

GMELIN HANDBUCH

DER ANORGANISCHEN CHEMIE

8. AUFLAGE

AMMONIUM

Lieferung 1

ELEMENT. VERBINDUNGEN

Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie

Ab 1. Januar 1974 Alleinvertrieb durch den Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York

As of January 1, 1974 Sole Distributor Springer-Verlag
Berlin · Heidelberg · New York

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25-1383

ISBN 978-3-662-11409-4 ISBN 978-3-662-11408-7 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-11408-7

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnung usw. im Gmelin Handbuch berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdruckes, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1974
Ursprünglich erschienen bei Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1974.
Softcover reprint of the hardcover 8th edition 1974



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

**GMELINS HANDBUCH
DER ANORGANISCHEN CHEMIE**

ACHTE AUFLAGE

GMELINS HANDBUCH DER ANORGANISCHEN CHEMIE

ACHTE VÖLLIG NEU BEARBEITETE AUFLAGE

HERAUSGEGEBEN VON DER
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON
R. J. MEYER

FORTGEFÜHRT VON
ERICH PIETSCH

STÄNDIGER REDAKTIONSAUSSCHUSS
EMMA HALLER, ALFONS KOTOWSKI, MAX DU MAIRE,
ERICH POHLAND, RUDOLF SAHMEN, FRIEDRICH STRUWE

STÄNDIGE WISSENSCHAFTLICHE MITARBEITER DER REDAKTION
MATTHIAS ATTERER, HILDEGARD BANSE, GEORG BLINOFF-ACHAPKIN,
LEONARD EDENS, BRUNO GROSSE-EGGEBRECHT, ADRIENNE EISNER,
ERICH FRANKE, GÜNTER FÜHR, ROSTISLAW GAGARIN, HEINZ GEHLEN,
CARL GENSER, GERTRUD GLAUNER-BREITINGER, RICHARD GLAUNER,
HERTHA GRUSS, PAUL KOCH, OTTO KÖNIG, HERBERT LEHL,
ELLEN VON LINDEINER-SCHÖN, LUDWIG LIPPERT, GUSTAV LÖFFLER,
BRUNO MAY, WOLFGANG MÜLLER, GEORG NACHOD, ANNA NEUBER,
ANNE-LISE NEUMANN, GERTRUD PIETSCH-WILCKE, KARL SCHNAIDT,
FRANZ SEUFERLING, WILHELM STOFFERS, MARGARETE THALINGER,
HUBERT WINGCHEN, HANS WOITINEK, HEINO ZEISE

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1936

GMELINS HANDBUCH
DER ANORGANISCHEN CHEMIE

ACHTE VÖLLIG NEU BEARBEITETE AUFLAGE

AMMONIUM

LIEFERUNG 1

MIT 23 FIGUREN

SYSTEM-NUMMER

23

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH 1936

Diese 1969 hergestellte Ausgabe ist ein photomechanischer Nachdruck der 1936 erschienenen Lieferung, ergänzt durch englische Marginalien und deutsch-englisches Inhaltsverzeichnis

MITARBEITER DIESES TEILES

MATTHIAS ATTERER, GEORG BLINOFF-ACHAPKIN,
ROSTISLAW GAGARIN, GERTRUD GLAUNER-BREITINGER,
HERTHA GRUSS, PAUL KOCH, ALFONS KOTOWSKI, HERBERT LEHL,
WOLFGANG MÜLLER, GEORG NACHOD, GERTRUD PIETSCH-WILCKE,
KARL SCHNAIDT, HERMANN SCHNELLER †, HANS WOITINEK

Englische Fassung der Stichwörter neben dem Text

H. J. KANDINER, Summit, N. J.

Die Literatur ist berücksichtigt

S. 1—242 bis Ende Februar 1936

Library of Congress Catalog Card Number: Agr 25—1383

Die vierte bis siebente Auflage dieses Werkes erschien im
Verlag von Carl Winter's Universitätsbuchhandlung in Heidelberg

ISBN 978-3-662-11409-4 ISBN 978-3-662-11408-7 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-662-11408-7

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1936, 1969

Ursprünglich erschienen bei Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr. 1969.

