

# Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse

Von

Ludwig Moser

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1929)

Die untenstehenden Betrachtungen beziehen sich nur auf solche Methoden, die im Laufe der ungefähr letzten 10 Jahre vornehmlich für die Bestimmung und Trennung von seltenen Elementen im hiesigen Institut ausgeführt wurden und die sich gut bewährt haben. Da diese Methoden größtenteils in den bisher erschienenen Mitteilungen (I—XV), die der Verfasser mit seinen Schülern ausgearbeitet hat, verstreut sind und daher schwerer überblickt werden können, so schien es angezeigt, über sie eine Übersicht unter Berücksichtigung der theoretischen Grundlagen zu geben, und so aufzuzeigen, daß die dadurch geschaffene Verfeinerung und teilweise Vereinfachung der Gewichtsanalyse vielfach allgemeiner Anwendung fähig ist. Es sei gleich hervorgehoben, daß diese Methoden nicht nur für die Bestimmung seltenerer und seltener Metalle verwendbar sind, sondern daß sie auch häufig vorteilhaft zur gravimetrischen Bestimmung anderer Metalle herangezogen werden können, eine Aufgabe, die allerdings teilweise noch ihrer Lösung harret und die bisher wegen Zeitmangel nicht experimentell überprüft werden konnte.

Diese neuen Methoden verdanken ihre Entstehung vielfach einfachen chemisch-physikalischen Erwägungen und bieten in dieser Hinsicht wieder ein Beispiel für den wertvollen Einfluß der theoretischen Chemie auf die Analyse, die heute ohne Kenntnis dieser grundlegenden Disziplin kaum richtig verstanden und noch weniger fortschrittlich bearbeitet werden kann.

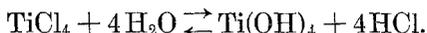
Die Methoden lassen sich im Wesen in 5 Gruppen einteilen, denen folgende Gesichtspunkte zugrunde liegen:

1. Die zeitliche Hydrolyse.
2. Die Zurückdrängung der Hydrolyse.
3. Die Verwendung schwerlöslicher Metalladsorptionsverbindungen.
4. Die Sulfosalizylsäure als Komplexbildner.
5. Die thermische Dissoziation der Ammoniumhalogenide.

## 1. Die zeitliche Hydrolyse.

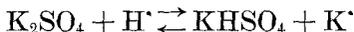
Die Bezeichnung zeitliche Hydrolyse rührt meines Wissens nach von A b e g g her, dabei soll das Attribut andeuten, daß die Hydrolyse in dem heterogenen System nicht unmeßbar rasch, sondern erst n a c h u n d n a c h abläuft; sie kommt im

allgemeinen dann zustande, wenn ein Ion der zu hydrolysierenden Verbindung schwer löslich ist, wobei dann die Leitfähigkeit der Lösung in dem Maße zunimmt, als die Hydrolyse steigt. Analytisch gut verwertbar ist im allgemeinen die Hydrolyse schwacher Kationen, deren Konzentration von Haus aus wegen ihrer geringen Dissoziation eine kleine ist, wie z. B. Fe (III), Al, Cr (III), Sn (IV), Ti (IV), Zr, Th u. a. m., wobei die Reaktion unter Bildung des Metallhydroxyds oder eines schwerlöslichen basischen Salzes und von H<sup>+</sup>-Ion nach folgendem Schema verläuft:



Durch Zusatz von viel H<sub>2</sub>O und durch Erhöhung der Temperatur liegt das Gleichgewicht schließlich praktisch vollkommen auf der rechten Seite der Gleichung und man erzielt so vollständige Fällung.

