

157. K. A. Hofmann, Fridolin Hartmann und Kurt Nagel:
Die Einwirkung von Salmiakdampf auf Metalle und die Übereinstimmung von Ammoniumsalzen mit den Hydroxoniumsalzen als Säuren.

[Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 27. März 1925.)

Die Verwendbarkeit von Salmiak als Lötpulver führt man¹⁾ auf die Dissoziation des Dampfes in Ammoniak und Chlorwasserstoff zurück, welcher letzterer die Oxydschichten auf den Metallen unter Chloridbildung verflüchtigt. Auch die oft beobachtete Ätzung reiner Metallflächen und die Bildung²⁾ von Chlorüren aus Metallpulvern mit Salmiakdampf wird allgemein als Wirkung des abdissoziierten Chlorwasserstoffs aufgefaßt. Dies ist aber durchaus irrig; denn wir werden zeigen, daß der trockne Salmiak als solcher spezifisch und weit stärker auf Metalle einwirken kann als der trockne Chlorwasserstoff selbst. Dieser ist entsprechend seiner homöopolaren Natur³⁾ auch bei Temperaturen bis 350° gegen Kupfer, Nickel, Silber ähnlich träge wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform, was vergleichende Versuche lehrten.

Dagegen ist dieselbe Menge Chlorwasserstoff in Form von trockenem Salmiak bei 250–350° am Kupfer 100-mal, am Nickel und Silber etwa 40-mal, am Eisen mindestens 5-mal so wirksam als wie in freiem Zustand.

Diese Wirksamkeit maßen wir an den nach: $\text{Me} + \text{HCl} = \text{MeCl} + \text{H}$ bzw. $\text{Me} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{MeCl} + \text{H}$ entwickelten Wasserstoffmengen, indem wir unter denselben Bedingungen HCl-Gas bzw. NH_4Cl -Dampf an Metallflächen von 250–350° vorüberströmen ließen, was naturgemäß nicht zu Gleichgewichts-Bestimmungen führt, wohl aber zuverlässige Werte gibt, um die Reaktionsgeschwindigkeiten der Metalle gegen diese Gase miteinander zu vergleichen. Die Unterschiede zwischen den für Salmiak einerseits, Chlorwasserstoff andererseits gefundenen Werten sind so groß, daß die möglichen Bestimmungsfehler unsere Ergebnisse nicht beeinflussen können.

Der von uns erbrachte Nachweis, daß Salmiakdampf die Metalle Cu, Ni, Ag, Fe weit energischer unter H_2 -Entwicklung angreift als die entsprechende Menge Chlorwasserstoff dies vermag, hat nicht nur praktische Bedeutung, sondern wie jede unerwartete Tatsache auch wissenschaftlichen Wert, indem hierdurch die Ammoniumsalze den echten Säuren an die Seite gestellt werden.

Man ist gewohnt, die Ersetzbarkeit von Wasserstoff durch Metalle als Hauptkriterium für Säuren anzusehen und man wird voraussetzen, daß der Chlorwasserstoff durch Salzbildung mit dem Ammoniak als trockner Salmiak jede Säurewirkung verloren habe und daß zudem die Reaktionsfähigkeit des Salmiaks infolge seiner hohen Bildungswärme: NH_3 -Gas + HCl-Gas = NH_4Cl fest + 41.9 Cal. viel geringer sein müsse als die des freien Chlorwasserstoffs. Statt dessen zeigen wir, daß der Salmiak mit Metallen weit energischer Wasserstoff entwickelt als der Chlorwasserstoff, so daß dieser Teil des Systems $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$ bei unserer Salmiakwirkung nicht

¹⁾ Abeggs Handbuch III, 3, S. 251.

²⁾ z. B. die bekannte Darstellungsweise von FeCl_2 aus $2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Fe}$ -Pulver.

³⁾ cf. A. Hantzsch, B. 58, 612 [1925].

oder doch nur in ganz untergeordnetem Maße beteiligt ist. Auch der andere Teil, das Ammoniak, ist bei unseren Versuchen wirkungslos; denn der aufgefangene Wasserstoff enthielt niemals beachtenswerte Mengen Stickstoff, der doch beim Ammoniak-Zerfall mit auftreten müßte. An eine Metallamid-Bildung: $\text{Me} + \text{NH}_3 = \text{Me.NH}_2 + \text{H}$ ist hier nicht zu denken.

So kann demnach die säureartige, weil Wasserstoff entwickelnde Wirkung des Salmiakdampfes nur von den NH_4Cl -Molekülen selbst ausgehen, und in der Tat steigt die Wirksamkeit mit der Konzentration des Salmiakdampfes, für dieselbe Menge dem Metall dargebotenen Salmiaks, und demgemäß mit der Konzentration der nicht dissoziierten NH_4Cl -Moleküle. Auch werden wir zeigen, daß die maximale Ausbeute an Wasserstoff beim Kupfer so groß ist, wie sie sein müßte, wenn nur die nichtdissoziierten NH_4Cl -Moleküle sich umsetzten.

Entscheidend ist der Nachweis, daß stets neben Wasserstoff die Amminometallchlorüre $[\text{NH}_3\text{Me}]\text{Cl}$ entstehen, und zwar primär, denn eine sekundäre Bildung aus Metallchlorür und vom Salmiak abgespaltenem Ammoniak ist nur in geringem Grade möglich, weil die abströmenden Gase das Ammoniak fortnehmen. Auch ist eine primäre Chlorürbildung ausgeschlossen, wie immer auch das Salmiak-Molekül beschaffen sein mag.

