

Vergleicht man vorstehende Zahlen mit dem Resultat der Versuchsreihe XIV, welches einen Gehalt der Natriumphosphatlösung von 126,10 mg  $P_2 O_5$  ergibt, so haben

1000 cc	1 procentiger	Ammoniakflüssigkeit	0,88 mg	$P_2 O_5$	gelöst
1000 <	2	<	<	0,23 <	< <
1000 <	3	<	<	0,15 <	< <

Die Löslichkeit des Magnesianiederschlages ist also selbst in 1procentiger Ammoniakflüssigkeit eine äusserst geringe und in 2procentiger Ammoniakflüssigkeit so verschwindend gering, dass man mit der Waschflüssigkeit gar nicht so sparsam umzugehen braucht, als es in fast sämtlichen Vorschriften angerathen wird.

Damit stehen wir am Schluss unserer Mittheilungen, durch welche wir unsere oben gegebene Vorschrift als genügend motivirt erachten.

## Ueber die Einwirkung des doppelt-chromsauren Kalis auf Jodkalium und die Alkalität der einfach-chromsauren Alkalien.

Von

**M. Richter.**

Gelegentlich meiner Arbeiten über Chromate machte ich die auffällige Entdeckung, dass Kaliumbichromat und Jodkalium, in Wasser gelöst, in der Weise auf einander einwirken, dass sich Kaliummonochromat bildet und Jod ausscheidet.

Lässt man concentrirte Lösungen beider Salze stehen, so scheidet sich das Jod sogar in grosser Menge krystallinisch aus. Ich versuchte damals auf Grund dieser Umsetzung eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung des zweifach-chromsauren Kalis heraus zu bilden, welche darauf hinauslief das Jod mittelst unterschwefligsauren Natrons in bekannter Weise zu messen und vom Jod rückwärts auf eine äquivalente Menge Kaliumbichromat zu schliessen. Bald jedoch gelangte ich zu der Ansicht, dass diese Umsetzung stets nur eine theilweise ist, und dass längere Zeit dazu erforderlich ist, das Kaliumbichromat vollständig in Monochromat überzuführen. In Folge dessen verliess ich dieses Gebiet, um aber bald wieder zu ihm zurückzukehren, als ich in dieser Zeitschrift von Ed. Donath veröffentlichte Untersuchungen\*) fand, in

\*) Diese Zeitschrift 18, 78 und 19, 19.

denen er Mittheilungen machte über die Erkennung der Chromate, der freien Chromsäure und die Wechselwirkung zwischen Kaliumbichromat und Jodkalium.

Er schreibt jedoch die Jodausscheidung nicht dem Bichromat sondern einem etwaigen Gehalt an freier Chromsäure zu und sagt unter anderem:\*)

»Vollkommen sicher lässt sich das Vorhandensein freier Chromsäure in einer vorwiegend Bichromat enthaltenden Lösung nachweisen. Versetzt man nämlich eine Lösung von Bichromat mit Jodkalium, so wird kein Jod ausgeschieden, was man dadurch erkennt, dass zugesetzter Schwefelkohlenstoff nach dem Schütteln der Mischung keine Färbung annimmt. Durch freie Chromsäure findet aber sofort die Jodausscheidung statt; die geringsten Mengen derselben, als solche den Bichromatlösungen zugesetzt, bewirken mit Jodkalium und Schwefelkohlenstoff zusammen gebracht, stets starke purpur-violette Färbung des letzteren.«

Um die von Ed. Donath und mir gefundenen, sich völlig widersprechenden Resultate einigermaassen in Einklang zu bringen, setzte ich die Untersuchung unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaassregeln fort, kam jedoch immer wieder auf mein erstes Resultat zurück. Die Versuche wurden mit absolut reinen, geprüften Materialien, mit Kaliumbichromat, welches keine freie Chromsäure, und mit Jodkalium, welches weder freies Jod noch Jodsäure enthielt, angestellt; überdies war das angewandte Bichromat dasselbe, welches ich zu meinen früheren Arbeiten über Chromate benutzte, und kann ich nur auf dieselben\*\*) und die gute Uebereinstimmung der Resultate, welche ich mit diesem Bichromat erhielt, verweisen.

Ueber den Verlauf der Reaction ist zu bemerken, dass die Einwirkung eine langsame ist und geraume Zeit erfordert wird, bis alles Bichromat in Monochromat übergeführt ist. Grössere Mengen des Bichromats bewirken sofort die Jodausscheidung, was durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff und Schütteln zu erkennen ist.