Wir sehen also, daß die Abscheidung der festen Phase, hier des Kolloids TiO<sub>2</sub>aq, in saurer Flüssigkeit nach und nach erfolgt und gerade in diesem Umstande liegt der große Vorteil dieser Art von Reaktionen für die analytische Chemie. Dadurch erfährt die zuerst hochdisperse feste Phase eine Vergrößerung ihrer Teilchen, wodurch sowohl die Neigung zur Hydrosolbildung und ihre Löslichkeit verringert, wie auch, was besonders wichtig ist, ihr Adsorptionsvermögen für Fremdionen kleiner wird. Natürlich handelt es sich dann im Einzelfall noch um die grundlegende Frage, ob trotz des Vorhandenseins eines bestimmten  $p_H$  die Abscheidung des Stoffes eine quantitative ist, und es ist die Aufgabe erst dann als gelöst zu betrachten, wenn man ein geeignetes Mittel gefunden hat, das zu einer solchen EndEinstellung von  $p_H$  führt, bei dem sicher vollständige Ausfällung des zu bestimmenden Ions stattfindet. So hat sich, um beim Beispiele des Titans zu bleiben, für die Hydrolyse von TiCl<sub>4</sub> ein Zusatz von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bewährt, der zufolge Bildung von Hydrosulfation nach



eine partielle Bindung von H<sup>+</sup> bewirkt<sup>1</sup>.

Eine andere Möglichkeit, die Verringerung der [H<sup>+</sup>] zu bewirken, liegt, wie schon lange bekannt ist, in der Verwendung der Salze schwacher oder flüchtiger Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure oder salpetrige Säure. Letztere wurde zuerst von E. Schirm zur Hydrolyse des Aluminiums empfohlen, der gleichzeitig darauf hinwies, daß die Fällung nur bei Abwesenheit größerer Mengen von Ammonsalzen quantitativ ist. Wir erkannten jedoch, daß auch bei Ausschluß von Ammonsalzen häufig im Filtrat etwas Aluminium ist, oder bei Übertragung dieser Methode auf das Beryllium, etwas vom letzteren nicht gefällt werde. Wir führten diese Erscheinung auf die Bil-

<sup>1</sup> Moser und Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 825, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 825.

dung einer geringen Menge von Salpetersäure zurück<sup>2</sup>, die sich zufolge Oxydation der in der Lösung durch den Zerfall der salpetrigen Säure entstehenden Stickoxyde gebildet hat, was hauptsächlich dann der Fall ist, wenn diese nicht genügend rasch weggekocht werden. Entfernt man jedoch die gebildete salpetrige Säure in bekannter Weise<sup>3</sup> als Salpetrigsäuremethylester, dessen Siedepunkt schon bei  $-12^{\circ}$  liegt, so wird die Fällung des Berylliums auf diesem Wege eine vollständige, und man kann es so in einfacher Weise von einer Anzahl Begleitelementen trennen<sup>4</sup>.

Von diesen seien besonders die Trennung des Berylliums von Mangan, Zink und Kadmium, dann jene des Thalliums vom Eisen, Aluminium, Chrom und vom Titan, Zirkonium und Thorium hervorgehoben.

Eine neue Möglichkeit, die zeitliche Hydrolyse unter Erzielung einer definierten Endazidität durchzuführen, liegt in der Verwendung bestimmter Alkalihalogenid-Halogenatlösungen. Von den neun möglichen Systemen dieser Art der allgemeinen Form  $5\text{HX} + \text{HXO}_3$  (wobei  $\text{X} = \text{Cl, Br, J}$ ), wurde bisher nur die vollkommen neutralisierende Wirkung von  $5\text{KJ} + \text{KJO}_3$  von Stock zur Fällung von dichtem  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und später, allerdings mit weniger gutem Erfolge<sup>5</sup>, von Gläßmann die Abscheidung des  $\text{Be}(\text{OH})_2$  auf diesem Wege empfohlen. Dagegen war bisher über die Wirkungsweise der übrigen Halogenid-Halogenatgemische in analytischer Hinsicht so gut wie nichts bekannt. Man kann nun diese neun Systeme in drei Gruppen einteilen, u. zw. in solche mit voller, solche mit mittlerer und in solche mit schwacher Neutralisationswirkung<sup>6</sup>. Von ihnen haben hauptsächlich die mit mittlerer (oder allenfalls schwacher) Neutralisationswirkung Bedeutung, da dabei die Abscheidung der Hydroxyde oder basischen Salze bestimmter Metalle noch im sauren Gebiet bei einem ganz bestimmten  $p_H$  schrittweise erfolgt, wodurch dichte Niederschläge, die wenig Fremdionen adsorbieren, erhalten werden und anderseits eine Trennung dieser Ionen von anderen, unter den Versuchsbedingungen nicht hydrolysierbaren Ionen bewerkstelligt werden kann. Dabei setzt man vorteilhaft noch etwas  $\text{K}_2\text{SO}_4$  zu, über dessen Wirkung bereits oben gesprochen wurde.