Softcover reprint of the hardcover 8th edition 1969

Alle Rechte vorbehalten Kein Teil dieses Buches darf in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert werden. All rights reserved. No part of this book may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — without written permission from the publishers.

Inhaltsverzeichnis - Table of Contents.

	Seite/Page
Vorkommen	Occurrence 1
Mineralien	Minerals 1
Halogenide	Halogenides 1
Salmiak	Ammonium Chloride 1
Ammoniumjodid. Ammoniumbromid	Ammonium Iodide. Ammonium Bromide 2
Kremersit	Kremersite 2
Kryptohalit	Cryptohalite 2
Carbonate	Carbonates 2
Tschemacherit	Tschemacherite 2
Sulfate	Sulfates 3
Mascagnin	Mascagnite 3
Taylorit	Taylorite 3
Lecontit	Lecontite 3
Letovicit	Letovicite 3
Guanovulit	Guanovulite 4
Boussingaultit	Boussingaultite 4
Tschermigit	Tschermigite 4
Ammoniojarosit	Ammoniojarosite 4
Borate	Borates 4
Ammonioborit	Ammonioborite 4
Phosphate	Phosphates 4
Ammoniumphosphat	Ammonium Phosphate 4
Stercorit	Stercorite 4
Struvit	Struvite 5
Hannayit	Hannayite 5
Schertelit	Schertelite 5
Dittmarit	Dittmarite 6
Organische Verbindungen	Organic Compounds 6
Oxammit	Oxammite 6
Das freie Radikal	The Free Radical 6
Das Ammoniumion	The Ammonium Ion 7
Modell des Ions. Elektronenanzordnung	Ion Model. Electron Configuration 7
Trägheitsmoment	Moment of Inertia 8
Ionenradius	Ionic Radius 8
Ionenvolumen	Ionic Volume 8
Stellung in der Alkalireihe	Position in Alkali Series 8
Bildungsenergie	Energy of Formation 8
Hydratation	Hydration 8
Elektrochemisches Verhalten	Electrochemical Behavior 9
Maximale Nutzarbeit bei der Bildung des NH_4 -Ions	Free Energy of Formation of NH_4 Ion .. 9
Normalpotentiale	Standard Potentials 9
Einzelpotentiale. Ketten	Specific Potentials. Cells 9
Ionenbeweglichkeit	Ionic Mobility 10
In wäßriger Lösung	In Aqueous Solution 10
In nichtwäßriger Lösung	In Nonaqueous Solution 11
Abscheidungspotential	Separation Potential 12
Chemisches Verhalten des Ammoniaks und des Ammoniaks in wäßriger Lösung	Chemical Reactions of Ammonium Ion and of Ammonia in Aqueous Solution .. 12
Nachweis des Ammoniumions und des Ammoniaks	Detection of Ammonium Ion and of Ammonia 21

