärmung des Stempelschliffes und der zurückbleibenden kleinen Menge Lösung stets etwas Ammonium zersetzt, stimmte aber in der Größenordnung mit der ersteren überein.

Nachdem das obere Gefäß kein Gas mehr abgab, wurde die Gasmenge gemessen, dann der Hahn zum unteren Gefäß, das inzwischen auf -70° gehalten war, geöffnet und nun die Lösung durch Einstellen in ein gewöhnliches, mit Aceton-Kohlensäure-Mischung gefülltes Becherglas langsam erwärmt. Bei -40° , also noch 6.3° über dem Siedepunkt des Ammoniaks, fand eine deutliche Zersetzung statt, und es entwickelte sich nun rasch die fehlende Menge Wasserstoff. Der beobachtete Zersetzungspunkt stimmt gut mit H. Moissans¹⁾ Angabe überein, daß ganz reines, in Ammoniak hergestelltes Ammonium-amalgam sich bei -39° zu zersetzen beginnt.

Um alles Gas auszutreiben, wurde das Ammoniak vollständig verdampft. Es hinterblieb im unteren Gefäß nur ein geringer Rückstand von überschüssigem Ammoniumchlorid, das in Ammoniak ziemlich leicht löslich ist.

Das in dem oberen Gefäß und auf dem Filter befindliche Kaliumchlorid wurde quantitativ bestimmt, die beim Eintragen des Kaliums gebildete geringe Menge Hydroxyd auf folgende Weise ermittelt: Das obere Gefäß wurde zur Entfernung von anhaftendem Ammoniak mehrmals ausgepumpt und mit Stickstoff gefüllt, mit einer bestimmten Menge $n/_{10}$ - H_2SO_4 ausgespült und mit $n/_{10}$ - $NaOH$ zurücktitriert. Hieraus ergab sich die Menge Kalium, die daher in Abzug gebracht wurde. Nach der so ermittelten Menge Kalium wurde dann unter Zugrundelegung des Wertes von J. Morley $1.008 \text{ g H} = 11.215 \text{ ccm}$ die theoretische Menge Wasserstoff berechnet. Die Ammoniakdampfdrucke wurden der Tabelle von A. Stock²⁾ entnommen.

1. Bestimmung der fehlenden Wasserstoffmengen:

Wir geben nachstehend die analytischen Daten einer Versuchsreihe wieder:

I. Eingetragen: 0.6234 g Kalium in 55 ccm Ammoniak. Ammoniumchlorid in geringem Überschuß. Druck nach Entfärbung 411 mm bei -70° . Volumen hierbei 88 ccm. Nach Filtration oben Gas abgeführt: 66.8 ccm bei 751 mm, 18° und 390 mm Wassersäule. Nach Verdampfen unten entwickelt: 110.2 ccm bei 751 mm, 18° und 145 mm Wassersäule, insgesamt 177 ccm. Oben gefunden K_2SO_4 1.3944 g.

¹⁾ C. r. 133, 803 [1901].

²⁾ B. 54, 1119 [1921].

Fehlende Wasserstoffmenge bei Entfärbung:

a) berechnet 78.4 %, b) gefunden 62.3 %.

Löslichkeit berechnet bei Entfärbung: 1.9. Kalium eingetragen: 0.6234 g. Gef. 0.6257 g.

II. Eingetragen: 0.4304 g Kalium in 55 ccm NH_3 . Druck nach Entfärbung 700 mm bei -73° und 88 ccm Volumen. Nach Filtration oben Gas entwickelt: 66 ccm bei 720 mm, 21° und 390 mm Wassersäule. Nach Verdampfen unten entwickelt: 83.6 ccm bei 720 mm, 21° und 130 mm Wassersäule, insgesamt 149.6 ccm.

Fehlende Wasserstoffmenge bei Entfärbung:

a) berechnet 48.2 %, b) gefunden 55.9 %.