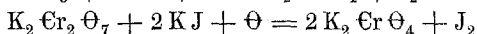
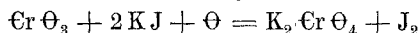
Ed. Donath begnügt sich in seiner Abhandlung mit der einfachen Thatsache, dass nur freie Chromsäure und nicht Bichromat Jod ausscheidet, und gibt keinerlei Aufklärung über die wechselseitige Einwirkung. Wenn auch das Bichromat eine andere Constitution besitzt

\*) Diese Zeitschrift 18, 78.

\*\*) Chem. Ztg. 5, 851, 951.

wie die übrigen sauren Salze, so ist es immerhin doch ein saures Salz und wird demgemäss das eine, nur lose gebundene Molecül Chromsäure bei Einwirkung anderer Agentien im Augenblicke der Abspaltung in gleicher Weise wie freie Chromsäure wirken. Es ist daher völlig erklärlich, warum auch Bichromat aus Jodkalium Jod abscheidet.

Die Reaction muss sich in folgender Weise vollziehen.



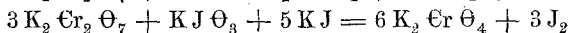
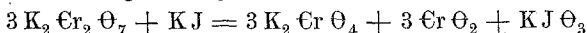
Der zur Reaction nothwendige Sauerstoff kann nur aus der Luft oder der Chromsäure selber herrühren.

Um die erste Ansicht weiter zu entwickeln und den Beweis zu liefern, ob der Sauerstoff der Luft völlig indifferent oder bei der Zersetzung thätig ist, wurde der Versuch in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt und jegliche anderweitige Luftzufuhr vermieden. Das Bichromat wurde in völlig luftfreiem, zweimal ausgekochtem Wasser gelöst, Schwefelkohlenstoff zugefügt und nun durch die Flasche Wasserstoff hindurch geleitet. Nach Verlauf von einer Stunde wurde durch einen kleinen Trichter, welcher zugleich Abzugsrohr für den entweichenden Wasserstoff war, Jodkalium in kleinen Stücken in die Flasche geworfen und durch leises Umschwenken die Lösung desselben bewirkt.

Sofort färbte sich der Schwefelkohlenstoff violett und zeigte die bekannte Jodreaction. Dieser Versuch erbrachte somit den Beweis, dass der Sauerstoff der Luft bei dieser Einwirkung völlig indifferent ist; als Sauerstoffquelle ist demnach nur die Chromsäure zu bezeichnen, was sich in der That auch durch weitere Untersuchungen bestätigt hat.

Ueberlässt man eine mässig concentrirte Lösung beider Salze längere Zeit sich selbst, so scheidet sich ein brauner Niederschlag ab, in welchem krystallinisches Jod deutlich zu erkennen ist. Wird dieser Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, so wird das Jod aufgelöst und es bleibt ein brauner Körper zurück, welcher sich als Chromsuperoxyd  $\text{Cr } \Theta_2$  erwies. Dieser Körper ist in Wasser etwas löslich und ist es daher auch erklärlich, warum verdünnte Lösungen klar bleiben und erst durch weitergehende Versuche es sich aufklärte, welchem Körper die oxydirende Kraft zuzuschreiben war.

Die Einwirkung ist folgende:



Drei Molecüle des Bichromats bewirken unter Ausscheidung von

drei Moleculen Chromsuperoxyd die Bildung von einem Molecul jodsaurem Kali. Da Chromsäure, wenn auch nicht in freiem Zustande, so doch in Form des sauren Kalisalzes, vorhanden ist, so zerfällt das jodsaure Kali bei Gegenwart von überschüssigem Jodkalium in bekannter Weise unter Ausscheidung von sechs Atomen Jod.

Zu diesen Formeln sei bemerkt, dass die Umsetzung eine noch etwas complicirtere ist, denn  $\text{Cr O}_2$  ist für das Chromsuperoxyd nur der einfachste Ausdruck und deshalb hier gewählt worden. Drei Molecüle  $\text{Cr O}_2$  kann man auffassen als chromsaures Chromoxyd  $\text{Cr O}_3$ ,  $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ , in der That enthalten diese Niederschläge oft Chromsäure. Nach Hintz\*) hat das braune Chromsuperoxyd sogar die Zusammensetzung  $\text{Cr}_4 \text{O}_9 \text{H}_2$ .

Bei Annahme des vervierfachen Moleculs  $\text{Cr O}_2$  würden selbstverständlich die Formeln ganz andere werden.