Ist dieses im Zustande der Bildung oder der Zersetzung eine Nebenvalenz-Verbindung $\text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$ nach Werner, so kann doch die Reaktion: $\text{Me} + \text{H}_3\text{N}\dots\text{HCl}$ nicht eintreten, weil das so gezeichnete H-Atom schon im

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \\ \uparrow \\ \text{H} \end{array}$$

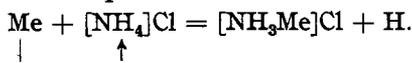
freien HCl-Gas kaum reaktionsfähig ist und durch die Nebenvalenz-Bindung noch weiter stabilisiert sein muß.

Wenn aber der Salmiak als Komplexsalz $[\text{NH}_4]\text{Cl}$ mit dem Metall reagiert, so fällt zunächst die Möglichkeit einer Verdrängung der $[\text{NH}_4]$ -Gruppe durch das Metall nach: $\text{Me} + [\text{NH}_4]^+\text{Cl}' = \text{Me}^+\text{Cl}' + \text{NH}_3 + \text{H}$ fort, weil Kupfer

$$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{H} \end{array}$$

und insbesondere Silber viel zu edle⁴⁾ Metalle sind, als daß sie die stark elektro-negativ metallische $[\text{NH}_4]$ -Gruppe entladen könnten. Zudem müßte, wie schon betont, das durch Zerfall von NH_4 frei werdende NH_3 größtenteils mit den strömenden Gasen abziehen, ohne erhebliche Mengen Amminometallchlorüre zu geben.

Es bleibt sonach nur übrig, unsere Salmiak-Reaktion als einen Substitutions-Vorgang aufzufassen, bei dem das Metall aus dem Ammoniumkomplex Wasserstoff verdrängt nach:



Hier wirken gleichzeitig drei Momente reaktionsfördernd, nämlich die Affinität des Metalles zur Chlorürbildung, desgl. zur Ammino-Metall-Komplexbildung sowie die Fähigkeit der Metalloberfläche, den Austritt des Wasserstoffs zu erleichtern, indem sie diesen zunächst löst und dann als H_2 -Molekül abschiebt.

So wird es verständlich, daß sogar Silber mit dem Salmiakdampf reagiert und daß Kupfer sich viel schneller umsetzt als das unedlere Nickel. Während

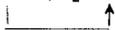
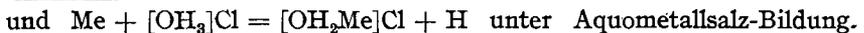
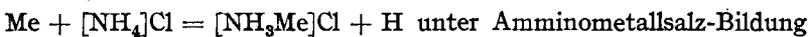
⁴⁾ Dies wird im Folgenden an dem Verhalten von Kupfer gegen Salmiaklösung bei 200° gezeigt werden. Ionen-Reaktionen im Salmiakdampf sind wegen seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit nicht anzunehmen.

die Reihenfolge der Angreifbarkeit von Metallen durch HCl-Gas bei 300°, nämlich $Fe > Ni > Cu > Ag > Hg$ (mit Ausnahme des verdampfenden und deshalb weniger reaktionsfähigen Quecksilbers), der Reihenfolge der Bildungswärmen der Chlorüre aus Metall und HCl-Gas entspricht, tritt in der Reihe der Angreifbarkeit durch NH_4Cl -Dampf, nämlich $Fe > Cu > Ni > Ag > Hg$ oder As , das Kupfer vor das Nickel, weil seine geringere Chlor-Affinität durch die erhöhte Fähigkeit zur Amminokomplex-Bildung und zur Lösung von atomarem H mehr als ausgeglichen wird.

Nach unserem Ergebnis sind die Amminometallchlorüre und damit wohl auch allgemein die Amminometallsalze als Substitutionsprodukte der Ammoniumsalze aufzufassen, wie dies A. W. Hofmann schon vor mehr als fünfzig Jahren getan hat. Seine Formulierungen scheiterten aber an der Annahme unteilbarer Valenzbeträge, so daß die Existenz von Amminosalzen, die mehr NH_3 -Moleküle als Säureäquivalente enthalten, nicht befriedigend erklärt werden konnte. Gibt man aber im Sinne der heutigen Valenzlehre die Zerlegbarkeit der Einzelvalenzen in Teilbeträge zu, so kann man alle Amminometallsalze gemäß der Auffassung von A. W. Hofmann als substituierte Ammoniumsalze erklären, z. B. das Hexammin-kobaltchlorid formulieren als $[(NH_3)_6 \text{Co}]Cl_3$.

Unser Ergebnis läßt den Salmiak und damit wohl auch die anderen Ammoniumsalze als Säuren erscheinen, insofern, als Wasserstoff (aus der Ammoniumgruppe) durch Metall ersetzbar ist. Dies führt zu einer überraschenden Bestätigung der kürzlich von A. Hantzsch⁶⁾ gebrachten Ableitungen. Hantzsch vergleicht ausdrücklich die wäßrigen Säuren als Hydroxoniumsalze, z. B. $[NO_3][HOH_2]$ und $Cl[HOH_2]$, mit den Ammoniumsalzen, wobei der Komplex $[HOH_2]$ bei elektrolytischer Dissoziation nichts anderes ist, als das hydratisierte H-Ion.