Es wurde festgestellt, daß drei solche Systeme mit mittlerer Neutralisationswirkung vorhanden sind, nämlich  $\text{HCl-HBrO}_3$ ,  $\text{HBr-HBrO}_3$  und  $\text{HBr-HJO}_3$ .

Auf diesem Wege ist es möglich, das Titan vom Alumi-

<sup>2</sup> Moser und Singer Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 672, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 672.

<sup>3</sup> Fischer und Steinbach, Z. anorg. Chem. 78, 1912, S. 34.

<sup>4</sup> Moser und Singer, Monats. Chem. 48, 1927, S. 673, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 678.

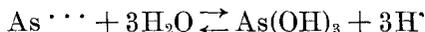
<sup>5</sup> Gläßmann, Ber. D. ch. G. 34, 1906, S. 3363. Moser und Singer, a. a. O.

<sup>6</sup> Moser und Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 625, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, S. 625.

nium und Uran, und das Wismut vom Blei, Kupfer und Kadmium, zumeist schon bei einmaliger Fällung, quantitativ zu scheiden.

## 2. Die Zurückdrängung der Hydrolyse.

Als Beispiel für den entgegengesetzten Vorgang, wie er eben beschrieben wurde, mag die Destillation des Arsens als Arsen(III)chlorid in der vom Verfasser und J. Ehrlich<sup>7</sup> erdachten Art gebracht werden, wodurch es von allen Metallen getrennt werden kann. Dabei liegt das Arsen als  $\text{AsCl}_3$  vor, das mit  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ein homogenes, flüssiges Gemisch bildet und dieses steht wieder im Gleichgewicht mit demselben dampfförmigen Gemisch. Da man nun  $\text{AsCl}_3$  aus diesem Gemisch praktisch vollständig entfernen soll, so wird man trachten, solche Mittel anzuwenden, durch die der Partialdruck dieses Stoffes möglichst erhöht wird, was in einfacher Weise durch Steigerung der Temperatur und Zurückdrängung der Hydrolyse von  $\text{AsCl}_3$  nach