	Seite/Page
Nachweis von gasförmigem Ammoniak	Detection of Gaseous Ammonia
Nachweis von Ammoniak in Lösung	Detection of Ammonia in Solution
Nachweis des Ammoniumions durch Fällungsreaktionen	Detection of Ammonium Ion Using Precipitation Reactions
Bestimmung des Ammoniumions und des Ammoniaks	Determination of Ammonium Ion of Ammonia
Isolierung des Ammoniaks	Isolation of Ammonia
Gewichtsanalytische Methoden	Gravimetric Methods
Maßanalytische Methoden	Volumetric Methods
Acidimetrische und alkalimetrische Bestimmung	Acidimetric and Alkalimetric Determination
Jodometrische Bestimmung	Iodometric Determination
Bestimmung mit Hypohalogenit	Determination Using Hypohalogenites
Argentometrische Bestimmung	Argentometric Determination
Potentiometrische und kondukto- metrische Methoden	Potentiometric and Conductimetric Methods
Colorimetrische Methoden	Colorimetric Methods
Nephelometrische Methoden	Nephelometric Methods
Weitere Methoden	Other Methods
Bestimmung in Luft und Gasen	Determination in Air and Gases
Verbindungen des Ammoniums	Ammonium Compounds
Ammonium und Wasserstoff	Ammonium and Hydrogen
Ammoniumhydrid	Ammonium Hydride
Ammonium und Sauerstoff	Ammonium and Oxygen
Ammoniumoxyd	Ammonium Oxide
Ammoniumhydroxyd	Ammonium Hydroxide
Das System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System
Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen	Equilibria between Solid and Liquid Phases
Hydrate	Hydrates
$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3\text{-}\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3\text{-}\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
Gleichgewichte zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase	Equilibria Between Liquid and Gas Phases
Teildrucke von Ammoniak	Ammonia Partial Pressure
Zahlenwerte	Numerical Data
Formelmäßige Beziehungen	Empirical Formulae
Gesamtdampfdrucke. Wasserdampf- teildrucke. Zusammensetzung des Dampfes	Total Vapor Pressures. Water Vapor Partial Pressures. Vapor Composition
Gesamtdampfdrucke	Total Vapor Pressures
Wasserdampfdrucke. Zusammen- setzung des Dampfes	Water Vapor Partial Pressures. Vapor Composition
Kritische Kurve	Critical Curve
Gültigkeit des Gesetzes von Henry-Dalton	Validity of the Henry-Dalton Law
Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen und der Dampfphase	Equilibria Between Solid and Liquid Phases and the Vapor Phase
Löslichkeit von Ammoniak	Solubility of Ammonia
Aufnahme von Ammoniak durch Wasser Verflüchtigung von Ammoniak aus der Lösung	Absorption of Ammonia by Water ... Vaporization of Ammonia from Solution
Löslichkeit in Wasser	Solubility in Water

	Seite/Page
Löslichkeitsbeeinflussung	Factors Influencing Solubility
Durch Salze	Salts
Durch Alkalihydroxyde	Alkali Hydroxides
Durch Nichtelektrolyte	Nonelectrolytes
Wäßrige Lösung von Ammoniak	Aqueous Solution of Ammonia
Wärmetönungen	Thermal Data
Lösungswärme von gasförmigem Ammoniak	Heat of Solution of Gaseous Ammonia .
Lösungswärme von flüssigem Ammoniak ..	Heat of Solution of Liquid Ammonia .
Lösungswärme von festem Ammoniak	Heat of Solution of Solid Ammonia ..
Freie Lösungsenergie	Free Energy of Solution
Verdünnungswärme	Heat of Dilution
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties
Dichte	Density
Volumenänderung beim Lösen und	Volume Change on Solution and
Verdünnen	Dilution
Thermische Ausdehnung	Thermal Expansion
Kompressibilität	Compressibility
Oberflächenspannung	Surface Tension
Innere Reibung	Viscosity
Diffusion	Diffusion
Sorpton	Sorption
Dampfdruck	Vapor Pressure
Verhalten beim Durchleiten von Luft	Behavior on Passage of Air
Siedepunkt	Boiling Point
Molare Gefrierpunktserniedrigung	Molar Freezing Point Depression
Verdampfungswärme	Heat of Vaporization
Spezifische Wärme	Specific Heat
Wärmeinhalt. Entropie	Heat Content. Entropy
Wärmeleitfähigkeit	Thermal Conductivity
Lichtbrechung	Optical Refraction
Magnetische Drehung der	Magnetic Rotation of Polarization
Polarisationsebene	Plane
Absorptionsspektrum	Absorption Spectrum
Ramanspektrum	Raman Spectrum
Magnetische Suszeptibilität	Magnetic Susceptibility
Dielektrizitätskonstante	Dielectric Constant
Lichtelektrischer Effekt	Photoelectric Effect
Elektrochemisches Verhalten	Electrochemical Behavior
Phasengrenzpotential	Phase Boundary Potential
Elektrische Leitfähigkeit	Electric Conductivity
Überföhrungszahl	Transference Number
Zersetzungsspannung	Decomposition Potential
Elektrolyse und elektrolytische	Electrolysis and Electrolytic
Ammoniakoxydation	Oxidation of Ammonia
Allgemeines und Theorie der elektro-	General Discussion and Theory of
lytischen Ammoniakoxydation	Electrolytic Oxidation of Ammonia
Rein wäßrige Ammoniaklösungen	Pure Aqueous Ammonia Solutions .
Natriumchloridhaltige	Ammonia Solutions Containing
Ammoniaklösungen	Sodium Chloride
Alkalihydroxydhaltige	Ammonia Solutions Containing
Ammoniaklösungen	Alkali Hydroxide
Ammoniumsalzhaltige	Ammonia Solutions Containing
Ammoniaklösungen	Ammonium Salts
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions
Dissoziation. Basizität der wäßrigen	Dissociation. Basicity of Aqueous
Ammoniaklösung	Ammonia Solution