Die von uns beschriebene Einwirkung von trockenem Salmiak auf Metalle verläuft in derselben Weise wie die einer konzentrierten wäßrigen Salzsäure auf Metalle, nämlich:



Der trockne Salmiak ist eine Ammoniumsäure, die konzentrierte wäßrige Salzsäure eine Hydroxoniumsäure.

Entsprechend der größeren Beständigkeit des Ammonium- gegenüber dem Hydroxonium-Komplex wirkt aber der Salmiak erst bei höheren Temperaturen auf die Metalle mit meßbarer Geschwindigkeit ein.

Auch die konz. Salzsäure kann allerdings gegen edlere Metalle wie Kupfer erst bei höheren Temperaturen ihre Säurenatur richtig entfalten. Bekanntlich⁶⁾ entwickelt Kupfer aus starker Salzsäure bei Zimmertemperatur nachweisbare Mengen Wasserstoff, doch kommt dieser Vorgang bald zum Stillstand. Bei 200° jedoch geht, wie wir zeigen werden, die H_2 -Entwicklung weiter bis zum vollkommenen Verbrauch der Säure unter $CuCl$ -Bildung. Eine äquimolekulare Salmiaklösung aber beginnt bei 200° eben erst nachweisbar auf Kupfer einzuwirken, entsprechend der größeren Stabilität der Ammonium-

⁶⁾ B. 58, 612 [1925].

⁶⁾ F. Förster, Elektrochemie, 2. Auflage, S. 195.

gruppe, die erst von 250° an weiter gelockert wird, daß Kupfer substituierend eindringen kann.

Letzten Endes beruht der substituierende Eintritt des Metalls in die Ammoniumgruppe darauf, daß in dieser mit erhöhter Temperatur Wasserstoff beweglicher wird und eine solche Beweglichkeit von Wasserstoff im Ammoniumkomplex ist auch der Grund für die längst bekannten Dissoziationen von $[\text{NH}_4]$ -Komplexen, insbesondere auch für den thermischen Zerfall des Salmiaks: $[\text{NH}_4]\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$. Hierzu muß der Bestand

des Komplexes durch die Wärme soweit gelockert werden, daß ein H-Atom heraustreten und zum Chlor gelangen kann. Ist nun in diesem Stadium der Auflockerung ein Metall zugegen, so kann dieses, auch wenn es elektrochemisch unter dem Wasserstoff steht, an seine Stelle treten und die labil gewordene $[\text{NH}_4]$ -Gruppe in die stabilere $[\text{NH}_3\text{Me}]$ -Gruppe überführen, die nun an das Chlor gebunden bleibt, während der ausgetretene Wasserstoff an und im Metall als H_2 -Molekül wirkungslos gemacht wird. Dementsprechend setzt auch bei dem dicht unter dem Wasserstoff (in der Spannungsreihe) stehenden Kupfer die Wirkung des Salmiaks bei der Temperatur deutlich ein, wo auch die Dissoziation erheblich wird, nämlich von 250° aufwärts.

Beschreibung der Versuche.

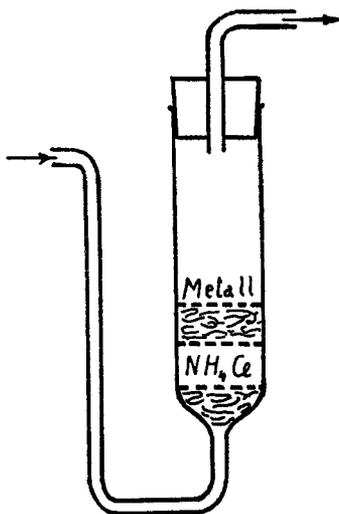
Wasserstoff-Entwicklung aus Metallen
und trockenem Salmiakdampf bzw. Chlorwasserstoffgas.

Hierzu diente ein Glasrohr beistehender Form von 2 cm größter Weite, das mit der Krümmung nach unten senkrecht in einem mit Seesand gefüllten

hohen Silbertiegel versenkt war. Im Rohr war unten der Salmiak auf einem Gooch-Tiegel-Siebplättchen über Asbestwolle ausgebreitet, darüber lag eine dünne Schicht Asbest und darauf wieder ein Siebplättchen, auf dem das Metallpulver oder Drahtnetz ruhte. Durch einen aus Marmor und Salzsäure entwickelten CO_2 -Strom, der mit Bicarbonat, Permanganat gewaschen und mit konz. Schwefelsäure, dann Chlorcalcium getrocknet⁷⁾ war, wurde die Luft vollkommen verdrängt. Der nach dem Anheizen des Silbertiegels (mittels Präzisionsbrenners) entwickelte Wasserstoff gelangte durch eine Vorlage mit $n/_{10}$ -Salzsäure, um das entweichende Ammoniak bestimmen zu können, und dann in ein Azotometer über Kalilauge. Der CO_2 -Strom ging während der Verdampfung des Salmiaks so langsam, daß das Metall in dem nach oben steigenden Salmiakdampf von 1 Atm. während 30–60 Min.

(siehe die einzelnen Versuche) bei der betreffenden, am Metall gemessenen Temperatur verweilte. Stets wurde der gesamte entwickelte Wasserstoff

⁷⁾ Alle unsere Versuche, soweit nichts Besonderes bemerkt wird, beziehen sich auf diesen weitgehenden Grad der Trocknung.



im Azotometer aufgefangen, bis in diesem keine Volumzunahme mehr erfolgte.