geschehen kann. Daher werden Zusatz von  $\text{H}^+$ , am besten in Form von konzentrierter  $\text{HCl}$ , und Anwendung möglichst konzentrierter Lösungen von  $\text{AsCl}_3$  von Vorteil für die Lage des Gleichgewichtes sein. Eine weitere Störung des Gleichgewichtes im gewünschten Sinne wird dadurch erreicht, daß man das über der flüssigen Phase befindliche dampfförmige  $\text{AsCl}_3$  durch Zuleiten von Luft ständig entfernt, wodurch zur Wiederherstellung des Gleichgewichtes wieder  $\text{AsCl}_3$ -Moleküle in Dampfform übergehen müssen. Trotzdem aber genügen diese Vorkehrungen, wie verschiedene Versuche dargetan haben, nicht, um alles Arsen in einer angemessenen Zeit zu entfernen, und man bedarf noch eines Mittels, um dieses Ziel zu erreichen. Ein solches bietet sich in dem eigenartigen Verhalten mancher Stoffe, zu denen besonders das Kaliumbromid gehört, dessen günstige Wirkung auf den Verlauf der Destillation schon lange bekannt ist, jedoch falsch gedeutet wurde. Durch eigene Versuche wurde gezeigt, daß seine Wirkung als vornehmlich gegen die Hydrolyse gerichtet angesehen werden muß, und daß sie nicht katalytischer, sondern rein physikalischer Natur ist. Kaliumbromid hat nämlich die Eigenschaft, in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich und in starker  $\text{HCl}$  praktisch unlöslich zu sein. Wird nun im Verlauf der Destillation die Flüssigkeit ärmer an  $\text{HCl}$  und relativ reicher an  $\text{H}_2\text{O}$ , so gehen  $\text{KBr}$ -Moleküle in Lösung, und in einer derartigen Lösung ist  $\text{AsCl}_3$  praktisch unlöslich, wodurch dann auch seine hydrolytische Spaltung verhindert wird. Es handelt sich hier um eine ausgesprochene Löslichkeitsbeeinflussung, ein Vorgang, wie er unter der Bezeichnung des Aussalzens schon lange bekannt

<sup>7</sup> Moser und Ehrlich, Ber. D. ch. G., 55, 1922, S. 437.

ist und geübt wird. Daß diese Auffassung richtig ist, läßt sich dadurch erhärten, daß ganz andere Stoffe, sofern sie nur dieselben Löslichkeitseigenschaften wie  $KBr$  zeigen, sich ebenso verhalten; es seien hier nur  $BaCl_2$ , Milchzucker, Nitroprussidnatrium u. a. m. genannt. Durch alle diese Zusätze erreicht man schon bei Wasserbadtemperatur und bei Anwendung eines Luftstromes eine vollständige Destillation von  $AsCl_3$ , und es stimmt die Destillationskurve mit der theoretisch ermittelten Kurve vollkommen überein.

Die Dauer einer derartigen Destillation, durch die das Arsen von allen Metallen getrennt werden kann, beträgt kaum mehr als 30 Minuten, und es ist diese Bestimmung außerordentlich genau.

### 3. Die Bildung schwerlöslicher Metalladsorptionsverbindungen.

Die Bildung derartiger Verbindungen kann als Beispiel der Verwertung der sonst in der Analyse unwillkommenen Adsorption bezeichnet werden. Als geeigneter Stoff zur Herstellung von solchen Verbindungen dient die Gerbsäure (Tannin), die im reinsten Zustande und vollkommen aschenfrei vorliegen muß. Die Gerbsäure besitzt in wässriger Lösung nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, so daß ihre Hauptmenge als disperse Lösung mit negativ aufgeladenen Teilchen vorhanden ist. Wird nun zu einer solchen Lösung ein positiv geladenes Metallhydroxyd-Sol gebracht, so kommt es unter rascher Abnahme des Dispersitätsgrades zur Bildung der schwerlöslichen Metallhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung, die sich für die quantitative Bestimmung vieler Metalle vorzüglich eignet. Demnach muß das Entstehen von solchen Adsorptionsverbindungen als Folge der entgegengesetzt elektrisch geladenen Teilchen von zwei in Wechselwirkung tretenden Kolloiden aufgefaßt werden, an deren Grenzflächen Adsorptionsvorgänge im Spiel sind, die das sich einstellende Adsorptionsgleichgewicht, besonders bei höherer Temperatur und Elektrolytzusatz unmeßbar rasch im gewünschten Sinne beeinflussen. Liegt das Metall nicht in Form einer dispersen Lösung seines Hydroxyds oder basischen Salzes, sondern in Ionenform als gelöstes Salz vor, dann bleibt die Fällung aus; so bildet z. B. Beryllium in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Azetation eine echte Lösung, die von Gerbsäure nicht gefällt wird; fügt man dagegen Ammoniak zu, so daß es zur Bildung von kolloidalem  $Be(OH)_2$  kommt, so tritt ein Niederschlag auf, der der Berylliumhydroxyd-Tanninadsorptionsverbindung entspricht.