Hydratation des Ammoniaks.	Hydration of Ammonia. NH_4OH	
Stärke der Base NH_4OH	Base Strength	75
Aktivitätskoeffizient	Activity Coefficient	76
Neutralisation	Neutralization	77
Verhalten gegen andere Stoffe	Reactions with Other Substances	78
Das System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$	The $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ System	79
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$	79
$2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2(?)$, $3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2(?)$	$2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2(?)$, $3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2(?)$	79
Ammonium und Stickstoff	Ammonium and Nitrogen	80
Ammoniumamid (?)	Ammonium Amide	80
Ammoniumazid	Ammonium Azide	80
Festes Salz	Solid Salt	80
Bildung und Darstellung	Formation and Preparation	80
Bildungswärme	Heat of Formation	81
Eigenschaften	Properties	81
Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium Azide ..	82
	Nonaqueous Solution of Ammonium	
	Azide	83
Nichtwäßrige Lösung	Inorganic Solvents	83
Anorganische Lösungsmittel	Organic Solvents	83
Organische Lösungsmittel	The $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NH}_3$ System	83
Das System $\text{NH}_4\text{N}_3\text{-NH}_3$	Ammonium Ammine Azides	84
Ammoniumaminazide	$\text{NH}_4\text{N}_3\cdot 2\text{NH}_3$	84
$\text{NH}_4\text{N}_3\cdot 2\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{N}_3\cdot 5\text{NH}_3$	84
$\text{NH}_4\text{N}_3\cdot 5\text{NH}_3$	Ammonium Hyponitrites	84
Ammoniumhyponitrite	$(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2(?)$	84
$(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2(?)$	$\text{NH}_4\text{HN}_2\text{O}_2$	84
$\text{NH}_4\text{HN}_2\text{O}_2$	Ammonium Nitrite	85
Ammoniumnitrit	Solid Salt	85
Festes Salz	Formation	85
Bildung	Preparation	86
Darstellung	Heat of Formation	88
Bildungswärme	Physical Properties	88
Physikalische Eigenschaften	Chemical Reactions	88
Chemisches Verhalten	Solubility	89
Löslichkeit	Aqueous Solution of Ammonium Nitrite .	89
Wäßrige Lösung	Properties	89
Eigenschaften	Thermal Decomposition of Ammonium	90
	Nitrite Solutions	
Thermische Zersetzung	Photochemical Decomposition of	
	Ammonium Nitrite Solutions	92
Photochemische Zersetzung	Chemical Reactions	93
Chemische Reaktionen	Ammonium Nitrate	93
Ammoniumnitrat	Solid Salt	93
Festes Salz	Formation and Preparation	93
Bildung und Darstellung	Heat of Formation	95
Bildungswärme	Ammonium Nitrate Modifications	95
Modifikationen	Physical Properties	102
Physikalische Eigenschaften	Chemical Reactions	107
Chemisches Verhalten	Solubility	113
Löslichkeit	Aqueous Solution of Ammonium Nitrate .	115
Wäßrige Lösung	Heat of Solution	115
Lösungswärme	Heat of Dilution	116
Verdünnungswärme	Physical Properties	117
Physikalische Eigenschaften	Mechanical and Thermal Properties .	117
Mechanisch-thermische Eigenschaften ..	Optical Properties	124
Optische Eigenschaften		