Bei Versuchen mit Chlorwasserstoff wurde dieser in einer vom CO_2 -Strom durchspülten, mit 7 bzw. 10 g Kochsalz beschickten Flasche durch Eintropfen von 30 ccm konz. Schwefelsäure entwickelt und durch den CO_2 -Strom in den Reaktionsraum getrieben, der in gleicher Weise angeordnet war wie bei den Versuchen mit Salmiak, aber unter Weglassung des letzteren. Die Schwefelsäure ließ man in einem Zuge zum Kochsalz treten, nachdem die Luft verdrängt und die beabsichtigte Temperatur am Metall erreicht war. Weil die HCl -Entwicklung wenigstens größtenteils mit einem Male erfolgte, konnte zum Metall reiner Chlorwasserstoff von 1 Atm. gelangen und das Metall solange umgeben, bis ihn der nachfolgende CO_2 -Strom verdrängte. So konnte man das Metall unter übereinstimmenden Bedingungen von Oberfläche, Druck bzw. Konzentration des Gases, Temperatur und Zeitdauer dem Salmiakdampf bzw. dem Chlorwasserstoffgas aussetzen. Wie viel von letzterem hindurchgetreten war, ließ sich durch Titrieren in den mit Wasser beschickten Vorlagen zwischen Apparat und Azotometer feststellen. Wenn auch völlige Gleichhaltung der Bedingungen durch unsere Versuchsanordnung nicht gewährleistet werden konnte, so sind doch die Unterschiede zwischen den mit NH_4Cl einerseits, mit HCl andererseits erhaltenen Wasserstoffmengen so bedeutend, daß die kleineren Störungen gar nicht in Betracht kommen.

Die Analyse des stets bis zum Ende der Gasentwicklung aufgefangenen und im Azotometer über Kalilauge angesammelten Gases erstreckte sich auf den eventuell aus zurückgebliebener Luft stammenden Sauerstoff, auf den entwickelten Wasserstoff und den Stickstoff. Die genaue Ermittlung dieser Bestandteile war unerläßlich, um festzustellen, daß der Wasserstoff nicht aus dem immerhin möglichen Ammoniak-Zerfall stammt, der dabei natürlich auch Stickstoff geben müßte.

Wie langjährige Erfahrung lehrte, kann man mittels der Palladium-Capillare oder durch die Explosionspipette den Wasserstoff nur dann einigermaßen zuverlässig bestimmen, wenn er in größeren Mengen und relativ konzentriert im Verhältnis zum Stickstoff vorliegt und kein Methan zugegen ist. Auch dann bleibt die Analyse immer eine heikle Arbeit, welche die volle Aufmerksamkeit des Beobachters während ihrer ganzen Dauer in Anspruch nimmt. Dagegen kann man mit der Chlorat-Pipette⁸⁾ den Wasserstoff von 100 ccm an bis zu 0.2 ccm auch in Gegenwart beliebiger Mengen Stickstoff (und auch Methan) mit derselben Sicherheit und Bequemlichkeit bestimmen wie den Sauerstoff in der Pyrogallol-Pipette. Daß die Absorption des Wasserstoffs bei mangelhafter Beschickung der Chlorat-Pipette gegen 1 Stde. dauern kann, dies kommt bei wissenschaftlichen und auch bei vielen technischen Untersuchungen nicht ernstlich in Betracht gegenüber dem Vorteil, daß man nur die üblichen Volumablesungen und das Überführen des Gases aus der Meßbürette in die Pipette bzw. umgekehrt zu besorgen hat, im übrigen aber den Apparat sich selbst überlassen kann. Dazu genügt einmalige Füllung der Chlorat-Pipette, um mehr als 15 l H_2 -Gas zu absorbieren.

⁸⁾ K. A. Hofmann, B. 49, 1650, 1663 [1916].

I. Versuche mit Kupfer.

Um zu erfahren, wieviel der Salmiak mit überschüssigem Kupfer unter den günstigsten Bedingungen maximal an Wasserstoff liefern kann, wurden 0.5 g NH_4Cl mit 10 g reinstem Cu-Pulver verrieben und, mit porösen Tonstückchen gelockert, in den vorhin beschriebenen Apparat gefüllt.

a) Anstieg der Temperatur der Mischung in 40 Min. bis 320° , in weiteren 40 Min. bis 350° und dabei belassen bis zum Ende der Gasentwicklung.

Gef. $\text{O}_2 = \text{Null}$, $\text{N}_2 = 1.5$ ccm, $\text{H}_2 = 39.7$ ccm bei 20° und 760 mm.

Da 0.5 g NH_4Cl bei vollständigem Umsatz nach $\text{Cu} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3\text{CuCl} + \text{H}$ geben würden: 113.6 ccm H_2 -Gas von 20° und 760 mm, folgt unsere Ausbeute an H_2 zu rund 35 % der Theorie.

Bringt man den Salmiak, wie dies weiter vorn als allgemein üblich beschrieben wurde, unter das Kupfer, so erhält man bei 1 g NH_4Cl :

b) mit 3 g Cu-Pulver, durch 2 g Cu-Gaze aufgelockert, unter den Bedingungen von a) 38.3 % der theoretisch maximalen H_2 -Menge. Gef. $\text{O}_2 = 0.5$ ccm, $\text{N}_2 = 2.7$ ccm, $\text{H}_2 = 86.9$ ccm, 20° und 760 mm.