Wegen der großen Empfindlichkeit eignet sich die Gerbsäuremethode sowohl für den Nachweis, wie auch ganz besonders für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Metallen, außerdem lassen sich eine Reihe von Trennungen mit großer Genauigkeit durchführen.

Da aus essigsaurer Lösung die dreiwertigen Metalle Eisen, Aluminium und Chrom, die vierwertigen Zinn, Titan, Zirkonium und Thorium, dann Vanadin, durch Gerbsäure gefällt werden, so kann man auf diesem Wege das Beryllium und zum Teil auch das Uran von ihnen trennen und bestimmen. Wolfram fällt sogar aus schwefelsaurer Lösung mit Gerbsäure aus, doch muß der Überschuß der letzteren durch Antipyrin niedergeschlagen werden, damit die Abscheidung dieses Metalles eine quantitative ist, ebenso lassen sich auch Titan und Molybdän so quantitativ bestimmen und von verschiedenen Stoffen trennen, was erst vor kurzem erkannt wurde. Weitere Arbeiten über diese ziemlich allgemein anwendbare Reaktion sind im Flusse und es wird nach deren Vollendung darüber berichtet werden.

#### 4. Die Sulfosalizylsäure als Komplexbildner.

Die Neigung mehrwertiger Metallionen mit verschiedenen Oxyssäuren und mit mehrwertigen Alkoholen Komplexe zu bilden wird schon seit länger Zeit für die Trennung verschiedener Metalle ausgenützt. So wird z. B. die Fähigkeit der Weinsäure, mit Eisen(III)- oder Aluminiumion solche lösliche Verbindungen zu bilden, mit Vorteil für die Trennung dieser beiden Metalle verwendet, von den Anionen wäre die Borsäure hervorzuheben, die durch Zusatz von Glycerin oder Mannit in eine verhältnismäßig starke Säure verwandelt werden kann, die nun titrimetrisch bestimmbar ist. Andere bekannte organische Komplexbildner sind Zitronensäure, Milchsäure, Zuckersäure, Salizylsäure und noch manche mehrwertige Alkohole. Planmäßige in dieser Richtung angestellte Versuche haben in teilweiser Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen ergeben, daß zur Bildung von Komplexionen organische Verbindungen mit je einer Hydroxyl- und einer Karboxylgruppe nicht ausreichen, wohl aber dann, wenn mindestens drei solcher Gruppen vorhanden sind. Nun hat sich gezeigt, daß die Karboxylgruppe auch durch eine andere saure Gruppe, also durch die Sulfosäuregruppe ersetzbar ist, wobei dann die neue Verbindung, die z. B. aus Salizylsäure entsteht, die wertvolle Eigenschaft besitzt, wasserlöslich zu sein. Tatsächlich lassen sich mit der Sulfosalizylsäure  $C_6H_3OH(1)COOH(2)SO_3H(5)$ , die in einfacher Weise durch Sulfurieren der Salizylsäure, mit  $H_2SO_4$  darstellbar ist und auch im Handel in ziemlich reinem Zustande vorkommt, verschiedenen Trennungen von Metallen genau und einfach ausführen.

So bilden Eisen(III)-, Aluminium- und Titan(IV)ionen mit Sulfosalizylsäure lösliche Komplexe verschiedener Beständigkeit, und es fällt aus der ammoniakalischen Lösung mit  $H_2S$  nur  $FeS$ ,  $Ti(IV)$  liefert erst beim Kochen dieser Lösung dichtes  $TiO_2 \cdot aq$ , während sich das komplexe Aluminiumsalz

überhaupt nicht verändert. Es kann wohl aus der neutralisierten Lösung mit Natriumphosphat als  $\text{AlPO}_4$  niedergeschlagen werden, was aber wegen der ungünstigen analytischen Eigenschaften dieses Stoffes nicht zu empfehlen ist. Viel einfacher ist es — und hier zeigt sich wieder ein Vorteil der Sulfosalizylsäure gegenüber anderen organischen Komplexbildnern —, diese durch Behandlung mit Brom in schwerlösliches Bromphenol überzuführen, von diesem zu filtrieren und dann im Filtrat das Aluminium mit Ammoniak zu fällen<sup>8</sup> oder die Gerbsäure-Adsorptionsverbindung herzustellen.