	Seite/Page
Elektrochemisches Verhalten	126
Chemisches Verhalten	128
Nichtwäßrige Lösung	
Ammoniak	131
Salpetersäure	134
Natriumthiosulfat	134
Cyanwasserstoff	134
Methylalkohol	134
Äthylalkohol	135
Andere Alkohole	136
Aceton	136
Äther	136
Formamid	136
Essigsäure	137
Weitere Lösungsmittel	137
Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$	137
Ammoniumamminnitrate (?)	139
Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	140
Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$	141
Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	141
Das System $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$	143
Ammoniumhydronitrate	144
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	144
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$	144
Ammonium und Fluor	145
Ammoniumfluorid	145
Festes Salz	145
Bildung und Darstellung	145
Bildungswärme	145
Physikalische Eigenschaften	145
Chemisches Verhalten	146
Wäßrige Lösung	146
Nichtwäßrige Lösung	148
Das System $\text{NH}_3\text{-HF}$	148
Ammoniumhydrofluoride	148
$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	148
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ (?)	149
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	149
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ und $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$	149
Ammonium und Chlor	150
Ammoniumchlorid	150
Festes Salz	150
Bildung und Darstellung	150
Bildungswärme	151
Physikalische Eigenschaften	151
Polymorphie	151
Krystallographische Eigenschaften	152
Mechanisch-thermische Eigenschaften	155
Optische Eigenschaften	158
Magnetische und elektrische Eigenschaften	160
Chemisches Verhalten	160
Electrochemical Behavior	126
Chemical Reactions	128
Nonaqueous Solution of Ammonium	
Nitrate	131
Ammonia	131
Nitric Acid	134
Sodium Thiosulfate	134
Hydrogen Cyanide	134
Methyl Alcohol	134
Ethyl Alcohol	135
Other Alcohols	136
Acetone	136
Ether	136
Formamide	136
Acetic Acid	137
Other Solvents	137
The $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$ System	137
Ammonium Ammine Nitrates (?)	139
The $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System	140
The $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3$ System	141
The $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System	141
The $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System	143
Ammonium Hydrogen Nitrates	144
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$	144
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$	144
Ammonium and Fluorine	145
Ammonium Fluoride	145
Solid Salt	145
Formation and Preparation	145
Heat of Formation	145
Physical Properties	145
Chemical Reactions	146
Aqueous Solution of Ammonium Fluoride	146
Nonaqueous Solution of Ammonium Fluoride	148
The $\text{NH}_3\text{-HF}$ System	148
Ammonium Hydrogen Fluorides	148
$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$	148
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF}$ (?)	149
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{HF} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	149
$\text{NH}_4\text{F} \cdot 3\text{HF}$ and $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5\text{HF}$	149
Ammonium and Chlorine	150
Ammonium Chloride	150
Solid Salt	150
Formation and Preparation	150
Heat of Formation	151
Physical Properties	151
Polymorphism	151
Crystallographic Properties	152
Mechanical and Thermal Properties	155
Optical Properties	158
Magnetic and Electric Properties	160
Chemical Reactions	160