Während Ed. Donath auf Grund dieser Jodausscheidung, welche nach seiner Meinung freie Chromsäure bewirkt, den Vorschlag machte, etwaige freie Chromsäure in Bichromatlösungen nachzuweisen, könnte man vielmehr diese Jodausscheidung benutzen, um in Monochromaten auch Bichromate zu erkennen. Die Reactionsfähigkeit wird noch bedeutend erhöht, wenn zugleich mit dem Jodkalium auch jodsaures Kali zugefügt wird. Die Bedingungen zur Jodausscheidung sind dann sogleich erfüllt und die Reaction tritt beim Vorhandensein von Bichromat sofort ein, während sich im anderen Falle erst aus dem Jodkalium das jodsaure Kali bilden muss und so bei sehr geringen Mengen der Nachweis nicht mehr gelingt.

Ich muss hier auf Folgendes aufmerksam machen.

Bichromat und jodsaures Kali wirken nicht auf einander ein, wird aber eine Spur Jodkalium zugesetzt, so erfolgt sofort die Jodausscheidung. Dieser Versuch liefert den Beweis dafür, dass die aufgestellten Formeln richtig sein müssen.

Die bezüglichen Untersuchungen über die Empfindlichkeit dieser Reaction ergaben folgendes Resultat:

2 mg Bichromat mit Jodkalium gelöst und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, sofort nach dem Schütteln deutliche Färbung des Schwefelkohlenstoffs, beim Stehen noch intensiver.

0,1 mg Bichromat lieferte bei gleicher Behandlung nach einigen Minuten erkennbare Jodreaction.

\*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **169**, 370.

0,1 mg Bichromat dagegen, mit Jodkalium und jodsaurem Kali gelöst und mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt, gab nach wenigen Augenblicken erkennbare Reaction.

Bei Zusatz von jodsaurem Kali sind nach längerem Stehen noch geringere Mengen nachweisbar.

Auch Mohr hat sich mit der Einwirkung von Kaliumbichromat auf Jodkalium beschäftigt\*) und ist, ebenso wie Donath, zu dem Resultat gelangt, dass keine Jodausscheidung stattfindet.

Er wendet als Indicator Stärkelösung an, welche hier völlig unbrauchbar ist, da die entstehende Jodstärke, wie es mir scheint, von dem zweifach-chromsauren Kali resp. der Chromsäure zerstört wird.

Erst in mehr concentrirten Lösungen tritt eine dunkle Färbung, hervorgerufen durch die Jodstärke, auf; ein Gemisch aus dem Blau der Jodstärke und dem Rothgelb des Bichromats.

Mit dieser Reaction vertheidigt Mohr seine schon früher ausgesprochene Ansicht, dass das Bichromat nicht als das saure, sondern als das neutrale Salz aufzufassen sei. Dieser Ansicht muss ich ganz entschieden entgegengetreten, da es mir gelungen ist mittelst Phenolphthaleins den Beweis zu liefern, dass das Monochromat keine basischen Eigenschaften besitzt, sondern vielmehr das neutrale Salz darstellt, und die auf geröthetes Phenolphthaleinpapier stattfindende Einwirkung des Bichromats (es wird entfärbt), wie die Aufnahme von Aetzkali dasselbe zur Genüge als ein saures Salz charakterisiren.\*\*)

In derselben Abhandlung sucht Mohr die basischen Eigenschaften des Kaliummonochromats zu begründen. Nach seiner Ansicht ist, wie schon oben erwähnt, das Kaliumbichromat das neutrale Salz, und das Kaliummonochromat, da seine Lösung alkalisch reagirt, ein basisches. Die Beweisführung seinerseits ist folgende. Er unterwirft 2 g Kaliummonochromat und 2 g Chlorammonium der Destillation und sagt sich: In gleicher Weise, wie Aetzalkalien aus Ammoniaksalzen Ammoniak austreiben, wird auch bei dieser Destillation freies Ammoniak auftreten, wenn das Kaliummonochromat basische Eigenschaften besitzt.

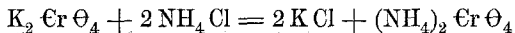
Es trat in der That Ammoniak auf; durch Titiren mit Normal-salzsäure constatirte Mohr das Auftreten von 0,187 g Ammoniak aus 2 g

\*) Diese Zeitschrift 11, 278.

\*\*) Vergl. diese Zeitschrift 21, 204.

Chlorammonium. Im Destillationsrückstande hatte sich die gelbe Farbe des Kaliummonochromats in die rothe des Kaliumbichromats umgeändert. In dem vorigen Heft dieser Zeitschrift p. 204 habe ich, wie schon einmal erwähnt, mit Phenolphthaleïn bewiesen, dass das Kaliummonochromat nicht alkalisch reagirt, und dass die Alkalität desselben nur eine scheinbare ist, welche auf die Zerstörung des Farbstoffs (Curcuma etc.) durch die Chromsäure zurückgeführt werden muss. Es ist überhaupt unstatthaft, in diesem Salze, dessen Analyse dargethan hat, dass sich Kali und Chromsäure in dem Verhältniss, wie es die Theorie verlangt, binden, freies Alkali anzunehmen.