Da auch Mangan ein ähnliches Komplexion bildet, das jedoch durch Phosphation in Anwesenheit von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  quantitativ als  $\text{MnNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  fällbar ist, so hat man ein Mittel, bei Gegenwart von Eisen und Aluminium, Mangan direkt zu bestimmen. In ähnlicher Weise läßt sich auch Magnesium direkt als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ausfällen<sup>9</sup>.

Auch die Trennung des Eisens und Aluminiums von der Phosphorsäure läßt sich, wie seinerzeit gezeigt wurde, mit Hilfe der Sulfosalizylsäure glatt durchführen<sup>9</sup>.

Versuche, das Titan vom Chrom und vom Vanadin zu trennen, sind auch bereits abgeschlossen; über sie und über einige andere Trennungen auf dieser Grundlage wird noch berichtet werden<sup>10</sup>.

### 5. Die thermische Dissoziation der Ammoniumhalogenide.

Die Verwertung der thermischen Dissoziation der Ammoniumhalogenide zur Schaffung von Abbrauchmethoden beruht im Wesen auf den Beobachtungen von A. Hantzsch<sup>11</sup> über die Natur der Halogenwasserstoffsäuren, wonach diese Pseudosäuren von homöopolarer Struktur und dann am stärksten sind, wenn sie nicht in wässriger Lösung, also im elektrolytisch gespaltenen Zustand vorliegen. Die größere Aktivität von nicht dissoziiertem Halogenwasserstoff hat Hantzsch auf verschiedenen Wegen nachgewiesen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sie wurde aber auch durch eigene Versuche erwiesen, die schließlich zu der sehr einfachen Abbrauchmethodik geführt haben.

Die Überlegenheit des trockenen Halogenwasserstoffes gegenüber seiner wässrigen Lösung läßt sich durch einen einfachen Versuch zeigen. So kann man selbst durch oftmaliges Eindampfen von  $\text{KClO}_4$  mit wässriger Jodwasserstoffsäure keine Reduktion des stabilen Perchloratmoleküls erzielen, während dies schon durch zweimaliges Abbrauchen mit Ammoniumjodid im Tiegelluftbade glatt gelingt.

<sup>8</sup> Moser und Irányi, a. a. O.

<sup>9</sup> Moser und Brukl, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 380.

<sup>10</sup> Moser, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

<sup>11</sup> A. Hantzsch, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 612.

Dabei ist die Stärke der drei Halogenwasserstoffe, d. h. ihre Tendenz zur Salzbildung, als die sie schon Berzelius bezeichnet hat, durch die Reihe  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HJ}$  gekennzeichnet; sie bildet also einen Gegensatz zur Stärke derartiger wässriger Säuren im elektrolytischen Sinne.

Während nun trockener  $\text{HCl}$  im Entstehungszustande, wie er durch die thermische Spaltung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhalten wird,  $\text{KClO}_4$  nur bei Gegenwart von Platin rasch reduziert, erreicht man dasselbe Ergebnis ohne Platin mit  $\text{HBr}$  oder noch rascher mit  $\text{HJ}$ , woraus sich wieder die Überlegenheit der beiden letzteren gegenüber dem  $\text{HCl}$  ergibt. Wenn wir die Dissoziationstemperaturen der drei Ammoniumhalogenide bei Atmosphärendruck betrachten, so ergibt sich für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eine solche von  $350^\circ$ , für  $\text{NH}_4\text{Br}$   $860^\circ$  und für  $\text{NH}_4\text{J}$   $440^\circ$ , und da die Versuchstemperatur zwischen  $300$  und  $400^\circ$  liegt, so dürfen wir annehmen, daß  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  praktisch vollkommen dissoziiert sind, während dies für  $\text{NH}_4\text{Br}$  nur teilweise der Fall ist; die Spaltprodukte sind dabei  $\text{NH}_3$  und  $\text{HX}$ . Um die Überlegenheit von  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  gegenüber  $\text{HCl}$  aufzuzeigen, muß man die thermischen Dissoziationskonstanten der drei Halogenwasserstoffe, die von Bodenstein und Geiger<sup>12</sup> für die Temperatur von  $327^\circ$  bestimmt wurden, also einer solchen, die etwa unserer mittleren Versuchstemperatur von  $300\text{--}400^\circ$  entspricht, kennen. Diese sind  $k_{\text{HCl}} = 55 \cdot 0 \cdot 10^{-8}$ ,  $k_{\text{HBr}} = 3,2 \cdot 10^{-10}$

$$k_{\text{HJ}} = 1,36 \cdot 10^{-2},$$

woraus sich die entsprechenden Dissoziationsgrade in Prozenten zu  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-3}$  und  $18,9$  ergeben. Aus diesen Werten erkennt man, daß  $\text{HCl}$  bei der Versuchstemperatur fast gar nicht,  $\text{HBr}$  ungefähr 2000mal und  $\text{HJ}$  12millionenmal mehr zerfallen ist. Aus diesen Zahlen ergibt sich die bessere thermische Wirkung von  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  und es wird der aus ihnen entstehende Wasserstoff reduzierend auf das Perchloratmolekül einwirken können. Durch die Versuchsanordnung wird seine Wirkung noch erhöht, denn er muß die fein gepulverte Salzschiicht passieren, wobei an den festen Grenzflächen des Salzes Adsorption stattfindet, die man nach Eucken bereits als Vorstufe einer chemischen Reaktion ansehen kann.

Man kann so durch bloß zweimaliges Abrauchen im Tiegelluftbade mit je  $1,5\text{--}2$  g  $\text{NH}_4\text{J}$  oder mit einem Gemisch aus dem billigeren  $\text{NH}_4\text{Br}$  und  $\text{NH}_4\text{J}$  sowohl Perchlorate wie auch Sulfate in die Alkalijodide überführen, oder aus den Erdkaliarsenaten das Arsen vollständig entfernen<sup>13</sup>. Außerdem wurde neuerlich gezeigt, daß man auf diesem Wege vorteilhaft die schwierige Trennung von Kiesel- und Zinnsäure vornehmen könne, wobei bei bloß zweimaligem Abrauchen eine volle Verflüchtigung des Zinns erzielt wird; in ähnlicher Weise

<sup>12</sup> Bodenstein und Geiger, Z. physikal. Chem. 49, 1904, S. 80.

<sup>13</sup> Moser und Marian, B. D. ch. G. 59, 1926, S. 1635.

läßt sich aus einem Gemisch von Blei- und Bariumsulfat das erstere vollkommen entfernen. Über diese und noch einige andere Bestimmungen auf ähnlicher Grundlage wird noch gelegentlich berichtet werden <sup>14</sup>.

Umgekehrt kann man durch ein Gemisch aus 3 Gewichtsteilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gewichtteil  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  eine Reihe von durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzbaren Salze als Sulfate in einfacher Weise bestimmen <sup>15</sup>. Sehr gut verwendbar ist die Abrauchmethodik für die Trennung der Alkalimetalle, die bekanntlich dann immer als Chloride vorliegen müssen; hat man die Summe der Sulfate gewogen, so ist dann die Überführung in die Chloride auf diesem Wege sehr einfach.

---

<sup>14</sup> Moser und Neumayer, bisher nicht veröffentlichte Versuche.

<sup>15</sup> Moser und Maxymowicz, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 646.