

218. Ludwig Moser und Siegfried Marian: Die Anwendung der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide in der quantitativen Analyse und die theoretische Deutung dieser Vorgänge.

[Aus d. Institut für Analyt. Chemie d. Techn. Hochschule in Wien.]

(Eingegangen am 5. Mai 1926.)

Bisher wurde die Einwirkung von erhitztem Ammoniumchlorid auf bestimmte Stoffe in der quantitativen Analyse nur in zwei Fällen verwendet: Für die Bestimmung des Kaliumperchlorates nach Blangey¹⁾ und für jene der Erdalkaliarsenate nach Rose²⁾, wobei in letzterem Falle die Erdalkalichloride nach der Verflüchtigung des Arsens gewogen werden; dagegen wurden Ammoniumbromid und Ammoniumjodid im Hinblick auf ihre thermische Wirkung noch nie analytisch verwertet. Unsere ursprüngliche Absicht, die beiden oben genannten Bestimmungs-Möglichkeiten zu prüfen und zu verbessern, erfuhr durch die inzwischen erfolgte beachtenswerte Arbeit von A. Hantzsch³⁾ über die Natur der Halogenwasserstoffsäuren eine wesentliche Erweiterung, und wir glauben durch diese Mitteilung und durch noch im Gange befindliche Untersuchungen verschiedene, in ihrer Methodik sehr einfache, neue, quantitative Bestimmungen empfehlen zu können.

Unsere Beobachtungen können als eine Bestätigung der von Hantzsch vertretenen Auffassung angesehen werden, wonach die Halogenwasserstoffsäuren Pseudosäuren von homöopolarer Struktur und dann am stärksten sind, wenn sie nicht in wäßriger Lösung in dissoziierter Form vorliegen. Dabei wird die „Stärke“ als die Tendenz zur Salzbildung definiert. So werden wir zeigen, daß es nicht gleichgültig ist, ob man trocknen Chlorwasserstoff oder aber feuchten Chlorwasserstoff in Form von Salzsäure auf Kaliumperchlorat einwirken läßt; im ersten Falle wird bei genügend langer Einwirkung immerhin die Hauptmenge des KClO_4 in KCl übergeführt, während wäßrige Salzsäure fast ohne Einfluß auf das KClO_4 Molekül ist.

Nun haben wir aber weiter gefunden, daß der verdampfende Salmiak, und mehr noch Ammoniumbromid und Ammoniumjodid, die Wirkung des trocknen Chlorwasserstoffs wesentlich übertreffen. Diese eigenartige Wirkung der Ammoniumhalogenide ist durch ihr besonderes thermisches Verhalten und durch die Versuchsanordnung begründet. Die thermische Zersetzung bewirkt, daß im NH_4X (wobei $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) die Bindung eines H-Atoms so weit gelockert wird, daß es aus dem Atomverband austritt und sich mit dem Halogen des Salzes zu HX vereinigt. Bei langsamer Steigerung der Temperatur bis zur vollständigen Dissoziation des Ammoniumhalogenids bei Atmosphärendruck findet die stetige Abgabe von Halogenwasserstoff statt, der im Maße seiner Bildung mit dem erhitzten Stoff in Reaktion tritt. Dabei soll einstweilen auf die Sonderwirkung des thermischen Gleichgewichtes $2 \text{HX} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{X}_2$, das für HCl im Gegensatz zu den beiden anderen Halogenwasserstoffen praktisch ganz auf der linken Seite der Gleichung liegt, nicht eingegangen werden. Jedenfalls dürfen wir sagen, daß Halogenwasserstoff oder seine Spaltprodukte im Entstehungszustande

¹⁾ Blangey, Ch.-Ztg. **43**, 691 [1919].

²⁾ Rose, Fr. **1**, 417 [1862]; Pogg. **116**, 455, 464 [1862].

³⁾ Hantzsch, B. **58**, 612 [1925].

mit dem KClO_4 in Reaktion treten, wobei die Gase durch die eigenartige Versuchsanordnung gezwungen sind, die Schicht des Salzgemisches zu passieren. Dabei kommt der Adsorption der Gase durch das feingepulverte Salz eine wichtige Rolle zu: Es findet an den Grenzflächen gewissermaßen eine Verdichtung des Gases statt, die man nach Eucken⁴⁾ bereits als die Vorstufe einer chemischen Reaktion ansehen kann; so finden die in unserem Falle vorhandenen Halogenwasserstoffe oder deren Dissoziationsprodukte reichlich Gelegenheit, mit dem Kaliumperchlorat zu reagieren, eine Reaktion, die durch die Wechselwirkung zwischen den Valenzkräften des Adsorbens (KClO_4) und jenen des adsorbierten Stoffes (HX, H, X) ausgelöst wird. Durch diese eigenartige Wirkung ist aber schon aufgezeigt, warum man dasselbe Ziel durch bloßes Zuleiten von Halogenwasserstoffgas nicht erreichen kann. Auch K. A. Hofmann⁵⁾ ist anlässlich einer Untersuchung über die Angreifbarkeit von bestimmten Metallen durch NH_4Cl -Dampf zum Schlusse gekommen, daß die Überlegenheit des letzteren gegenüber dem HCl -Gas auf der leichteren Adsorbierbarkeit des NH_4Cl -Dampfes beruht.