Der Vergleich von a) mit b) zeigt, daß das Gemisch von Salmiak und Kupferpulver unvollständiger reagiert als das vom Salmiakdampf umgebene Metall. Die Reaktion verläuft mithin zwischen dem Metall und dem verdampften Salmiak.

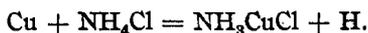
Die maximale Ausbeute lehrt, daß der Salmiakdampf bei überschüssiger Kupfer-Oberfläche höchstens zu 38.3 % sich mit dem Kupfer umsetzt, und weil die Dissoziation des Salmiaks zwischen 280° und 330° ungefähr 63–67 % beträgt unter 1 Atm., kann man schon hiernach vermuten, daß die nicht dissoziierten NH_4Cl -Moleküle im Betrag von etwa 37 % den Umsatz bedingen, was weiter unten bestätigt wird. Um besser, als dies mit Cu-Pulver möglich ist, stets gleiche Oberflächen dem NH_4Cl - bzw. HCl -Gas bieten zu können, wurden fortan feinste Cu-Drahtnetze von 47 cm Länge und 2.5 cm Höhe, vom Gewichte = 8 g als enge Spiralen gerollt in den Reaktionsraum gebracht.

c) T in 50 Min. bis 280° , der für die kräftige H_2 -Bildung erforderlichen Temperatur, getrieben dann in weiteren 100 Min. bis 320° . Gef. für 1 g NH_4Cl : $\text{O}_2 = \text{Null}$, $\text{N}_2 = 1.7$ ccm, $\text{H}_2 = 22.5$ ccm, 20° und 760 mm.

d) T in 25 Min. bis 280° , dann in weiteren 115 Min. bis 320° . Gef. für 1 g NH_4Cl : $\text{H}_2 = 27.8$ ccm, 20° und 760 mm = 12.3 % der Theorie.

e) T in 20 Min. bis 280° , dann in weiteren 15 Min. bis 320° , dann in weiteren 65 Min. bis 340° . Gef. für 1 g NH_4Cl : $\text{O}_2 = 0.5$ ccm, $\text{H}_2 = 54.4$ ccm, 20° und 760 mm = 24 % der Theorie.

Der Vergleich von c, d und e lehrt, daß die H_2 -Ausbeute, d. h. die Ausnutzung des Salmiakdampfes durch das reaktionsfähige Kupfer steigt mit der Geschwindigkeit des Temperaturanstieges unter sonst gleichen Bedingungen, und daß demgemäß mit wachsender Geschwindigkeit der Salmiak-Verdampfung dessen Umsatz mit dem Kupfer zunimmt. Hieraus folgt, daß dieselbe Menge Salmiakdampf in kürzerer Zeit und demgemäß höherer Konzentration das Cu-Netz passierend mehr Wasserstoff gibt als in längerer Zeit und bei dementsprechend geringerer Konzentration des Dampfes. Da mit dieser die Konzentration der nicht dissoziierten NH_4Cl -Moleküle wächst, wird man diesen zumeist und jedenfalls überwiegend den Umsatz zuschreiben nach dem Schema:



Daß zunächst ein Cupro-ammin-chlorür entsteht, ergab die qualitative Untersuchung des Kupfernetzes nach dem Versuch e), wobei mit Kalilauge NH_3 entwich und gelbes CuOH auftrat. Auch traten nur etwa 40% der aus dem erhaltenen H_2 nach voriger Gleichung folgenden NH_3 -Menge in die vorgelegte Salzsäure über, woraus folgt, daß 60% vom NH_3 beim Kupferchlorür geblieben waren, als Cupro-ammin-chlorür, und 40% nachträglich daraus abgespalten worden sind.

Während somit der Salmiakdampf bei 280° aufwärts sehr weitgehend mit dem Kupfer reagiert, ist Chlorwasserstoff bei 280 – 330° gegen dieses Metall noch fast unwirksam.

f) Cu-Netz wie bei c, d, e. Die Schwefelsäure wurde in eingangs angegebener Weise zum Natriumchlorid zugelassen, als das Kupfernetz schon 290° warm geworden war und zwar auf einmal, so daß ein nur wenig CO_2 enthaltender HCl -Gasstrom von 1 Atm. das Kupfernetz mindestens 30 Min. lang umgab und danach in etwa 2 Stdn. durch den CO_2 -Strom verdrängt wurde. Während der HCl -Entwicklung wurde die Temperatur des Kupfers in 30 Min. bis 328° gesteigert und von da an konstant gehalten. Das gesamte, im Azotometer aufgefangene Gas enthielt: $\text{O}_2 = 0.5$ ccm, $\text{N}_2 = 2.7$ ccm, $\text{H}_2 = 0.9$ ccm.

g) Dasselbe wie f, aber die HCl -Zufuhr erfolgte erst, nachdem das Kupfernetz auf 295° erwärmt war. Endtemperatur 326° . Gef. $\text{O}_2 = \text{Null}$, $\text{N}_2 = 1.0$ ccm, $\text{H}_2 = 1.4$ ccm.

Im vorgelegten Wasser wurden gefunden bei f = 2.32 g HCl , bei g = 2.59 g HCl . Diese Mengen hatten das Kupfernetz passiert und wie erwähnt, nur 0.9 bzw. 1.4 ccm H_2 geliefert, während sie bei vollkommenem Umsatz hätten geben können 700 bis 800 ccm H_2 .