	Seite/Page
Löslichkeit	Solubility
Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium Chloride
Lösungswärme	Heat of Solution
Verdünnungswärme	Heat of Dilution
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties
Mechanisch-thermische Eigenschaften ..	Mechanical and Thermal Properties .
Optische Eigenschaften	Optical Properties
Elektrochemisches Verhalten	Electrochemical Behavior
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions
Nichtwäßrige Lösung	Nonaqueous Solution of Ammonium
Ammoniak	Chloride
Chlor	Ammonia
Chlorwasserstoffsäure	Chlorine
Schwefelwasserstoff	Hydrochloric Acid
Schwefeldioxyd	Hydrogen Sulfide
Cyanwasserstoff	Sulfur Dioxide
Selenoxychlorid	Hydrogen Cyanide
Antimontrichlorid	Selenyl Chloride
Quecksilberchlorid	Antimony Trichloride
Methylalkohol	Mercuric Chloride
Äthylalkohol	Methyl Alcohol
Propylalkohol	Ethyl Alcohol
Butylalkohol	Propyl Alcohol
Glycerin	Butyl Alcohol
Aceton	Glycerol
Ameisensäure	Acetone
Äthylacetat	Formic Acid
Äthylamin	Ethyl Acetate
Äthylurethan	Ethylamine
Anilin	Ethyl Carbamate
Benzonitril	Aniline
Pyridin, Phenol	Benzonitrile
Ammoniumchlorid als Nebel und Rauch ...	Pyridine, Phenol
Das System $\text{NH}_3\text{-HCl}$	Ammonium Chloride Fog and Smoke ...
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$	The $\text{NH}_3\text{-HCl}$ System
Ammoniumammchloride	The $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$ System
$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{NH}_3$ (?)	Ammonium Ammine Chlorides
$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 6\text{NH}_3$ (?)
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-HCl-H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System
Das System $\text{NH}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{Cl-HCl-H}_2\text{O}$ System
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3$	The $\text{NH}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ System
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$	The $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3$ System
Das System $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$ System
Ammoniumhypochlorit (?)	The $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System
Ammoniumchlorit	Ammonium Hypochlorite (?)
Ammoniumchlorat	Ammonium Chlorite
Festes Salz	Ammonium Chlorate
Wäßrige Lösung	Solid Salt
Ammoniumperchlorat	Aqueous Solution of Ammonium Chlorate
Festes Salz	Ammonium Perchlorate
Bildung und Darstellung	Solid Salt
Physikalische Eigenschaften	Formation and Preparation
Chemisches Verhalten	Physical Properties
Löslichkeit	Chemical Reactions
	Solubility

Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium	
	Perchlorate	201
Nichtwäßrige Lösung	Nonaqueous Solution of Ammonium	
	Perchlorate	202
Das System $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_3$	The $\text{NH}_4\text{ClO}_4\text{-NH}_3$ System	203
$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ und $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{ClO}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ and $\text{NH}_4\text{ClO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$...	203
Ammonium und Brom	Ammonium and Bromine	203
Ammoniumbromid	Ammonium Bromide	203
Festes Salz	Solid Salt	203
Bildung und Darstellung	Formation and Preparation	203
Bildungswärme	Heat of Formation	204
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties	204
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions	210
Löslichkeit	Solubility	210
Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium Bromide	210
Lösungswärme	Heat of Solution	210
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties	210
Elektrochemisches Verhalten	Electrochemical Behavior	213
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions	214
	Nonaqueous Solution of Ammonium	
	Bromide	215
Nichtwäßrige Lösung	Ammonia	215
Ammoniak	Hydrobromic Acid	215
Bromwasserstoffsäure	Sulfur Dioxide	216
Schwefeldioxyd	Antimony Trichloride	216
Antimontrichlorid	Methyl Alcohol	216
Methylalkohol	Ethyl Alcohol	216
Äthylalkohol	Propyl Alcohol. Butyl Alcohol	217
Propylalkohol. Butylalkohol	Glycerol	217
Glycerin	Acetone	217
Aceton	Ethyl Ether	217
Äthyläther	Formic Acid	217
Ameisensäure	Formamide	217
Formamid	Ethyl Acetate	217
Äthylacetat	Aniline	218
Anilin	Acetonitrile. Benzonitrile	218
Acetonitril. Benzonitril	Phenol	218
Phenol	The $\text{NH}_4\text{Br-NH}_3$ System	218
Das System $\text{NH}_4\text{Br-NH}_3$	Ammonium Ammine Bromides	220
Ammoniumamminbromide	$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 6\text{NH}_3$ (?)	220
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 6\text{NH}_3$ (?)	$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$	220
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$	220
$\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$	The $\text{NH}_4\text{Br-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System	220
Das System $\text{NH}_4\text{Br-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ System	220
Das System $\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4\text{Br-NH}_4\text{Cl}$ Mixed Crystals	220
Mischkristalle von NH_4Br und NH_4Cl	Ammonium Polybromides	221
Ammoniumpolybromide	Ammonium Tribromide	221
NH_4Br_3	Ammonium Pentabromide	221
NH_4Br_5 (?)	Ammonium Dichloride Bromide ...	221
Ammoniumdichlorbromid	Ammonium Hypobromite	222
Ammoniumhypobromit (?)	Ammonium Bromate	222
Ammoniumbromat	Ammonium and Iodine	222
Ammonium und Jod	Ammonium Iodide	222
Ammoniumjodid	Solid Salt	222
Festes Salz	Formation and Preparation	222
Bildung und Darstellung		