Außerdem können wir sagen, daß wir in dem erwärmten Ammoniumhalogenid gewissermaßen einen Vorratsbehälter für Halogenwasserstoff haben, dessen willkürliche Entnahme durch passende Temperatur-Erhöhung bewirkt werden kann. Nun ist aber die Aktivität des so entstehenden, nicht ionisierten Halogenwasserstoffes ungleich größer als die seiner Ionen, was Hantzsch auf verschiedene Weise experimentell bewiesen hat; aber auch unsere Versuche stehen damit im Einklang, denn man kann durch bloßes, auch noch so oftmaliges Abdampfen mit Jodwasserstoffsäure KClO_4 nicht in KJ überführen, während dies durch ein- bis zweimaliges Abrauchen mit Ammoniumjodid glatt gelingt. Da HJ die kleinste, HCl die größte Bildungswärme hat, so ist der Wasserstoff in ersterem am wenigsten stark, in letzterem am festesten gebunden, was auch im thermischen Verhalten zum Ausdruck kommt, indem HJ weitgehend dissoziiert ist. Tatsächlich konnten wir mit NH_4Br oder mit NH_4J verschiedene quantitative Bestimmungen rascher und einfacher ausführen, als dies unter genau denselben Versuchsbedingungen mit NH_4Cl möglich war. Wir sind der Meinung, daß auch diese Erfahrungen mit Hantzsch im Einklang stehen, der die Stärke von trockenem HX durch die Reihe $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$ wiedergibt.

Die weiteren theoretischen Bemerkungen sollen nunmehr im Zusammenhang mit den von uns ausgeführten analytischen Bestimmungen gemacht werden, über die hier nur in Kürze und unter Beibringung von wenig Analysendaten berichtet wird⁶⁾.

1. Die Bestimmung von KClO_4 .

Blangey⁷⁾ gibt an, daß man durch 2-maliges Abrauchen eines Gemisches von 0,5 g KClO_4 mit 1,5–2 g NH_4Cl im Platin-Tiegel das Perchlorat quantitativ zum Chlorid reduzieren könne, wobei aber der Platin-Tiegel angegriffen werde. Wendet man statt dessen einen Porzellan-Tiegel

⁴⁾ v. Euler, Chemie der Enzyme [1920], S. 89.

⁵⁾ K. A. Hofmann, Hartmann und Nagel, B. 58, 808 [1925]. — K. A. Hofmann und Hartmann, B. 58, 2466 [1925].

⁶⁾ Eine große Anzahl von Beleganalysen und weitere Einzelheiten sind in der Dissertation von Marian enthalten.

⁷⁾ Blangey, a. a. O.

an, und setzt man dem Gemisch etwas H_2PtCl_6 zu, wobei das sich bildende Platin nach Blangey als Katalysator wirkt, so kommt man ebenfalls zu demselben Ergebnis. Auch wir machten die Erfahrung, daß es nicht möglich ist, selbst nach 10—12-maligem Abrauchen mit NH_4Cl im Porzellan- oder Quarz-Tiegel die Reduktion des $KClO_4$ zu KCl ohne Zusatz von Platin quantitativ durchzuführen; wir erhitzen dabei im Tiegel-Luftbade langsam bis auf 350° und steigerten die Temperatur nur zum Schluß bis auf etwa 400° .

1. Versuchsreihe: Mit Ammoniumchlorid bei Gegenwart von Platin. Das fein gepulverte Gemenge von $KClO_4$ und NH_4Cl (meist im Verhältnis 1 : 10) wurde mit 1 ccm H_2PtCl_6 (0.3—0.6 mg Pt) eingedampft und dann der mit einem Glimmerplättchen lose bedeckte Porzellan-Tiegel im Tiegel-Luftbade nach und nach auf 350° und zuletzt bis auf 400° erhitzt. In der Regel war nach 2—3-maligem Abrauchen, das ungefähr je 30 Min. dauerte, Gewichtskonstanz erzielt und der Rückstand war frei von $KClO_4$.

Angew. $KClO_4$: 0.0682, 0.0623, 0.1063.

Ber. KCl 0.0367, 0.0335, 0.0572. Gef. KCl 0.0369, 0.0334, 0.0577.

2. Versuchsreihe: Dieselbe Anordnung, aber ohne Platin-Zusatz. Der Zusatz von 1.5—2 g NH_4Cl mußte 10—12-mal wiederholt werden, erst dann war der Rückstand praktisch frei von $KClO_4$.

Angew. $KClO_4$: 0.0528, 0.0914, 0.0837.

Ber. KCl 0.0285, 0.0491, 0.0450. Gef. KCl 0.0287, 0.0498, 0.0457.

Die gefundenen Werte zeigen, daß es trotz des vielfach wiederholten Abrauchens nicht möglich ist, die Umwandlung in KCl vollkommen zu bewirken.

3. Versuchsreihe: Abrauchen mit Ammoniumbromid. Die bereits oben ausgesprochene Vermutung bestätigte sich, daß die Aktivität der HBr eine größere als die der HCl ist. Tatsächlich gelang es ohne Zusatz von Platin durch nur 1—2-maliges Abrauchen im Porzellan- oder Quarz-Tiegel mit der jedesmal ungefähr 10-fachen Menge NH_4Br die Reduktion des $KClO_4$ zu erzielen. Da der Schmelzpunkt des KBr bei 470° ⁸⁾, also niedriger als der von KCl (778°)⁹⁾ liegt, so arbeitet man, um ein Überhitzen sicher zu vermeiden, im Luftbad-Tiegel (500°), wobei die Reaktion meist nach 30—40 Min. beendet ist. Das zurückbleibende KBr wird entweder mit Schwefelsäure in K_2SO_4 , oder durch Chlorwasser in KCl übergeführt und zur Wägung gebracht.

Angew. $KClO_4$: 0.0715, 0.0940, 0.2616.

Ber. K_2SO_4 0.0449, 0.0591, 0.1645. Gef. K_2SO_4 0.0452, 0.0590, 0.1642.

Angew. $KClO_4$: 0.2449, 0.3126, 0.0922.

Ber. KCl 0.1318, 0.1682, 0.0496. Gef. KCl 0.1314, 0.1683, 0.0494.

4. Versuchsreihe: Abrauchen mit Ammoniumjodid. Dieselbe Arbeitsweise wie bei Versuchsreihe 3. NH_4J dissoziiert bei Atmosphärendruck bei 440° , KJ schmilzt bei 680° ⁸⁾; es wurde daher im Luftbade auf rund 400° erhitzt, in der Regel genügte 3-maliges Abrauchen.

Angew. $KClO_4$: 0.0946, 0.1402, 0.0988.

Ber. KCl 0.0509, 0.0754, 0.0532. Gef. KCl 0.0511, 0.0758, 0.0530.

5. Versuchsreihe: Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff. Dieselbe Arbeitsweise mit Quarz-Tiegel im Luftbad, Temperatur 350 — 400° . Der HCl wurde durch Eintropfenlassen von konz. HCl in konz. H_2SO_4 dargestellt¹⁰⁾. Der Tiegel war mit einem durchlochtem Uhrglase bedeckt und das Gas-Zuleitungsrohr bis nahe zum Boden geführt. Es ließ sich erst nach 10—12 Std. n. Gewichtskonstanz erzielen, das zurückbleibende

⁸⁾ Hüttner und Tammann, Z. a. Ch. 43, 215 [1905].

⁹⁾ Hüttner und Tammann, a. a. O.

¹⁰⁾ Moser, Die Reindarstellung von Gasen, 1920, S. 51.

KCl war von lockerer Beschaffenheit, seine wäßrige Lösung reagierte neutral, trotzdem war im Rückstand noch etwas unverändertes KClO_4 enthalten. Auch die Beleganalysen zeigen, daß trotz der langen Einwirkungsdauer des HCl keine vollständige Reduktion stattgefunden hatte.

Angew. KClO_4 : 0.0581, 0.0927, 0.1648.

Ber. KCl 0.0313, 0.0499, 0.0887. Gef. KCl 0.0318, 0.0512, 0.0906.

6. Versuchsreihe: Einwirkung von feuchtem Chlorwasserstoff. Mehrmaliges Abrauchen mit konz. Salzsäure ($d = 1.19$) bewirkte wohl eine geringe Gewichtsabnahme, möglicherweise durch Verlust an HClO_4 , da eine Cl-Abgabe nicht bemerkt werden konnte¹¹); jedenfalls blieb die Hauptmenge KClO_4 unzersetzt. Auch mit feuchtem HCl-Gas, das bei 450° auf KClO_4 einwirken gelassen wurde, gelang es trotz 10-stdg. Erhitzungsdauer nicht, die gewünschte Umsetzung herbeizuführen.

Mit konz. HCl. Angew. KClO_4 : 0.0930, 0.1067.

Ber. KCl 0.0500, 0.0574. Gef. KCl 0.0846, 0.0982.

Mit feuchtem HCl-Gas: Dieselbe Einwage. Gef. KCl 0.0582, 0.0638.

Auf Grund der gemachten Erfahrungen kommt man zu folgender Arbeitsvorschrift, wobei dem NH_4Br deshalb der Vorzug gegeben wird, weil es ebensogut wie NH_4J reduziert und außerdem billiger ist: Das fein gepulverte KClO_4 (bis 0.25 g) wird mit 1.5–2 g NH_4Br mit einem dicken Platindraht innig gemischt¹²) und im Tiegel-Luftbade im Porzellan- oder Quarz-Tiegel bei einer Temperatur von $400\text{--}500^\circ$ 2-mal (selten 3-mal) mit der angegebenen Menge NH_4Br abgeraucht; jedes Abrauchen dauert etwa 40 Min. Das zurückbleibende KBr wird entweder durch Eindampfen mit H_2SO_4 in K_2SO_4 oder mit Chlorwasser in KCl übergeführt und so gewogen.

Theoretische Bemerkungen.

Während trockner HCl im Entstehungszustande nur bei Gegenwart von Platin eine rasche quantitative Reduktion des KClO_4 bewirkt, kann man dasselbe Ergebnis durch HBr oder HJ im Entstehungszustande ohne Platin erreichen, woraus sich ohne weiteres ersehen läßt, daß die Aktivität, die Tendenz zur Salzbildung, der beiden letztgenannten Halogenwasserstoffe größer ist, als jene des HCl.

Betrachten wir die Temperaturen, bei denen die drei Ammoniumhalogenide bei Atmosphärendruck vollständig dissoziiert sind, so ergibt sich für NH_4Cl ¹³) eine solche von 350° , für NH_4Br ¹⁴) 860° und für NH_4J ¹⁵) 440° , und wir dürfen daher sagen, daß bei den von uns angewandten Versuchs-Temperaturen NH_4Cl und NH_4J im praktisch vollkommen dissoziierten Zustande mit dem KClO_4 in Reaktion traten, nicht so das NH_4Br , dessen Dissoziations-Temperatur wesentlich höher liegt. Wenn wir also die Wirkungsweise der drei Ammoniumsalze vorerst nur durch die Abspaltung von Halogenwasserstoff erklären wollen, so erreichen wir das Höchstmaß desselben bei Verwendung von Ammoniumchlorid oder Ammoniumjodid schon bei niedrigeren Temperaturen, als dies bei Anwendung von Ammoniumbromid der Fall wäre.

