

Eine praktische Bedeutung zur Darstellung von Germaniumtetrachlorid kommt dieser Reaktion wegen der geringen Siedepunkts-Differenz zwischen Germaniumtetrachlorid und Tetrachlorkohlenstoff, und damit der Schwierigkeit der Trennung des Flüssigkeitsgemisches, nicht zu.

Bad Nauheim, 24. Oktober 1928.

384. L. Dede: Die Bestimmung des Zinks als Zinkpyrophosphat bei Gegenwart von viel Natriumchlorid.

[Aus d. Hessisch. Institut für Quellen-Forschung, Bad Nauheim.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1928.)

In einer kürzlich veröffentlichten Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Fällung des Zinks als Sulfid durch die Anwesenheit größerer Mengen von Neutralsalzen, insbesondere von Natriumchlorid, stark behindert wird. Die Bestimmung des Zinks bei Gegenwart größerer Kochsalz-Mengen hat aber praktisch insofern eine große Bedeutung, als dieses Metall in zahlreichen Mineralien, Gesteinen und demgemäß auch Mineralwässern auftritt²⁾.

Die an sich sehr elegante Fällung nach Dakin wird nun durch die Anwesenheit von Natrium- oder Kaliumchlorid zwar nicht verhindert, aber der entstehende Niederschlag zeigt, wenn größere Mengen Alkalisalz zugegen sind, keine einheitliche Zusammensetzung, worauf schon Finlay und Cumming³⁾ hingewiesen haben. Es zeigte sich, daß der Niederschlag Beimengungen von ZnNaPO_4 bzw. ZnKPO_4 enthielt. Schon das mikroskopische Bild ergab, daß der Niederschlag uneinheitlich war. Außerdem zeigte sich, daß die Anwesenheit größerer Kochsalz-Mengen in der Lösung das Krystallinisch-Werden des zunächst flockig ausfallenden Niederschlages außerordentlich verzögert. Da beim Verglühen das ZnNaPO_4 keine Gewichtsverminderung erfährt, so fallen naturgemäß die Zink-Bestimmungen aus natriumchlorid-haltigen Lösungen zu hoch aus. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Natriumchlorid und Ammoniumchlorid stellt sich offenbar ein Gleichgewicht ein. Es ist deshalb zu erwarten, daß man durch Vermehrung des Ammoniumchlorid-Zusatzes, der ja nach Dakin nicht schadet, die Zusammensetzung des Niederschlages zugunsten des $\text{Zn}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ verschiebt, was auch aus den Befunden von Finlay und Cumming zu entnehmen ist. Es wurden daher Versuche angestellt, die den Einfluß von Kochsalz und Ammoniumchlorid auf die Zusammensetzung des Niederschlages ermitteln sollten.

Bei allen Versuchen wurde das Volumen der Lösung konstant auf 160 ccm gehalten und der Zusatz von Ammoniumphosphat konstant auf 1 g bemessen.

¹⁾ B. 61, 2248 [1928].

²⁾ In meinem Institut ist festgestellt, daß das Zink nicht nur in den Wässern der Wetterau und des Vogelsberges, sondern auch weitergehend in denen des Taunus und des Nahetales vorkommt.

³⁾ Finlay und Cumming, Journ. chem. Soc. London 103, 1004 [1913].

Tabelle 1.

Nr.	NaCl	NH ₄ Cl	angewandt	Glühgewicht
	g	g	Zn	g
		theoretisch	für ZnNaPO ₄	0.2934
1	30	0.5	0.1046	0.2913
2	30	1.0	0.1046	0.2899
3	30	2.0	0.1046	0.2875
4	30	5.0	0.1046	0.2819
5	15	2.0	0.1046	0.2845
6	7.5	2.0	0.1046	0.2451
7	3	2.0	0.1046	0.2439
8	0	2.0	0.1046	0.2438
9	0	2.0	0.1046	0.2438
		theoretisch	für Zn(NH ₄)PO ₄	0.2438

Tabelle 1 zeigt die erhaltenen Werte, die deutlich die Verschiebung des Gleichgewichtes erkennen lassen. Entgegen den Angaben von Finlay und Cumming ergibt sich aber, daß der Einfluß des Natriumchlorids auch durch noch soviel Ammoniumchlorid nicht ausgeglichen werden kann. Erst wenn der Gehalt an Kochsalz weniger als 3% beträgt, vermag man durch Zusatz größerer Mengen Ammoniumchlorid einheitliche Niederschläge zu erhalten. Auch bei Anwesenheit größerer Chlornatrium-Mengen können aus folgenden Gründen zufällig annähernd richtige Werte erhalten werden: Die Löslichkeit des ZnNaPO₄ ist größer als die des Zn(NH₄)PO₄. Wenn der Unterschied auch nicht ausreicht, die Mitfällung von ZnNaPO₄ zu verhindern, so läßt sich beim Auswaschen mit Wasser ein Teil des ZnNaPO₄ herauswaschen. Beim nachherigen Glühen wird dann das hierdurch entstehende Defizit an Zink durch das vorhandene Natrium ausgeglichen. Bei allen Fällungen aus Lösungen mit großem Kochsalz-Gehalt ließ sich später im Waschwasser Zink in merklichen Mengen nachweisen.