Während somit HCl -Gas nur 0.13–0.17% der theoretischen Menge H_2 am Kupfer von 290 – 328° entwickelt, liefert NH_4Cl -Dampf am selben Kupfernetz bei 280 – 320° bei ähnlich schnellem Temperaturanstieg (siehe Versuch d) 12.3% der theoretischen H_2 -Menge. Hieraus folgt, daß NH_4Cl -Dampf unter diesen Bedingungen dem HCl -Gas um mindestens das 80-fache überlegen ist hinsichtlich der Einwirkung auf Kupfer unter H_2 -Entwicklung. Naturgemäß kann dieser Wert nur als untere Grenze gelten, weil ja bei d nur 1 g NH_4Cl , bei f und g aber 2.3–2.6 g HCl das Kupfer passiert haben und demgemäß die Konzentration des HCl -Gases größer gewesen ist als die des NH_4Cl -Dampfes. Man darf sagen, daß die Überlegenheit des NH_4Cl -Dampfes reichlich 100-fach ist.

Von 340° an steigt die Reaktionsfähigkeit des HCl -Gases schnell an; gefunden für 1.5 g HCl , die durch 6 g lockeres Kupferpulver gedrungen waren, bei 340 – 360° : 121 ccm H_2 -Gas, doch bleibt auch diese Ausbeute von etwa 25% d. Th. sehr erheblich zurück hinter der mit NH_4Cl -Dampf unter ähnlichen Bedingungen erzielten von 38.3% (siehe Versuch b).

Ganz anders wird das Verhältnis, wenn man Salmiak und Chlorwasserstoff in wäßriger Lösung auf Kupfer wirken läßt.

h) Reinstes Cu-Blech von 27.5×7.5 cm, Gewicht = 9.757 g mit 5 g NH_4Cl + 25 ccm Wasser in CO_2 -Atmosphäre im Glasrohr bei 200 – 210° während 4 Stdn.; ließen nach dem Erkalten keinen Überdruck wahrnehmen. Die neutrale Flüssigkeit enthielt sehr wenig Cuprosalz, entsprechend einer Gewichtsabnahme des mit luftfreier Salzsäure gewaschenen Cu-Blechtes um 0.075 g.

i) Dasselbe wie h, aber mit 12 ccm rauchender Salzsäure (36%) + 13 ccm Wasser anstelle der Salmiaklösung, gab nach 2 Stdn. bei 200 – 210° mächtigen Druck an H_2 -Gas. Dieser wurde entlassen, das Rohr wieder zugeschmolzen und abermals 2 Stdn. auf 200 bis 210° erhitzt. Neuerdings war sehr starker H_2 -Druck vorhanden, und es waren 3.088 g Cu in CuCl übergegangen, während die angewendete $\text{HCl} = 4.2$ g hätte 7.3 g Cu in CuCl

überführen können, was bei Fortdauer des Erhitzens sicher auch eingetreten wäre, da der von uns zu 6—8 Atm. bestimmte H_2 -Druck im Rohr den Fortgang des Umsatzes beim zweimaligen Erhitzen nicht aufhalten konnte.

Zunächst folgt hieraus, daß die Spannungsreihe, nach der Cu bei gewöhnlicher Temperatur unter dem H steht, in stärkerer Salzsäure nicht mehr gilt, und daß bei 200° die Verdrängung des H durch Cu fortschreitet, während sie bei 20° bald zum Stillstand kommt⁹⁾. Da somit wäßrige Salzsäure bei 200° lebhaft mit dem Kupfer reagiert, eine ungefähr gleichmolekulare Salmiaklösung aber das Kupfer bei 200° nur sehr wenig angreift, kann die Salmiaklösung bei 200° nur sehr wenig abdissoziierte Salzsäure enthalten, etwa entsprechend der schließlich umgesetzten Menge Cu = 0.075 g in Versuch h.

Diese Feststellung ist wichtig, weil man hätte schließen können, daß die in wäßrigen Salmiaklösungen schon bei 37° nachweisbare Spaltung in HCl und NH_3 bei 200° entsprechend stärker sein müsse. Da sie nun sehr geringfügig bleibt, muß die Salmiaklösung bei 200° zum allergrößten Teil dem Ionen-Gleichgewicht $[NH_4]Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ entsprechen und wegen der hohen Temperatur weit überwiegend die Ionen NH_4^+ und Cl^- enthalten. Die Indifferenz gegen Kupfer beweist, daß dieses Metall die NH_4^+ nicht entladen kann, woraus weiter folgt, daß die vorhin beschriebene Umsetzung von NH_4Cl -Dampf mit Cu nicht auf einem elektrochemischen Vorgang: $Cu + [NH_4]^+Cl^-$ mit nachfolgendem Zerfall der entladenen NH_4 -Gruppe in NH_3 und H beruht. Zudem ist bekanntlich¹⁰⁾ die elektrische Leitfähigkeit des Salmiakdampfes nur gering, so daß Ionenreaktion zwischen Kupfer und Salmiak nicht in Frage kommt.