¹¹) W. D. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie 1923, S. 394.

¹²) Hier, wie in den anderen Fällen kommt man am schnellsten zum Ziele, wenn man das Salzgemisch in Lösung zusetzt, abdampft und nach und nach höher erhitzt. Diese Arbeitsweise ist aber nicht unbedingt notwendig.

¹³) Pullinger und Gardner, Chem. News **63**, 80 [1891].

¹⁴) Deville und Troost, C. r. **49**, 239 [1859], **56**, 891 [1863].

¹⁵) Deville und Troost, a. a. O.

Nun muß man noch die Eigenart und das thermische Verhalten der drei Halogenwasserstoffe selbst berücksichtigen, die auf die Reaktion von besonderem Einflusse sind. Aufschluß hierüber geben die von Bodenstein und Geiger¹⁶⁾ ermittelten thermischen Dissoziationskonstanten, die für eine Temperatur von 327° bestimmt wurden, also einer solchen, die ungefähr der unteren Grenze unserer Versuchs-Temperatur entspricht. Diese sind $K_{\text{HCl}} = 55.0 \cdot 10^{-18}$, $K_{\text{HBr}} = 3.2 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{HJ}} = 1.36 \cdot 10^{-2}$, die entsprechenden Dissoziationsgrade sind dann in Prozenten 1.5 · 10⁻⁶, 3.5 · 10⁻³ und 18.9. Diese Werte zeigen, daß HCl bei der obigen Temperatur praktisch fast nicht dissoziiert ist, während HBr rund 2000-mal und HJ 12-millionen-mal mehr zerfallen sind. Es liegt also das von der Temperatur abhängige Gleichgewicht $2 \text{HX} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{X}_2$ für den Fall des HBr schon etwas rechts, noch mehr aber beim HJ, und wir haben nun die Ursache gefunden, warum NH₄Br und NH₄J ungleich besser wirken, als NH₄Cl. Der beim Zerfall von HBr und HJ sich bildende trockne Wasserstoff im Entstehungszustande ist es, der die Reduktion des KClO₄-Moleküls bewirkt; dadurch wird das Halogenwasserstoff-Gleichgewicht gestört, und es muß zur Nachbildung von Wasserstoff unter weiterem Zerfall von HBr oder HJ kommen.

Bisher haben wir nur die Wirkung des einen der beiden, aus dem NH₄X sich bildenden Dissoziationsproduktes, des HX, betrachtet, dagegen noch nichts über das allen drei Ammoniumhalogeniden gemeinsame zweite Dissoziationsprodukt, das Ammoniak, ausgesagt. Auf Grund der Untersuchungen von Haber über das Ammoniak-Gleichgewicht bei Atmosphärendruck wissen wir, daß bei 300° 2.18 und bei 400° 0.44 Vol.-Proz. Ammoniak im undissoziierten Zustande vorhanden sind, also weitgehender Zerfall in N₂ und 3 H₂ eingetreten ist. Auch hier ist wieder H im Entstehungszustande vorhanden, dem eine besondere Reduktionswirkung zugeschrieben werden muß. Wenn nun auch die Einstellung dieses Gleichgewichtes nicht augenblicklich erfolgt, und dabei unzersetztes NH₃ durch das im Tiegel befindliche Salzgemisch in kältere Lagen diffundieren und so ungenützt entweichen wird, so wird immer noch genug Wasserstoff zurückbleiben, der die Konzentration des durch die thermische Dissoziation von HBr und HJ entstandenen aktiven Wasserstoffes wirksam erhöhen wird. Nicht so aber im Fall des NH₄Cl; denn wir haben gesehen, daß HCl unter den Versuchsbedingungen praktisch fast nicht dissoziiert ist. Hier ist man beinahe nur auf die reduzierende Wirkung des vom Ammoniak-Zerfall herrührenden Wasserstoffes angewiesen, denn es fehlt jene des aus dem HCl stammenden Wasserstoffes so gut wie ganz. Nun wissen wir aber, daß die Einstellung des Ammoniak-Gleichgewichtes durch manche Metalle katalytisch beeinflußt wird. Das wurde zuerst von Ramsay und Young¹⁷⁾, dann von Taylor und Daves¹⁸⁾ gezeigt, wobei Fe, Ni und Pt als Katalysatoren Verwendung fanden, und vor kurzem hat sich L. Andrussov¹⁹⁾ neuerdings mit dieser Frage anläßlich der katalytischen Ammoniak-Oxydation bei Gegenwart von Platin befaßt, wobei er auch den Ammoniak-Zerfall durch Platin untersuchte. Er kommt zur

¹⁶⁾ Bodenstein und Geiger, Ph. Ch. **49**, 80 [1904].

¹⁷⁾ Ramsay und Young, Soc. **45**, 88 [1884].

¹⁸⁾ Taylor und Daves, J. Ind. Eng. Chem. **9**, 1106 [1917].

¹⁹⁾ L. Andrussov, Z. Ang. **39**, 327 [1926].

Überzeugung, daß der Ammoniak-Zerfall bei den Versuchen mit strömenden Gasen ein verwickelter Vorgang ist, wobei die Beschaffenheit des Kontaktes und das Verweilen des Ammoniaks am Kontakte eine wichtige Rolle spielen. Nach ihm kommen Störungen dadurch zustande, daß die Dissoziationsprodukte N_2 und H_2 dem zum Platin gelangenden reinen NH_3 entgegendiffundieren. Wendet man diese Erfahrungen auf unseren Fall an, so ergibt sich Folgendes: Es wird nicht mit strömenden Gasen gearbeitet, sondern es ist Ammoniak im Entstehungszustande vorhanden; daher darf gefolgert werden, daß die Wirksamkeit des Platins eine noch größere ist, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß eines der Zerfallsprodukte, der Wasserstoff, sofort vom $KClO_4$ verbraucht wird, und neben unzersetztem Ammoniak, nur Stickstoff ungenützt entweicht.

Daß das NH_3 im Entstehungszustande an der Reduktion des Kaliumperchlorat-Moleküls beteiligt ist, kann man dadurch zeigen, daß man ein trocknes Ammoniumsals mit $KClO_4$ und etwas Platinschwarz mischt und erwärmt. Da die meisten Ammoniumsalsze wasser-haltig sind oder zu niedrig schmelzen, so wurde ein molares Gemisch aus K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ (5:1) mit $KClO_4$ langsam bis auf 330° erwärmt, wobei das Gemisch schließlich sinterte; im Rückstand ließ sich Cl-Ion nachweisen. Daß dabei nicht eine Zersetzung des $KClO_4$ durch die Wärme allein stattgefunden hatte, läßt sich dadurch beweisen, daß man dieses Salz sogar mit Platinschwarz gemischt bis auf eine Temperatur von 435° erhitzen kann, ohne daß nachher in der Lösung auch nur die geringsten Mengen Cl-Ion zu entdecken sind.

2. Die Überführung der Alkalisulfate in Chloride.

Eine einfache Methode zur Überführung der Alkalisulfate in die Chloride ist für die quantitative Analyse deshalb von Wichtigkeit, weil die Trennung des K-Ions vom Na-Ion sowohl mit Platinchlorwasserstoffsäure, wie auch mit Perchlorsäure das Vorhandensein von Alkalichloriden verlangt. Die bisher zu dieser Frage erschienenen Arbeiten bieten kein klares Bild, und es fehlen ihnen auch meist experimentelle Belege. Während Kane²⁰⁾ angibt, daß Alkalisulfate von HCl-Gas kaum angegriffen werden, berichten Hensgen²¹⁾ und Bolley²²⁾, daß die Sulfate des K, Na und Li bei hoher Temperatur (?) von Chlorwasserstoffgas quantitativ zersetzt werden. Ebenso bestehen über die Einwirkung von Salmiak widersprechende Berichte. Nach Rose²³⁾, sowie Chikashige²⁴⁾ werden die Alkalisulfate mit Ausnahme des Li_2SO_4 , welches unverändert bleibt, nur durch wiederholtes Glühen mit NH_4Cl zersetzt, während Nicholson²⁵⁾ wieder meint, daß die Umwandlung in Chlorid nur bis zu 1–3% eintritt.

2a. Kaliumsulfat und Natriumsulfat.

Angewendet wurden reinstes, chlorfreies K_2SO_4 und $NaSO_4 + 10 H_2O$; letzteres Salz wurde durch Erhitzen auf $110-120^\circ$ entwässert und in diesem Zustande verwendet.

²⁰⁾ Kane, A. **19**, 1 [1836].

²¹⁾ Hensgen, B. **9**, 1671 [1876], **11**, 1775 [1878], **16**, 2660 [1883].

²²⁾ Bolley, A. **75**, 241 [1850].

²³⁾ Rose, Pogg. **74**, 568 [1848], **85**, 443 [1852].

²⁴⁾ Chikashige, Ch. N. **71**, 17 [1895].

²⁵⁾ Nicholson, Ch. N. **26**, 147 [1872].

1. Versuchsreihe: Verhalten gegen trocknes Chlorwasserstoffgas. Temperatur 350—450°. Die Einwirkung ist gering; es zeigte sich, daß nach 16 Stdn. noch nicht die Hälfte des Sulfats in Chlorid umgesetzt war; nach weiterer 3-stdg. Einwirkung trat Gewichtskonstanz ein, ohne daß die Umsetzung vollkommen war; der Rückstand war stets sulfat-haltig.

Angew. K_2SO_4 : 0.1085, 0.1270, 0.1399.

Ber. KCl 0.0929, 0.1087, 0.1197. Gef. KCl 0.0957, 0.1122, 0.1234.

Selbst wenn man das Gemisch aus Sulfat und Ammoniak nach und nach bis auf Rotglut erhitzt, ist im Rückstand immer noch SO_4 -Ion nachweisbar, gleichzeitig verflüchtigt sich ein Teil des Kaliumchlorids.

2. Versuchsreihe: Mit NH_4Cl ohne Platin-Gegenwart. Es wurden Mengen von 0.05—0.15 g Alkalisulfat mit 1—2 g NH_4Cl im Quarz-Tiegel innig gemischt und bei 350° so abgeraucht, daß diese Operation jedesmal 1—1½ Stdn. beanspruchte. Erst nach 10-maligem Abrauchen konnte keine weitere Gewichtsabnahme festgestellt werden; die Beleganalysen zeigen, daß dann quantitative Umsetzung stattgefunden hatte, während dies beim $KClO_4$ nicht ganz der Fall war.

Angew. K_2SO_4 : 0.0927, 0.1130, 0.1525.

Ber. KCl 0.0793, 0.0972, 0.1329. Gef. KCl 0.0799, 0.0972, 0.1329.

3. Versuchsreihe: Mit NH_4Cl bei Gegenwart von Platin. Bei Verwendung eines Platin-Tiegels oder eines Quarz- oder Porzellan-Tiegels unter Zusatz von etwas Platinschwarz gelang es, schon nach 3—6-maligem Abrauchen mit NH_4Cl eine quantitative Umsetzung in KCl oder NaCl zu erzielen. Es ist vorteilhafter, keinen Platin-Tiegel zu benutzen, da dieser immerhin oberflächlich angegriffen wird; dagegen geht vom Platinschwarz nichts verloren, und es kann nach Lösen der Chloride in Wasser durch einfache Filtration wiedergewonnen werden. Wir setzten meist 1 ccm einer ungefähr $n_{50}H_2PtCl_6$ -Lösung zu, demnach waren jedesmal 0.0009 Pt vorhanden. Das Sulfat-Ammoniumchlorid-Gemisch wurde nach Zusatz der H_2PtCl_6 auf dem Wasserbade eingedampft und dann im Tiegel-Luftbade so erhitzt, daß das Abrauchen nach 40 Min. beendet war. Hält man dabei die Temperatur nicht höher als 400°, so kommt das KCl oder NaCl sicher nicht zum Schmelzen, und es ist der Rückstand dann auch frei von SO_4 -Ion.

Angew. K_2SO_4 : 0.1563, 0.1604, 0.1859.

Ber. KCl 0.1337, 0.1373, 0.1591. Gef. KCl 0.1340, 0.1371, 0.1590.

Angew. Na_2SO_4 : 0.1247, 0.1531, 0.1600.

Ber. NaCl 0.1026, 0.1260, 0.1317. Gef. NaCl 0.1028, 0.1258, 0.1312.

4. Versuchsreihe: Mit Ammoniumbromid. Gemischt wurde mit je 2 g NH_4Br , abgeraucht wurde im Tiegel-Luftbad, wobei die Dauer jeder Operation 35—40 Min. betrug. Schon nach 4-maligem Abrauchen enthielt der Rückstand nur mehr Spuren von Sulfat-Ion. Bei noch 2—3-maliger Wiederholung des Abrauchens war quantitative Umsetzung in KBr erfolgt, das dann wieder mit Chlorwasser in KCl übergeführt wurde.

Angew. K_2SO_4 : 0.1059, 0.1468, 0.2185.

Ber. KCl 0.0906, 0.1256, 0.1870. Gef. KCl 0.0910, 0.1262, 0.1874.

5. Versuchsreihe: Mit Ammoniumjodid. Nach 2—4-maligem Abrauchen mit je 2 g NH_4J war die Überführung in Sulfat quantitativ erfolgt. Wegen des verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes von KJ (680°) raucht man vorsichtig und langsam ab; eine Operation dauert 45—50 Min.

Angew. K_2SO_4 : 0.0902, 0.1253, 0.2088.

Ber. KCl 0.0772, 0.1072, 0.1787. Gef. KCl 0.0775, 0.1070, 0.1787.

6. Versuchsreihe: Wegen des hohen Preises von Ammoniumjodid wurde in dieser Versuchsreihe mit einer Mischung von 4 Gew.-Tln. NH_4Br und 1 Gew.-Tl. NH_4J abgeraucht. 2—3-maliges Abrauchen genügte, um alles Sulfat-Ion zu entfernen.

Angew. K_2SO_4 : 0.0749, 0.1561, 0.2145.

Ber. KCl 0.0641, 0.1336, 0.1836. Gef. KCl 0.0642, 0.1334, 0.1838.

Auf Grund obiger Erfahrungen kommt man dann zu folgender Arbeitsvorschrift: Das fein gepulverte Kalium- oder Natriumsulfat (bis 0.25 g) wird mit 1.5–2 g eines Gemisches, bestehend aus 4 Gew.-Tln. Ammoniumbromid und 1 Gew.-Tl. Ammoniumjodid mit einem dicken Platindraht innig gemischt und im mit einer durchlocherten Glimmerplatte bedeckten Porzellan- oder Quarz-Tiegel im Tiegel-Luftbade 2–3-mal mit der angegebenen Menge des Gemisches in ungefähr je 40 Min. abgeraucht; der Rückstand wird durch Eindampfen mit Chlorwasser in Alkalichlorid umgewandelt.

2b. Lithiumsulfat.

Dieses Salz läßt sich mit Ammoniumchlorid, auch bei Gegenwart von Platin, nur schwer vollkommen in LiCl überführen. Dagegen ist auch hier wieder die Überlegenheit der beiden anderen Ammoniumhalogenide zu bemerken; so gelang es glatt, durch nur 2-maliges Abrauchen mit NH_4J und darauffolgendes Eindampfen des Rückstandes mit Chlorwasser das LiCl zu erhalten. Ebenso gut kann man auch wieder mit einem Gemisch aus 4 Gew.-Tln. Ammoniumbromid und 1 Gew.-Tl. Ammoniumjodid arbeiten. Bei Vorhandensein von 0.2 g Li_2SO_4 genügt in der Regel ein 2–3-maliges Abrauchen, um Gewichtskonstanz und damit vollständige Abspaltung von SO_3 zu bewirken.

Angew. Li_2SO_4 : 0.1200, 0.0842, 0.1422.

Ber. LiCl 0.0926, 0.0649, 0.1096. Gef. LiCl 0.0928, 0.0652, 0.1099.

3. Die Überführung der Alkalinitrate in Chloride.

Im Schrifttum wurde kein Hinweis gefunden, wie sich diese Nitrate gegen verdampfenden Salmiak verhalten. Wenn auch die Nitrate durch Eindampfen mit Salzsäure leicht in die Chloride übergehen, so muß dieses Eindampfen doch meist mehrmals wiederholt werden, während wir feststellen konnten, daß man schon durch 1-maliges Abrauchen mit NH_4Cl quantitative Überführung in das Chlorid erreichen kann. Die qualitative Untersuchung des Rückstandes zeigte stets das Fehlen von NO_3^- -Ion; auch die scharfe Diphenylamin-Reaktion war negativ.

Man darf also dieser Methode den Vorzug gegenüber dem Eindampfen mit Salzsäure einräumen; dabei ist ein Verspritzen ausgeschlossen, und sie ist rascher auszuführen.

Angew. KNO_3 : 0.0639, 0.1005, 0.1201.

Ber. KCl 0.0471, 0.0741, 0.0886. Gef. KCl 0.0472, 0.0740, 0.0886.

Angew. NaNO_3 : 0.0867, 0.1036, 0.1802.

Ber. NaCl 0.0596, 0.0712, 0.1239. Gef. NaCl 0.0594, 0.0710, 0.1240.

4. Die Trennung des Arsens von den Alkali- und Erdalkalimetallen.

Rose²⁶⁾ hat versucht, in den Arsenaten, Antimonaten und Stannaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle durch Abrauchen mit NH_4Cl Arsen, Antimon oder Zinn zu verflüchtigen, wobei dann die zurückbleibenden Alkali- oder Erdalkalichloride gewogen werden. Nach ihm liefert das Verfahren für die Alkaliverbindungen gute Werte, anders jedoch bei den Erdalkalien. Während die Zersetzung von Barium- und Strontiumarsenat noch leicht durchführbar ist, ergeben sich für das Calciumarsenat schon größere Schwierigkeiten, und

²⁶⁾ Rose, Fr. 1, 417 [1862]; Pogg. 116, 455, 465 [1862].

beim Magnesiumarsenat versagt sie vollends. Neuere Angaben über die Brauchbarkeit dieser Methode wurden nicht gefunden.

1. Alkaliarsenate.

Das Abrauchen des Alkaliarsenats wird zweckmäßig auch im Tiegel-Luftbade im Porzellan- oder Quarz-Tiegel vorgenommen, wobei 1,5–2 g NH_4Cl angewendet werden. Die Verflüchtigung des Arsens gelingt durch 1–2-maliges Abrauchen vollkommen.

1. Versuchsreihe: Abrauchen mit NH_4Cl .

Angew. Na_3AsO_4 : 0.1040, 0.1642, 0.1333.

Ber. NaCl 0.0877, 0.1384, 0.1124. Gef. NaCl 0.0879, 0.1383, 0.1121.

Angew. $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$: 0.0864, 0.1256, 0.1838.

Ber. NaCl 0.0571, 0.0830, 0.1214. Gef. NaCl 0.0573, 0.0831, 0.1216.

Die folgende Versuchsreihe soll die Überlegenheit des NH_4Cl gegenüber der gasförmigen HCl zeigen. Mit HCl gelingt die quantitative Verflüchtigung des gebildeten AsCl_3 bei ungefähr denselben Einwägen erst nach 4–6-stündiger Einwirkung. Das Salz wurde vorher bei 250° getrocknet und seine Zersetzung durch trocknen Chlorwasserstoff bei 350° im Tiegel-Luftbade vorgenommen.

2. Versuchsreihe: Durch Einwirkung von trockenem HCl .

Angew. $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$: 0.0975, 0.1019, 0.1364.

Ber. NaCl 0.0644, 0.0673, 0.0901. Gef. NaCl 0.0642, 0.0675, 0.0902.

2. Erdalkaliarsenate.

Bereits Rose²⁶⁾ hat angegeben, daß man einige Erdalkaliarsenate durch mehrmaliges Abrauchen mit Salmiak so zersetzen könne, daß alles Arsen verflüchtigt wird. Das Verfahren gelingt beim Barium- und Strontiumarsenat, dagegen ergeben sich beim Calciumarsenat schon Schwierigkeiten, und beim Magnesiumpyroarsenat versagt es vollends.

Wir richteten deshalb unser Hauptaugenmerk auf das Magnesiumarsenat, das in der Analyse praktische Bedeutung hat. Da auch unsere Erfahrungen mit jenen von Rose, was die leichte Zersetzung von Barium- und Strontiumarsenat betrifft, übereinstimmen, so versuchten wir vor allem, im $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ das As quantitativ zu verflüchtigen; gelang dies, so mußte dieses Verfahren um so eher bei den anderen, leichter spaltbaren Arsenaten zum Ziele führen. Das $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ wurde in der üblichen Weise durch Glühen von gefällttem $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$ im Sauerstoffstrom hergestellt.