In allen den Fällen, in denen der Natriumchlorid-Gehalt den oben genannten Betrag von 3% übersteigt, hat sich nun ein vorheriges Aussalzen desselben durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung als nützlich erwiesen. Im Gegensatz zu früheren Erfahrungen beim Blei, das beim Aussalzen anderer Chloride mit Salzsäure zum größten Teil in den Niederschlag übergang, blieb das Zink restlos in der Lösung. Die Abscheidung des Natriumchlorids wurde in folgender Weise ausgeführt: Die zu untersuchende Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation des Natriumchlorids eingedampft und Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung der erkalteten Lösung eingeleitet. Dabei schied sich der größte Teil des Natriumchlorids aus und konnte in einer Schottischen Glasnutsche von hoher Form möglichst trocken abgesogen werden. Der Niederschlag wurde dann noch 4-mal mit wenig kalter, hochkonzentrierter Salzsäure nachgewaschen. Im Filtrat wurde der größte Teil der Salzsäure durch Eindampfen entfernt, der Rest mit Wasser verdünnt und die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisiert. Nach Zusatz von 2 g Ammoniumchlorid ließ sich das Zink glatt als Zn(NH₄)PO₄ fällen und als Zinkpyrophosphat verglühen. Die dabei gefundenen Zinkwerte entsprachen vollkommen der angewandten Menge, wie sich aus nachstehender Tabelle 2 ergibt.

Tabelle 2.

Nr.	Vol. ccm	angewandt		gefunden g Zn	entfernt g NaCl
		NaCl g	g Zn		
1	150	30	0.0535	0.0535	26.5
2	150	15	0.0535	0.0536	12.0
3	100	15	0.0535	0.0535	—
4	150	30	0.0535	0.0535	—

Bad Nauheim, 24. Oktober 1928.

385. H. A. Bahr und Th. Bahr: Die Methan-Synthese aus Kohlenoxyd-Wasserstoff-Gemischen an Nickel.

(Eingegangen am 22. Oktober 1928.)

Der Chemismus der Methan-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff ist bis vor wenigen Jahren noch dahingehend erörtert worden, ob die Kontaktwirkung des Nickels über carbonyl-artige¹⁾ oder über carbid-artige²⁾ Zwischenverbindungen erfolge. Mittlerweile hat sich die Wage wohl zugunsten der Carbid-Zwischenstufe gesenkt. Immerhin ist auch heute noch keine klare Antwort auf die Frage zu geben, wie die Methan-Bildung aus Kohlenoxyd und Wasserstoff an Nickel in ihren Einzelheiten vor sich geht. Die vor kurzem mitgeteilten Versuchsergebnisse über die Kohlenoxyd-Spaltung am Nickel bei relativ niedrigen Temperaturen³⁾ scheinen uns geeignet zu sein, in der soeben formulierten Frage einen gewissen Fortschritt zu bringen.

Verwendet man als Kontakt an Stelle des Sabatierschen Nickels bei 250° gewonnenes Nickelcarbid Ni₃C und leitet über dieses ein Gemisch von Kohlenoxyd-Wasserstoff (im Verhältnis 1:3), wie es die Methan-Synthese erfordert, so gibt die ständige gasanalytische Überwachung des Versuchs im Verein mit der Kontraktionsmessung die Möglichkeit, die einzelnen Stadien des Prozesses mit fortschreitender Zeit zu verfolgen. Tabelle 1⁴⁾ gibt die Zusammenstellung der Messungen an einem Nickelcarbid-Kontakt, der längere Zeit hindurch in seiner Wirksamkeit verfolgt wurde.

Wie vorweg bemerkt sei, läßt sich das im vorliegenden Fall von uns verwandte Nickelcarbid hinsichtlich seiner Wirksamkeit nicht ohne weiteres mit derjenigen der Sabatierschen Nickel-Kontakte vergleichen. Letztere sind viel empfindlicher. Das nach unsern Versuchen⁵⁾ dargestellte Carbid ist pyrophor. Um damit hantieren zu können, muß man seine Oberfläche mit inertem Gas, z. B. Stickstoff, beladen. Ein so stabilisiertes Carbid weist nicht mehr die ursprüngliche Reaktions-Fähigkeit auf. Die in der vor-

1) Sabatier, Die Katalyse [1927], S. 182; Armstrong und Hilditch, Proceed. Roy. Soc. London, Ser. A, **103**, 25 [1923], Fr. Fischer, Tropsch, Dilthey, Brennstoff-Chem. **5**, 265.

2) Ges. Abhandlg. Kohle **4**, 488.

3) B. **61**, 2177 [1928].

4) Die Zahlen für „auf 100 l angewandtes Gas erhalten in Litern“ sind aus Kontraktion und Abgas-Analyse errechnet. Das Ausgangsgas hatte folgende Zusammensetzung: CO₂ 0.0, schwere Kohlenwasserstoffe 0.0, O₂ 0.0, CO 24.7, H₂ 72.8, CH₄ 0.0, N₂ 2.5.

5) B. **61**, 2178 [1928].