Da aber in der konzentrierten Salmiaklösung bei 200° zusammen mit den Ionen auch nicht dissoziierte NH_4Cl -Moleküle vorhanden sein müssen, zeigt der auch in 4 Stdn. noch geringe Umsatz mit dem Kupfer, daß unsere in der Einleitung schon charakterisierte Reaktion $Cu + [NH_4]Cl = [NH_3Cu]Cl + H$ erst oberhalb 200° mit erheblicher Geschwindigkeit verläuft, während die Wirkung der wäßrigen Salzsäure nach: $Cu + [OH_3]Cl = CuCl + H_2O + H$ schon bei 200° recht energisch ist, entsprechend der geringeren Beständigkeit des Hydroxoniumkomplexes im Vergleich mit dem Ammoniumkomplex. Da ferner die wäßrige Salzsäure bei 200° lebhaft das Kupfer angreift, während das Chlorwasserstoffgas auch bei 300—320° gegen Kupfer nahezu indifferent ist, so folgt weiter, daß der Chlorwasserstoff erst durch Wasser bzw. durch Ammoniak-Bindung zur Säure wird.

2. Versuche mit Nickel.

k) Feinmaschiges Ni-Drahtnetz von 35 cm Länge und 3.5 cm Höhe vom Gewicht 16.1 g im selben Apparat wie bei den Versuchen mit Cu mit 1 g NH_4Cl gab von 310° an Gas, T in 38 Min. bis 320°, in 48 Min. bis 340°, in 63 Min. bis 350°, in 78 Min. bis 360°. Gef. $O_2 = 0.5$ ccm, $N_2 = 2.7$ ccm, $H_2 = 16.0$ ccm, 20° und 760 mm. Das Netz enthielt Chlorür und NH_3 , entsprechend wurden in der vorgelegten Salzsäure gefunden $NH_3 = 3.6$ ccm n_{10} -HCl, während bei 16 ccm H_2 zu erwarten standen $NH_3 = 14$ ccm n_{10} -HCl.

⁹⁾ F. Förster, Elektrochemie, S. 195.

¹⁰⁾ Abeggs Handbuch III, 3, 255.

Es war demnach ein Ammino-nickel-chlorür entstanden ähnlich wie beim Kupfer, aber kaum $\frac{1}{3}$ soviel Salmiak umgesetzt worden wie dort, siehe den vergleichbaren Versuch e.

Dies zeigt deutlich, daß unsere Salmiak-Reaktion nicht allein auf der Energie einer Metall-Chlor-Bindung beruhen kann; denn das Nickel steht in der Spannungsreihe weit über dem Kupfer, und die Bildungswärme von NiCl_2 aus HCl -Gas und Nickel beträgt 31 Cal., die des CuCl nur 11 Cal. Es ist, wie schon eingangs erörtert wurde, neben der Chlor-Affinität des Metalls auch seine Ammoniak-Affinität und seine Legierungsfähigkeit für atomaren H wirksam, um den primären Vorgang $\text{Me} + [\text{NH}_4] \text{Cl} = [\text{NH}_3\text{Me}]\text{Cl}$ zu

ermöglichen. Auch das Nickel wird vom HCl -Gas viel weniger angegriffen als vom NH_4Cl -Dampf.

l) Dasselbe Nickeldrahtnetz, wie vorhin nach Reinigung mit sehr verdünnter Salzsäure bei demselben Temperaturanstieg, aber von 320° an dem HCl -Gas ausgesetzt an Stelle von NH_4Cl (siehe die analogen Versuche mit Cu bei f und g), lieferte nur 1,5 ccm H_2 -Gas, obwohl mindestens 2,5 g HCl das Netz passiert hatten.

Aus k und l ergibt sich nach derselben Rechnungsweise wie bei Kupfer eine Überlegenheit des NH_4Cl -Dampfes am Nickel gegenüber dem HCl -Gas von ca. 40.

3. Versuche mit Eisen.

m) Eisendrahtnetz von 37 cm Länge und 4,2 cm Höhe, vom Gewicht 9,09 g mit 1 g Salmiak wie bei c und k gab von 250° an deutlich Gas, T in 50 Min. bis 270° , in 85 Min. bis 300° , in 170 Min. bis 305° ; gef. $\text{O}_2 = 0,7$ ccm, $\text{N}_2 = 2,8$ ccm, $\text{H}_2 = 143$ ccm, 20° , 760 mm. Das Netz enthielt FeCl_2 und NH_3 , die vorgelegte Salzsäure zeigte einen NH_3 -Gehalt = 28,2 ccm $n/10$ - HCl statt 128 ccm, wie sie bei 143 ccm H_2 -Gas folgen müßten, wenn alles NH_3 aus dem zersetzten NH_4Cl frei geworden wäre.

Der Vorgang besteht demnach wie bei Cu und Ni so auch hier in primärer Bildung von Ammino-Metall-chlorür¹¹⁾, aber er setzt schon bei 250° lebhaft ein und ist seinem Ausmaße nach weit vollständiger als dort, entsprechend der größeren Chlor-Affinität des Fe (Bildungswärme von $\text{FeCl}_2 = 38$ Cal.), seiner starken Tendenz zur Ammino-Komplex-Bildung und seiner Lösungs-fähigkeit für atomaren H.

n) Dasselbe Eisendrahtnetz wie bei m nach Reinigung mit sehr verdünnter Salzsäure bei demselben Temperaturanstieg, aber von 285° an dem HCl -Gas ausgesetzt anstelle von NH_4Cl , lieferte 128 ccm H_2 -Gas, 20° , 760 mm und 2,5 g HCl in der Vorlage.