	Seite/Page
Bildungswärme	Heat of Formation
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions
Löslichkeit	Solubility
Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium Iodide
Lösungswärme	Heat of Solution
Physikalische Eigenschaften	Physical Properties
Elektrochemisches Verhalten	Electrochemical Behavior
Chemisches Verhalten	Chemical Reactions
Nichtwäßrige Lösung	Nonaqueous Solution of Ammonium Iodide
Ammoniak	Ammonia
Schwefeldioxyd	Sulfur Dioxide
Methylalkohol	Methyl Alcohol
Äthylalkohol	Ethyl Alcohol
Propylalkohol	Propyl Alcohol
Isoamylalkohol	Isoamyl Alcohol
Glycerin	Glycerol
Aceton	Acetone
Äthyläther	Ethyl Ether
Formamid	Formamide
Äthylacetat	Ethyl Acetate
Äthylurethan	Ethyl Carbamate
Anilin	Aniline
Benzylamin	Benzylamine
Benzonitril	Benzonitrile
Furfurol	Furfural
Pyridin	Pyridine
Das System $\text{NH}_4\text{J}-\text{NH}_3$	The $\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_3$ System
Ammoniumamminjodide	Ammonium Ammine Iodides
$\text{NH}_4\text{J} \cdot 4\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{I} \cdot 4\text{NH}_3$
$\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{NH}_3$	$\text{NH}_4\text{I} \cdot 3\text{NH}_3$
Das System $\text{NH}_4\text{J}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ System
Das System $\text{NH}_4\text{J}-\text{SO}_2$	The $\text{NH}_4\text{I}-\text{SO}_2$ System
$\text{NH}_4\text{J} \cdot 3\text{SO}_2$	$\text{NH}_4\text{I} \cdot 3\text{SO}_2$
Mischkristalle von NH_4J und NH_4Cl	$\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_4\text{Cl}$ Mixed Crystals
Mischkristalle von NH_4J und NH_4Br	$\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_4\text{Br}$ Mixed Crystals
Ammoniumpolyjodide	Ammonium Polyiodides
NH_4J_3	Ammonium Triiodide
Ammoniumdichlorjodid	Ammonium Dichloride Iodide
Ammoniumtetrachlorjodid	Ammonium Tetrachloride Iodide
Ammoniummonofluortrichlorjodid	Ammonium Monofluoride Trichloride Iodide
Ammoniumdibromjodid	Ammonium Dibromide Iodide
Ammoniumchlorbromjodid	Ammonium Chloride Bromide Iodide
Ammoniumhypoiodit	Ammonium Hypoiodite
Ammoniumjodat	Ammonium Iodate
Festes Salz	Solid Salt
Wäßrige Lösung	Aqueous Solution of Ammonium Iodate
Das System $\text{NH}_4\text{JO}_3-\text{HJO}_3-\text{H}_2\text{O}$	The $\text{NH}_4\text{IO}_3-\text{HIO}_3-\text{H}_2\text{O}$ System
Ammoniumhydrojodate	Ammonium Hydrogen Iodates
$\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot \text{HJO}_3$ (?)	$\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ (?)
$\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$	$\text{NH}_4\text{IO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$
Ammoniumperjodate	Ammonium Periodates
Ammoniummetaperjodat	Ammonium Metaperiodate
$(\text{NH}_4)_3\text{H}_7(\text{JO}_6) \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_3\text{H}_7(\text{IO}_6)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$

Ammonium.