Löslichkeit berechnet bei Entfärbung: 1.53.

Fehlende Wasserstoffmenge nach vollständiger Zersetzung: berechnet aus 0.4304 g Kalium: 123.5 ccm, gefunden nach Abzug von 10 ccm für den Horninhalt und 2 ccm Restgas beim Auspumpen: 117.8 ccm.

Fehlende Wasserstoffmenge: 4.6 %.

III. Eingetragen Kalium: 0.4566 g in 55 ccm Ammoniak. Druck nach Entfärbung 720 mm bei -70° und 4 ccm Gas in der Bürette. Volumen: 122 ccm. Nach Filtration oben Gas entwickelt: 122 ccm bei 720 mm, 19° und 245 mm Wassersäule. Nach Verdampfen unten entwickelt: 41.6 ccm bei 720 mm, 19° und 47 mm Wassersäule.

Bei Titration oben verbraucht: 2.9 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

	I	II	III
Wasserstoff-Bestimmungen			
Anfangsmenge	23.3	23.0	17.4
Verdünnt auf	92.8	90.6	85.4
Nach Verpuffung	61.6	60.2	62.0

Fehlende Wasserstoffmenge bei Entfärbung:

a) berechnet 31 %, b) gefunden 25 %.

Löslichkeit, bei Entfärbung berechnet: 0.7.

Kalium angewandt: 0.4566 g, durch Titration gefunden 0.0113 g. Also umgesetzt: 0.4453 g = 127.7 ccm H_2 .

163.6 ccm Gas entsprechen 140.9 ccm reduziert, davon nach Gasanalyse 89.1 % = 125.5 ccm.

Fehlende Wasserstoffmenge: 1.7 %.

IV. Eingetragen: 0.4630 g Kalium in 50 ccm NH_3 . Druck nach Entfärbung 721 mm bei -68° und 3 ccm Gas in der Bürette. Volumen 122 ccm. Nach Filtration oben Gas entwickelt: 119 ccm, bei 721 mm, 21° und 240 mm Wassersäule. Nach Zersetzung unten entwickelt: 50.4 ccm, insgesamt 169.4 ccm bei 721 mm, 21° und 48 mm Wassersäule.

Titration oben: 6.5 ccm $\frac{n}{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

	I	II	III	IV
Wasserstoff-Bestimmungen				
Anfangsmenge	24.8	23.9	22.0	18.1
Verdünnt auf	92.6	93.4	93.4	92.6
Nach Verpuffung	60.6	62.2	65.0	69.4

Fehlende Wasserstoffmenge bei Entfärbung:

a) berechnet 35.7 %/o. b) gefunden 30.0 %/o.

Löslichkeit berechnet bei Entfärbung: 0.9.

Kalium angewandt 0.4630 g, durch Titration gefunden 0.0254 g. Also umgesetzt: $0.4376 \text{ g} = 125.5 \text{ ccm H}_2$.

169.4 ccm reduziert: 145.4 ccm, davon nach Gasanalyse 86.12 %/o = 125.2 ccm.

Fehlende Wasserstoffmenge: 0.2 %/o.

V. Versuch nach Moissan: Eingetragen: 0.4298 g Kalium. Nach Entfärbung aus dem oberen Gefäß entwickelt: 160 ccm bei 721 mm, 21° und 120 mm Wassersäule. Aus dem unteren Gefäß entwickelt: 0 ccm.

Fehlende Wasserstoffmenge bei Entfärbung: 0 %/o.

Löslichkeit berechnet bei Entfärbung: 0.

2. Bestimmung der Wasserstoff-Absorption in Ammoniak.

Die Absorption wurde in dem nebenstehenden Apparat (Fig. 1) bei -70^0 vorgenommen. In das mit Ammoniak vollständig gefüllte Gefäß wurde bei geschlossenem oberen Hahn $3\frac{1}{2}$ —4 Stdn. trockner Wasserstoff in raschem Strome eingeleitet und die Temperatur hierbei möglichst auf -70^0 gehalten. Dann wurden die beiden unteren Hähne geschlossen und der in den

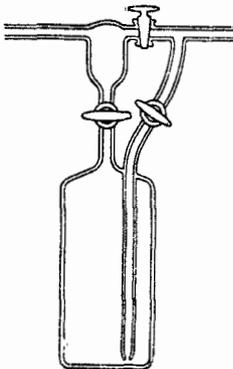


Fig. 1.

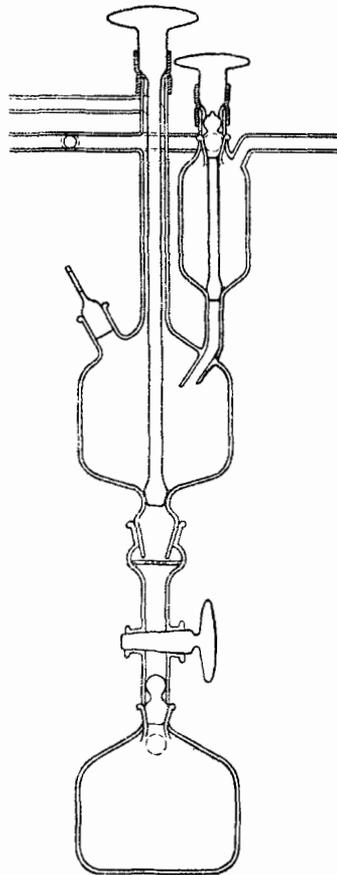


Fig. 2.

Röhrenleitungen enthaltene Wasserstoff durch einen kräftigen Strom Ammoniak vertrieben, bis in der Bürette alles Gas absorbiert wurde. Nun wurde der obere Hahn wieder geschlossen, der linke untere geöffnet und so das Ammoniak zum Sieden erwärmt und vollständig verdampft; die dabei entwickelte Gasmenge wurde in der Bürette aufgefangen.

I. Gefäßinhalt: 73 ccm. Nicht mit Flüssigkeit gefüllter Raum am Hahn: 2 ccm.

Gasmenge: 7 ccm bei 718 mm, 22° und 565 mm Wassersäule. 7 ccm — 2 ccm = 5 ccm, reduziert: 4 ccm.

Löslichkeit: 4:71 = 0.056.

II. Gefäßinhalt: 61 ccm.

Gasmenge: 2.6 ccm bei 720 mm, 27° und 570 mm Wassersäule, reduziert: 2.0 ccm.

Löslichkeit: 2.0:61 = 0.033.

Mittel aus I und II: 0.044.

3. Umsetzung von Kalium-Lösung mit Ammoniumchlorid-Lösung.

In dem voranstehenden Apparat (Fig. 2) wurde in dem mittleren Gefäß das Ammoniumchlorid eingefüllt, dann darüber und zugleich in dem oberen Gefäß Ammoniak kondensiert, das Gefäß- und Röhrensystem mit Ammoniak ausgespült und das Kalium (0.3740 g) in der üblichen Weise in das obere Gefäß gegeben. Nun wurde der Stempel des oberen Gefäßes vorsichtig gelüftet und die Kaliumlösung langsam und unter Umschütteln zugegeben. Jeder einfallende Tropfen erzeugte ein stürmisches Aufwallen und wurde sofort entfärbt.

Der Druck, nachdem die ganze Kaliumlösung eingetragen war, betrug 584 mm bei — 72°.

Nach dem Abfiltrieren oben entwickelt: 60 ccm bei 719 mm, 28° und 410 mm Wassersäule; reduziert 47.3 ccm.

Titration oben: 6.6 ccm $n/10$ -H₂SO₄, entspr.: 0.0258 g K.

Also umgesetzt: 0.3482 g Kalium, entspr. 99.9 ccm H₂.

Fehlende Wasserstoffmenge: 52.6 %.