1. Versuchsreihe: Abrauchen mit NHCl_4 . Es sei gleich vorweg erwähnt, daß es uns trotz mannigfacher Änderungen der Versuchsbedingungen nicht gelang, das Arsen, selbst nach 20-maligem Abrauchen mit NH_4Cl zu verflüchtigen. Da wir außerdem feststellten, daß der Rückstand nicht nur aus MgCl_2 , sondern aus einem Gemenge von Oxyd und Chlorid bestand, so führten wir das Reaktionsprodukt entweder durch Abrauchen mit gelbem HgO in MgO über, oder, was noch besser ist, wir rauchten mit Schwefelsäure ab und wogen dann als wasserfreies MgSO_4 . Die Temperatur bei diesen Versuchen wechselte zwischen 280 – 450° , trotzdem wurde keinerlei Gesetzmäßigkeit in dem bezüglichen Verhalten des Magnesium-pyroarsenates gefunden, so daß von Analysen-Angaben abgesehen werden soll.

Es kann daher gesagt werden, daß es unmöglich ist, die Zersetzung des Magnesium-pyroarsenates durch Abrauchen mit NH_4Cl zu bewirken.

2. Versuchsreihe: Abrauchen mit NH_4Br . Es zeigte sich, daß NH_4Br wesentlich besser auf das $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ einwirkt, und zwar gelang es, durch nur einmaliges

Abrauchen die Hauptmenge des Arsens bis auf einen kleinen Rest zu verflüchtigen. Gleichzeitig nahm der Rückstand eine schwach bräunliche Färbung an. Erst nach weiterem, 6—8-maligem Abrauchen gelang es, diese geringe Arsenmenge vollständig zu entfernen. Diese auffällige Tatsache läßt sich nur durch eine teilweise erfolgte andere Bindung des Arsens erklären: Es hatte sich eine geringe Menge von Magnesium-arsenid, Mg_3As_2 , gebildet, dessen Zersetzung durch das verdampfende Ammoniumbromid bzw. durch seine thermischen Zerfallsprodukte nur mit geringer Geschwindigkeit vor sich geht. Darauf deutete nicht nur die schwach braune Farbe des Rückstandes hin (Mg_3As_2 wird im Schrifttum als schokolade-brauner Körper beschrieben²⁷⁾), sondern wir konnten durch Zersetzung des Rückstandes mit Salzsäure Arsenwasserstoff direkt nachweisen.

Da sich dieses Verfahren deshalb für praktische analytische Zwecke nicht eignet, so wurden keine weiteren quantitativen Bestimmungen vorgenommen.

3. Versuchsreihe: Abrauchen mit NH_4J . Hier zeigte sich wieder die Überlegenheit des thermisch dissozzierenden NH_4J . Schon die vorher vorgenommenen qualitativen Versuche erwiesen, daß nach 1-maligem Abrauchen fast alles Arsen, nach 2—3-maliger Wiederholung dieser Operation aber quantitative Verflüchtigung des Arsens erfolgte. Bei den folgenden quantitativen Bestimmungen wurde der Rückstand durch Behandeln mit Schwefelsäure jedesmal in $MgSO_4$ übergeführt und dieses gewogen.

Angew. $Mg_2As_2O_7$: 0.1006, 0.1476, 0.1592, 0.1722.

Ber. $MgSO_4$ 0.0780, 0.1144, 0.1233, 0.1335. Gef. $MgSO_4$ 0.0782, 0.1143, 0.1235, 0.1330.

Arbeitsvorschrift: Sämtliche Erdalkaliarsenate können durch 1—3-maliges Abrauchen mit der ungefähr 10-fachen Menge (meist 1.5—2 g) NH_4J bei einer Temperatur von rund 400° im mit einem durchlochtem Glimmerplättchen bedeckten Porzellan-Tiegel derart zersetzt werden, daß alles Arsen verflüchtigt wird. Der aus einem Gemisch von MgO und MgX ($X = Br, J$) bestehende Rückstand wird durch Eindampfen mit verd. Schwefelsäure in $MgSO_4$ übergeführt und dieses nach schwachem Glühen zur Wägung gebracht.

Theoretische Bemerkungen.

Das Verhalten des Magnesium-pyroarsenats gegenüber der thermischen Wirkung der drei Ammoniumhalogenide bestätigt unsere bereits beim Kaliumperchlorat gemachten Beobachtungen und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen, so daß wir uns hier kurz fassen können. Das allen drei Ammoniumhalogeniden gemeinsame Zerfallsprodukt, das NH_3 , das seinerseits wieder weitgehend thermisch dissoziiert ist, ist, wie das Verhalten von NH_4Cl gegenüber dem $Mg_2As_2O_7$ beweist, allein nicht imstande, die Reduktion des verhältnismäßig schwer zersetzbaaren Magnesium-pyroarsenates zu bewirken, und da das zweite Zerfallsprodukt des NH_4Cl , der HCl , bei 350° nicht dissoziiert ist, so fehlt die verstärkende Wirkung der Reduktion des Arsenates durch den Wasserstoff der Halogenwasserstoffsäure vollkommen. Da jedoch die HBr , und noch mehr die HJ , bei 300—400° bereits stark zerfallen sind, so erklärt sich hierdurch die erhöhte Wirkung von NH_4Br und von NH_4J .

Die Arbeit wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt, und es wird bald über neue Ergebnisse der „Abrauch-Methodik“ zusammenfassend berichtet werden können.

²⁷⁾ Parkinson, Soc. [2] 5, 309 [1867].