Der von Mohr angestellte Versuch sollte diese basischen Eigenschaften bestätigen, sagt jedoch bei näherer Betrachtung das Gegentheil aus. Kaliummonochromat und Chlorammonium werden sich, da die Chromsäure eine schwache Säure ist, in folgender Weise umsetzen:



Das chromsaure Ammoniak jedoch zerfällt bei der weiteren Destillation in freies Ammoniak, saures chromsaures Ammoniak und einen unlöslichen Körper, welcher sich während der Operation ausscheidet. Mit der Erklärung dieses Processes und der Untersuchung des fraglichen unlöslichen Körpers ist der Verfasser noch beschäftigt.

Das Ammoniumchromat verhält sich in dieser Beziehung wie das essigsäure Ammoniak, welches auch beim Abdampfen seiner Lösung Ammoniak entwickelt und aus verdünnten Lösungen auf diese Weise nicht krystallisirt erhalten werden kann. Um das Ammoniumchromat daher darzustellen, muss die Lösung desselben unter stetem Ammoniakzusatz unter 60° C. abgedampft werden.

Auch die trocknen Krystalle desselben geben schon' bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, gleichfalls seine Doppelsalze mit den chromsauren Alkalien. Aus den Krystallen tritt Ammoniak unter Rothfärbung und Bildung von Kalium- oder Natriumbichromat aus.

Aus diesem Verhalten der chromsauren Ammoniakverbindungen ist nun auch ersichtlich, warum Mohr bei seinen Versuchen Ammoniak finden musste und sich dazu berechtigt glaubte, diese Ammoniakentwicklung auf die basische Beschaffenheit des Kaliummonochromats zurückzuführen.

Dem Kaliummonochromat schliesst sich nun bezüglich der scheinbaren Alkalität auch, wie in verschiedenen Lehrbüchern angegeben wird, das Ammoniummonochromat an.

Der Beweis dafür, dass dem nicht so ist, ist analog dem für das Kaliummonochromat im vorigen Heft angeführten.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass dem Ammoniumchromat Spuren Ammoniak mechanisch anhaften konnten, da bei der Darstellung stets Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sein muss, wurde das zur Untersuchung verwandte Salz mehrmals gelöst und mit Alkohol gefällt. Etwaiges Ammoniak musste so, da es von Alkohol aufgenommen wird, entfernt sein. Curcumapapier wurde durch die Lösung des Salzes kaum verändert, rothes Lackmuspapier zeigte die unbestimmte blaugrüne Farbe, welche keinen Schluss erlaubt und auf andere Ursachen zurückzuführen ist, Phenolphthaleinpapier blieb völlig intact und zeigte nicht jene durch Alkalien hervorgerufene, bekannte Rothfärbung.

## Ueber Zersetzung des Stickstoffoxyduls und eines Gemenges von Stickstoffoxydul mit Stickoxyd in der Glühhitze.

Von

**A. Wagner.**

### A. Zersetzung von Stickoxydulgas in der Glühhitze.

Die genaue quantitative Bestimmung von Stickoxydul in Gasgemengen ist bekanntlich keine leichte Aufgabe. Wenn auch reines Stickstoffoxydul im Eudiometer durch Verbrennen mit Wasserstoff sich bestimmen lässt,\*) so treten bei Gasgemengen leicht unangenehme Nebenreactionen ein.\*\*)

Ich versuchte nun, ob sich Stickoxydul durch seine oxydirende Wirkung auf ein glühendes Gemenge von Chromoxyd und kohlen-saurem Natron unter Ausschluss der Luft bestimmen lässt, und fand meine Erwartung vollständig bestätigt.

Für alle meine hierzu dienenden Versuche verwendete ich 8 bis 9 mm weite Verbrennungsröhren, welche mit einer 25 bis 30 cm langen Schicht eines innigen Gemenges von reinem Chromoxyd\*\*\*) und kohlen-saurem Natron so gefüllt waren, dass nur gerade der absolut nöthige

\*) Bunsen, Gasometrische Methoden und v. Dumreicher, Monatshefte für Chemie 1830, p. 732.

\*\*) Vergl. Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 14, 2190.

\*\*\*) Ein als chemisch rein gekauftes Chromoxyd fand ich schwefelhaltig, indem es mit Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelte.