

112. Ludwig Moser und Wladimir Maxymowicz: Die Anwendung von Ammoniumhalogenid-Sulfat-Gemischen in der quantitativen Analyse.

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

(Eingegangen am 22. Januar 1927.)

Vor kurzem wurde gezeigt¹⁾, daß man die thermische Dissoziation trockner Ammoniumhalogenide in vorteilhafter Weise zur Überführung von Alkaliperchloraten, Alkalisulfaten oder Alkalinitraten in Alkalihalogenide, und weiter zur Bestimmung sämtlicher Erdalkaliarsenate, in denen das Arsen durch Erhitzen mit $(\text{NH}_4)\text{J}$ vollkommen verflüchtigt wird, verwenden kann. Über die Theorie dieser Vorgänge ist in der oben erwähnten Mitteilung alles Wesentliche gesagt worden. Seitdem haben wir gefunden, daß man Gemische von Ammoniumchlorid und Ammoniumsulfat weit besser als Schwefelsäure zur quantitativen Überführung verschiedener Verbindungen in Sulfate benutzen kann; dabei erfolgt die Sulfatisierung rascher als mit H_2SO_4 , und es können keine Verluste durch Verspritzen erfolgen.

Über das Verhalten von Ammoniumsulfat in der Hitze gibt eine phasentheoretische Untersuchung von Jänecke²⁾ Aufschluß. Nach ihm hat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern es findet Zersetzung bei Atmosphärendruck dann statt, wenn die Temperatur auf 357° gestiegen ist; dabei wird NH_3 abgegeben, und es kommt zur Bildung saurer Sulfate. Wir stellten fest, daß $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ schon bei 110° etwas NH_3 abgibt. Die Masse wird flüssig, weil sich gleichzeitig $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ bildet, das bereits bei 257° schmilzt. Dieses Verhalten des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist für die Abrauch-Methode insofern ungünstig, als dadurch die gewünschte Wirkung des SO_3 bereits bei einer relativ niedrigen Temperatur erfolgt, so daß die Umwandlung einer Verbindung in das Sulfat manchmal gar nicht, oder nur mit geringer Geschwindigkeit erfolgen kann, und manchmal erst durch Zusatz größerer Mengen von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vollständig wird. Mischt man dagegen eine entsprechende Menge von Ammoniumhalogenid zu, so gelingt es, die Umwandlung in Sulfat rasch und vollständig zu bewirken. Die Ursache dieser Verbesserung liegt aber wieder im thermischen Verhalten der drei Ammoniumhalogenide. Entsprechend der Stärke (Tendenz zur Salzbildung) der drei trocknen Halogenwasserstoffsäuren, darf das Gemisch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), wie wir zeigen werden, nur sehr wenig $(\text{NH}_4)\text{J}$, etwas mehr $(\text{NH}_4)\text{Br}$ und noch mehr $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ enthalten, wenn man als Endstufe der Reaktion quantitativ Sulfat erhalten will. Die günstige Wirkung dieser Zusätze von $(\text{NH}_4)\text{X}$ äußert sich in der intermediären Bildung von Metallhalogenid, das dann durch das abgespaltene SO_3 des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in das Metallsulfat verwandelt wird. Wir haben hier mit der starken Tiefenwirkung der im Entstehungszustande vorhandenen thermischen Zersetzungsprodukte der Ammoniumsalze zu rechnen, die durch die Adsorption der Gase oder Dämpfe ($\text{HX}, \text{H}, \text{X}, \text{SO}_3$) an dem fein gepulverten Salz, dem Adsorbens, hervorgerufen wird, wodurch die gewünschte chemische Reaktion wirksam eingeleitet wird.

¹⁾ L. Moser und S. Marian, B. **59**, 1335 [1926].

²⁾ Jänecke, Ztschr. angew. Chem. **33**, 278 [1920].

Sulfate als Wägungsform eignen sich für die Alkali- und Erdalkalimetalle, für Mn, Zn, Cd und Pb, weniger für Co und Ni. Alle Salze dieser Metalle mit durch HX oder H_2SO_4 in der Wärme zersetzbaren Anionen lassen sich durch einfaches Abrauchen mit $(\text{NH}_4)\text{X} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ quantitativ in Sulfate überführen; manchmal läßt sich die Sulfatisierung auch durch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ allein bewirken; sie erfolgt aber jedenfalls mit viel geringerer Geschwindigkeit, als bei Zusatz des Ammoniumhalogenids.

Beachtenswert ist, daß auch hier die eigenartige verschiedene thermische Wirkung der drei Ammoniumhalogenide zum Ausdruck kommt. Während HCl bei den Versuchs-Temperaturen (um 300°) so gut wie nicht dissoziiert ist, unterliegen HBr und noch mehr HJ bereits einem weitgehenden Zerfall, und es wirkt der sich bildende Wasserstoff im Entstehungszustande sowohl auf das vorhandene Salz, wie auch auf das SO_3 oder auf das gebildete Sulfat reduzierend ein. Daß der Endzustand des Systems tatsächlich durch die Art des Gemisches bestimmt wird, ergibt sich einwandfrei aus unseren Beobachtungen. So wird man auf 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2 bis höchstens 3 Gew.-Tle. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$, jedoch nur 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)\text{Br}$ und nur etwa $\frac{3}{4}$ Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)\text{I}$ anwenden, um als Endprodukt der Umsetzung Sulfat zu erhalten. Da das Abrauchen mit $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ebenso rasch vor sich geht, so liegt kein Grund vor, die kostspieligeren beiden anderen Ammoniumsalze zu benutzen, und wir haben fast alle Versuche nur mit $(\text{NH}_4)\text{Cl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ durchgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Die Überführung der oben angegebenen Metallverbindungen in Sulfate gestaltet sich sehr einfach.

Arbeitsvorschrift: Man stellt sich eine größere Menge eines trocknen Gemisches aus 3 Gew.-Tln. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ und 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ her, das im Exsiccator aufbewahrt wird. Der von der Filterkohle befreite Niederschlag (0.1—0.4 g) wird mit 1—2 g des Gemisches im Porzellan- oder Quarz-Tiegel mit einem abgerundeten Glasstab innig vermennt und im Tiegel-Luftbad mit kleiner Flamme so abgeraucht, daß langsame, aber deutlich erkennbare Verflüchtigung der Ammoniumsalze erfolgt. Wenn man unmittelbar über dem Tiegel einen größeren Trichter befestigt, ist man beim Abrauchen nicht an einen Abzug gebunden. Nach Beendigung des Abrauchens wird auf schwache Rotglut gebracht, um gebildete Doppelsalze zu zerlegen, und dann wird gewogen. Das Abrauchen wird nach neuerlichem Zusatz von rund 1 g des Gemisches wiederholt, wobei dann meist Gewichtskonstanz festzustellen ist; andernfalls müßte die Operation wiederholt werden.

Ein zu hohes Erhitzen des Gemisches ist zu vermeiden, da es dadurch zum Schmelzen kommen kann; hierdurch wird wohl die Sulfatisierung selbst nicht beeinträchtigt, die Dauer des Vorganges aber verlängert. Alkali- und Erdalkalisulfate schmelzen im Gemisch mit den Ammoniumsalzen beim Erhitzen auf schwache Rotglut nicht, die Sulfate vom Pb, Mn und Cd sintern etwas, und es kann allenfalls zur Bildung einer zähflüssigen Masse kommen; am ehesten neigt das Gemisch mit ZnSO_4 zur Verflüssigung, und es muß daher mit möglichst kleiner Flamme erhitzt werden.

Analysen.

Bei allen Versuchen wurde, wenn nichts anderes vermerkt ist, mit 1—2 g eines Gemisches aus 3 Gew.-Tln. $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ und 1 Gew.-Tl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1- bis 2-mal, selten 3-mal, im Tiegel-Luftbade abgeraucht (Gewichtskonstanz!).

1. K_2SO_4 , Na_2SO_4 .

Angew. NaCl 0.2141, 0.1497, 0.1064 g.

Ber. Na_2SO_4 0.2601, 0.1819, 0.1293 g. Gef. Na_2SO_4 0.2600, 0.1822, 0.1293 g.

Angew. KCl 0.1550, 0.2906, 0.1246 g.

Ber. K_2SO_4 0.1778, 0.3396, 0.1456 g. Gef. K_2SO_4 0.1744, 0.3394, 0.1454 g.

Wegen der Bildung von geringen Mengen von $K_2S_2O_7$, raucht man bei den Kaliumsalzen schließlich noch mit $(NH_4)_2CO_3$ ab.

2. $BaSO_4$, $CaSO_4$.Angew. $BaCO_3$ 0.2720, 0.2533, 0.1205 g.Ber. $BaSO_4$ 0.3217, 0.2996, 0.1425 g. Gef. $BaSO_4$ 0.3216, 0.3002, 0.1426 g.Angew. $CaCO_3$ 0.1258, 0.2101, 0.2036 g.Ber. $CaSO_4$ 0.1711, 0.2858, 0.2769 g. Gef. $CaSO_4$ 0.1712, 0.2856, 0.2767 g.3. $MnSO_4$.

Es wurde von einer $MnSO_4$ -Lösung von bekanntem Mn-Gehalt ausgegangen. Beim Mangan zeigt sich die Überlegenheit der „Abrauch-Methode“ gegenüber dem Abdampfen mit Schwefelsäure besonders deutlich, indem sowohl Mn_3O_4 wie auch MnO_2 von H_2SO_4 nur wenig angegriffen werden; außerdem bildet das an der Oberfläche des Gemisches entstandene $MnSO_4$ eine für starke H_2SO_4 nur schwer durchlässige Hülle, so daß es selbst bei primärer Anwendung von H_2SO_3 , und dann erst von H_2SO_4 , nur bei oftmaligem Eindampfen mit H_2SO_4 gelingt, sämtliche Manganoxyde in $MnSO_4$ überzuführen. Dagegen kann man das Oxyd durch nur 2-maliges Abbrauchen mit dem $(NH_4)Cl + (NH_4)_2SO_4$ -Gemisch quantitativ in $MnSO_4$ verwandeln. Hier stellt das Gemisch 3 : 1 nach unseren Erfahrungen so ziemlich die oberste Grenze dar, bei der noch vollständige Sulfatisierung erfolgt. Ein Überschuß von Ammoniumhalogenid macht sich bei der höchstverwendeten Temperatur von schwacher Rotglut beim Mangan nicht etwa in einer Verflüchtigung von $MnCl_2$ bemerkbar, sondern er zeigt sich in einer langsamen Rückbildung der Oxyde, erkennbar an einer erneuten Braunfärbung des Tiegel-Inhaltes. Aus diesem Grunde wendet man hier besser ein Gemisch aus 2—2.5 Gew.-Tln. $(NH_4)Cl$ und 1 Gew.-Tl. $(NH_4)_2SO_4$ an.

Bei $(NH_4)Br$ genügt das Gewichtsverhältnis 1—1.5 : 1 und bei Verwendung von $(NH_4)I$ ist es 0.75 : 1.

Wegen der stark wasser-anziehenden Eigenschaft des $MnSO_4$ wägt man den Tiegel am besten in einem verschlossenen Wägegglas.

Angew. $MnSO_4$ 0.1417 g.Gef. $MnSO_4$ 0.1422, 0.1420, 0.1410, 0.1415, 0.1419, 0.1418 g (mit $NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4$);0.1411, 0.1411, 0.1419 g (mit $NH_4Br + (NH_4)_2SO_4$)0.1418, 0.1419 g (mit $NH_4I + (NH_4)_2SO_4$).4. $ZnSO_4$, $CdSO_4$.

Eingewogen wurden selbst hergestelltes ZnO und CdO ; sie wurden mit dem Gemisch von Gew.-Tln. $(NH_4)Cl : (NH_4)_2SO_4 = 2 : 1$ abgeraucht. Außerdem wurden durch Abbrauchen mit Schwefel bereitetes ZnS und CdS (die wahrscheinlich noch oxydhaltig waren oder einen geringen Überschuß an S enthielten, wie dies in der Praxis vorkommt) mit demselben Gemisch auch mit gutem Erfolge in die Sulfate übergeführt.

Angew. ZnO 0.1190, 0.1304 g.

Ber. ZnSO₄ 0.2361, 0.2587 g. Gef. ZnSO₄ 0.2368, 0.2583 g.

Angew. ZnO (geschwefelt) 0.1545, 0.0751, 0.0993 g.

Ber. ZnSO₄ 0.3065, 0.1490, 0.1970 g. Gef. ZnSO₄ 0.3062, 0.1492, 0.1968 g.

Angew. CdO 0.1004, 0.1416 g.

Ber. CdSO₄ 0.1630, 0.2299 g. Gef. CdSO₄ 0.1630, 0.2296 g.

Angew. CdO (geschwefelt) 0.1166, 0.1222 g.

Ber. CdSO₄ 0.1893, 0.1984 g. Gef. CdSO₄ 0.1888, 0.1982 g.

Anmerkung: Beim Abrauchen mit 3 Gew.-Tln. (NH₄)Cl + 1 Gew.-Tl. (NH₄)₂SO₄ enthielt das CdSO₄ schon etwas CdCl₂, das sich beim Erhitzen verflüchtigte; ebenso bildete sich flüchtiges CdBr₂, wenn man mit 1.5 Gew.-Tln. (NH₄)Br auf 1 Gew.-Tl. (NH₄)₂SO₄ abrauchte.

5. PbSO₄.

Angew. PbO 0.3164, 0.3682, 0.1867, 0.1325, 0.2217, 0.4068 g.

Ber. PbSO₄ 0.4299, 0.5003, 0.2537, 0.1801, 0.3013, 0.5528 g.

Gef. „ 0.4296, 0.4992, 0.2537, 0.1793, 0.3009, 0.5532 g.

Es wurden zum Abrauchen sowohl 1 wie 2 Gew.-Tle. (NH₄)Cl auf 1 Gew.-Tl. (NH₄)₂SO₄ angewendet. Ebenso läßt sich PbS durch Abrauchen mit diesen Gemischen in PbSO₄ überführen.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es uns nicht gelungen ist, auch bei verschiedenem Wechsel der Versuchsbedingungen das Magnesiumoxyd quantitativ in MgSO₄ zu verwandeln; es blieb immer eine kleine Menge MgO unangegriffen zurück.

113. Albert Weller: Zur Farbe des Selendioxyds.

(Eingegangen am 28. Januar 1927.)

Zu der Notiz von Meyer und Langner¹⁾ über die Farbe des Selendioxyd-Dampfes sei bemerkt, daß dessen gelbgrüne Farbe schon lange²⁾ bekannt ist. Auch findet sich dieses Verhalten noch bei anderen farblosen Stoffen. So ist das Tellurdioxyd an sich farblos, färbt sich aber beim Schmelzen dunkelgelb, ebenso ist seine Lösung in Salzsäure gelb. Ähnlich verhält sich das Tellurtetrachlorid, welches in der Kälte eine schneeweiße Masse darstellt, während seine Schmelze gelb, sein Dampf dunkelgelb gefärbt erscheint. Auch seine Doppelsalze mit Chlorkalium oder Chlorammonium werden als citronengelbe Krystalle beschrieben.

¹⁾ B. 60, 285 [1927].

²⁾ vergl. z. B. Roscoe und Schorlemmer, Ausführl. Lehrbuch d. Chemie 1885, 2. Aufl. Bd. I, 315, wo Berzelius als Quelle angeführt ist.