Die bei 285° schon deutliche H_2 -Gasentwicklung aus Fe und HCl -Gas geht, wie nach der Bildungswärme des Chlorürs zu erwarten war, weit lebhafter vor sich als bei Cu und Ni, aber sie wird, wenn man das Verhältnis der erhaltenen H_2 -Mengen zu den maximal möglichen berechnet (siehe bei den Kupferversuchen) von der Wirkung des NH_4Cl -Dampfes doch mindestens um das 4-fache übertroffen. Genauere Vergleiche sind hier nicht möglich, weil die verfügbare Oberfläche des Eisens durch die starke Chlorierung sowohl mit NH_4Cl -Dampf als auch mit HCl -Gas alsbald zu sehr vermindert wird.

4. Versuche mit Silber.

Als Edelmetall steht das Silber in der Spannungsreihe weit unter dem Wasserstoff; es mußte deshalb, um eine Reaktion zu ermöglichen, dieses

¹¹⁾ siehe Ernst Weitz und Herbert Müller: Über die Bindung von Ammoniak an Ferrosalze, B. 58, 363 [1925].

Metall in feinsten Verteilung verwendet werden, nämlich als Silberpulver. Dieses wurde aus verd. AgNO_3 -Lösung mit Zinkstaub gefällt, durch warme verd. Schwefelsäure, Wasser, Ammoniakwasser gereinigt und bei 80° getrocknet.

o) Hiervon 5 g mit Salmiak 2 g gemischt, in 45 Min. bis 320° , in weiteren 25 Min. bis 365° , in weiteren 70 Min. bis 380° erhitzt, gaben $\text{O}_2 = 0.2$ ccm, $\text{N}_2 = 1.3$ ccm, $\text{H}_2 = 4.7$ ccm, 20° , 760 mm.

p) Desgleichen 5 g mit Salmiak 2 g gemischt, in 35 Min. 320° , in weiteren 25 Min. 360° , in weiteren 20 Min. 380° , gaben $\text{O}_2 = \text{Null}$, $\text{N}_2 = 0.7$, $\text{H}_2 = 4.0$ ccm, 20° , 760 mm.

Mit HCl -Gas bei 350° konnte höchstens 1 ccm H_2 aus 5 g Silberpulver erhalten werden, woraus abermals die Überlegenheit des Salmiakdampfes als Chlorierungsmittel hervorgeht. Um letzteres noch zu bestätigen, wurden vergleichende Versuche mit HCl -Gas und NH_4Cl -Dampf an Rollen aus blankem Silberblech vorgenommen und das gebildete AgCl gewogen, was ziemlich dasselbe Verhältnis zwischen Salmiak- und Chlorwasserstoff-Wirkung gab.

Im Silberpulver läßt sich das gebildete AgCl kaum bestimmen, weil beim Ausziehen mit NH_3 -Wasser namhafte Mengen metallisches Silber unter Oxydation gelöst werden, wie später näher behandelt werden soll.

Fein verteiltes metallisches Gold, aus der Chloridlösung mit salzsaurem Hydroxylamin gefällt und sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und mit Salmiak gemischt, gab beim Erhitzen im N_2 - und ebenso im O_2 -Strom auf 300° an dem sublimierten NH_4Cl einen hellgelben Anflug, der Goldreaktionen zeigte, was auf spurenweise Chlorierung des Goldes hinweist, wenn nicht doch vielleicht noch sehr kleine Mengen AuCl im angewendeten Gold eingeschlossen waren.

5. Versuche mit Quecksilber und Arsen.

q) Aus reinstem Quecksilber und Salmiak bei 290 — 380° erhielten wir nach bestmöglicher Verdrängung der Luft durch CO_2 -Gas zwar 6—7 ccm Gas im Azotometer über der Lauge, aber wir konnten darin keinen Wasserstoff nachweisen, und auch im sublimierten Teil waren nur recht geringe Mengen Hg_2Cl_2 vorhanden, entsprechend etwa 0.02 g Hg aus 10 g Hg und 2 g NH_4Cl .

Sicher wird das Quecksilber weit weniger chloriert als Kupfer und auch bedeutend weniger als Silber, obwohl die Bildungswärme seiner Chlorverbindungen denen vom CuCl und AgCl überlegen ist. Dies kommt wohl daher, daß Hg -Dampf mit dem vergastem Salmiak ähnlich langsam reagiert wie dies für Gas-Gemische bei mittleren Temperaturen auch sonst gilt, gegenüber dem beschleunigten Reaktionsverlauf von Gasen an festen Oberflächen, wie sie Kupfer und Silber bieten.

Zwischen Arsen-Pulver und Salmiak findet beim Erhitzen keine bemerkbare Reaktion statt, beide sublimieren übereinander, ohne daß Wasserstoff austritt. Nach den Bildungswärmen des Chlorids aus den Metallen und HCl -Gas, nämlich $\text{AsCl}_3 = + 5$ Cal., $\text{AgCl} = + 7$ Cal. und der Unfähigkeit des Arsens, beständige Amminokomplexe zu bilden, ist dies Ergebnis verständlich.

Wir wollen die im vorhergehenden nachgewiesene Wasserstoff-Verdrängung aus dem $[\text{NH}_4]$ -Komplex durch Metalle weiter verfolgen und auf andere Ammoniumsalze ausdehnen, wozu unter anderem z. B. die Empfindlichkeit von Ammoniumsalpeter gegen Metalle und gewisse spezifische Reduktionswirkungen von seiten des verdrängten Wasserstoffs einladen.