

## Über einige Eigenschaften des Bromammoniums.

Von Dr. J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. December 1880.)

Bei der Verwendung des Bromammoniums zur Herstellung von lichtempfindlichem Bromsilber beobachtete ich eine nicht unbedeutende Dissociation der wässrigen Lösung dieses Salzes. Diese Beobachtung veranlasste mich, diese und einige andere Eigenschaften des Bromammoniums, insbesondere die Dichte- und Löslichkeitsverhältnisse, näher zu studiren.

I. Das von mir untersuchte reine Bromammonium hatte bei  $15^{\circ}\text{C}$ . in krystallisirtem Zustande das specifische Gewicht 2.3270; das sublimirte Salz zeigte das specifische Gewicht 2.3394, welches also etwas grösser, als das des krystallisirten Salzes ist.

Das Bromammonium ist nicht ganz beständig, wenn Luft und Licht Zutritt haben; es wird nämlich allmählig gelb und enthält dann neben Bromwasserstoffsäure etwas freies Brom. Wird das Salz aber in wohlverschlossenen Gefässen und bei gedämpftem Lichte aufbewahrt, so ist dessen Zersetzung sehr gering. Eine, unter diesen Umständen in der Sammlung des Herrn Professors Pohl seit dem Jahre 1858 aufbewahrte Probe zeigt heute erst einen kaum wahrnehmbaren Stich ins Gelbe. In schlecht verschlossenen Gefässen und im hellen Tageslichte aufbewahrt wird das Bromammonium oft schon nach 1 bis 2 Jahren tief gelb.

II. Bei der Auflösung von Bromammonium in Wasser tritt eine bedeutende Temperatur-Erniedrigung ein. Beim Lösen von 25 Grm. des Salzes im 50 Grm. Wasser von  $15.1^{\circ}\text{C}$ . sank die Temperatur auf  $-1.1^{\circ}\text{C}$ .; die Temperaturerniedrigung betrug demnach  $16.2^{\circ}\text{C}$ .

Das Bromammonium braucht bei  $100^{\circ}\text{C}$ . ungefähr die Hälfte des Wassers zur Lösung, als bei  $10^{\circ}\text{C}$ .

Ein Theil des Salzes bedarf bei einer Temperatur

von . . . . .	10°	16°	30°	50°	100°C.
	1·51	1·39	1·23	1·06	0·78

Theile Wasser zur Lösung.

In starkem Alkohol ( $d=0\cdot806$ ) löste sich ein Theil Bromammonium bis 15° C. in 32·3 Theilen;<sup>1</sup> bei der Siedetemperatur waren nur 9·5 Theile Alkohol zur Lösung erforderlich. Von Äther ( $d=0\cdot729$ ) sind 890 Theile zur Lösung von einem Theil Bromammonium nöthig.

III. Wässerige Bromammoniumlösungen von verschiedener Concentration zeigten folgende specifische Gewichte:

Procentgehalt der

Lösung an Brom-

ammonium . . . . . 5      10      15      20      30      41·09

Dichte der Lösung

bei 15°C. . . . . 1·0326 1·0652 1·0960 1·1285 1·1921 1·2920

Die Lösung, welche 41·09 Procent enthielt, entsprach einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Bromammoniumlösung.

IV. Eine wässerige Bromammoniumlösung spaltet sich sehr leicht in Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und Bromwasserstoffsäure, welche in der wässerigen Lösung grösstentheils zurückbleibt.

Leitet man durch eine schwach saure Bromammoniumlösung einen (von ammoniakalischen Dämpfen befreiten) Luftstrom, so entweichen nach längerer Zeit geringe Mengen von Ammoniak. Bei 16° C. entweicht nach 2 Stunden so viel Ammoniak, dass es auf Lackmus- und Curcupapier deutlich reagirt.

Bei 30° C. ist die Dissociation schon so stark, dass rothes Lackmuspapier von den entweichenden Wasserdämpfen sofort gebläut wird.

In einer siedenden wässerigen Bromammoniumlösung lässt sich der Verlauf der Spaltung quantitativ verfolgen.

Es wurden 12 Grm. Bromammonium in 400 Cub. Centimeter Wasser gelöst und bei 749·0 Mm. Barometerstand destillirt. Das

<sup>1</sup> Nach einer zweiten Bestimmung löste sich ein Theil Bromammonium in 31·5 Theilen Alkohol von 0·794.

Destillat wurde von je 50 zu 50 Cub. Centimeter gesondert aufgefangen, bis der Rückstand nur mehr ungefähr 50 Cub. Centimeter betrug. Die verschiedenen Destillate wurden mit Schwefelsäure titirt, von welcher 1 Cub. Centimeter 0·00161 Grm.  $\text{NH}_3$  entsprach.

Die ersten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 2·50 Cub. Cent. Säure.

Die zweiten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·65 Cub. Cent. Säure.

Die dritten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·50 Cub. Cent. Säure.

Die vierten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten 0·41 Cub. Cent. Säure.

Die fünften, sechsten und siebenten 50 Cub. Cent. Destillat erforderten je 0·3 Cub. Cent. Säure.

Nun wurde der Destillationsrückstand neuerdings verdünnt (auf 350 Cub. Cent.) und destillirt. Die einzelnen Fractionen erfordern folgende Säuremengen:

Die ersten	50 Cub. Cent.	0·40 Cub. Cent.	Säure.
„ zweiten	„ „ „	0·25 „ „ „	„ „ „
„ dritten bis fünften	„ „ „	0·15 „ „ „	„ „ „

Es wurde sodann wieder Wasser zugesetzt und die Destillation fortgesetzt.

Die ersten 50 Cub. Cent. dieses Destillates erforderten 0·12 Cub. Cent. Säure.

Die zweiten bis sechsten 50 Cub. Cent. dieses Destillates erforderten 0·10—0·05 Cub. Cent. Säure.

Die Summe des abgespaltenen und überdestillirten Ammoniaks erforderte mithin 6·53 Cub. Cent. Schwefelsäure zur Neutralisation, entsprechend 0·0105 Grm.  $\text{NH}_3$ . Der Destillationsrückstand reagirte stark sauer und enthielt 0·052 Grm.  $\text{BrH}$ , also nur unbedeutend mehr als der Menge des überdestillirten Ammoniaks entspricht.

Es erscheint bemerkenswerth, das die ersten ammoniakalischen Destillate stets bromfrei waren, die letzten (wobei der Siedepunkt der Lösung auf 104 bis 105° C. stieg) aber deutliche Mengen Bromwasserstoff enthielten. Diese Erscheinung mag dadurch erklärt werden, dass sich Bromwasserstoff neben Ammoniak verflüchtigt,

der erstere aber grösstentheils noch im Kolben condensirt wird und nur gegen Schluss der Destillation geringe Mengen bis in das Kühlrohr gelangen, wo sie sich mit dem überschüssig vorhandenen Ammoniak zu Bromammonium vereinigen.

Die allmählig und ziemlich regelmässige Abnahme des entweichenden Ammoniaks bei steigendem Säuregehalt der Bromammoniumlösung zeigt, dass die Dissociation abnimmt, je mehr Säure vorhanden ist. Die Verdünnung der Lösung scheint von geringem Einfluss auf die Dissociation der siedenden Lösung zu sein.

Auch aus einer alkoholischen Bromammoniumlösung entweichen beim Sieden ammoniakalische Dämpfe.

Erhitzt man getrocknetes Bromammonium, welches, wie bei den sämtlichen Versuchen von schwach saurer Reaction war, so entweichen bei beginnender Sublimation grosse Mengen von Ammoniak. Die Entwicklung von ammoniakalischen Dämpfen hält während des grössten Theiles der Sublimation an und erst gegen das Ende derselben entweichen schwere, saure Dämpfe, wahrscheinlich aus bromwasserstoffhaltigen Bromammonium bestehend.

Wien, technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.