Vorkommen.

Occurrence

Allgemeine Literatur:

- C. HINTZE, *Handbuch der Mineralogie*, herausgegeben von G. LINCK, W. de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig 1915, Bd. I, 2. Abt., S. 2250, 2503, 2563; 1930, Bd. I, 3. Abt., 1. Hälfte, S. 2748, 2. Hälfte, S. 3657, 4261; 1933, Bd. I, 4. Abt., 2. Hälfte, S. 758, 1196, 1344.
- C. DOELTER, H. LEITMEIER, *Handbuch der Mineralchemie, Th. Steinkopff, Dresden-Leipzig* 1912, Bd. I, S. 209; 1918, Bd. III, 1. Tl., S. 309; 1929, Bd. IV, 2. Tl., S. 11; 1931, Bd. IV, 3. Tl., S. 1, 358, 793.

Allgemeines. Über außerirdisches Vorkommen von Ammonium (Ammoniak) vgl. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 2. — Nach H. v. KLÜBER (*Das Vorkommen der chemischen Elemente im Kosmos, Leipzig* 1931, S. 9) kommen NH_4 -Salze in Meteoriten vor. General

Über das irdische Vorkommen des NH_3 und der Ammoniumsalze im allgemeinen vgl. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, insbesondere die Ausführungen über das Vork. in der Lithosphäre und Chalkosphäre, S. 25. Im folgenden ist ausschließlich das Vork. in Form kristallisierter Mineralien behandelt.

Es gibt nur sehr wenige Ammoniumminerale; sie treten entweder, wie die Halogenide und Borate, als Exhalations- und Sublimationsprodd. in Vulkangebieten oder, wie die Phosphate, als Zersetzungsprodd. organ. Subst. (Guano) auf. Andere Ammoniumminerale, z. B. die Sulfate, gehören beiden Arten des Vork. an. Den vulkan. Bildgg. stehen diejenigen aus brennenden Bergen und Halden genetisch sehr nahe.

In den deutschen Kalisalzlagern findet sich NH_4Cl im Carnallit und in den Carnallit-schnüren des Salztones. Vgl. beispielsweise W. DIEHL (*Ch. Ztg.* **13** [1889] 64), TH. NEIMKE (*Ch. Ztg.* **15** [1891] 915), STOLLE (*Z. anorg. Ch.* **4** [1891] 625), W. BILTZ, E. MARCUS (*Z. anorg. Ch.* **62** [1909] 183). Auf Grund eingehender Unterss. schließen W. BILTZ, E. MARCUS (l. c.) auf die Existenz eines Ammoniumcarnallits. Über das Vork. von NH_4Cl im Steinsalz vgl. A. VOGEL (*J. pr. Ch.* **2** [1834] 290).

Wirtschaftliche Bedeutung kommt nur den NH_4 -Mineralien im Guano insoweit zu, als sie zusammen mit den anderen Guanomineralien als Düngemittel abgebaut werden.

Mineralien.

Halogenide.

Salmiak NH_4Cl .

Fundort. Als Sublimationsprod. auf Klüften und Spalten von Vulkanen und deren Laven, z. B. am Vesuv, R. V. MATTEUCI (*C. Min.* **1901** 47), J. STOKLASA (*C. Min.* **1907** 161; *Ber.* **39** [1906] 3530), am Ätna, O. SILVESTRI (*Gazz.* **5** [1875] 307; *N. Jb. Min.* **1870** 258), F. STELLA STARABBA (*N. Jb. Min.* A **1927** I 316), am Hekla auf Island, R. BUNSEN (*N. Jb. Min.* **1852** 502), auf den Kanarischen Inseln, A. BRUN (*Arch. phys. nat.* [4] **25** [1908] 165), auf Hawai am Kilauea, E. S. DANA (*A System of Mineralogy*, 6. Aufl., New York-London, S. 157). Angeblich in großen Mengen im Gebiet von Buchara (Zentralasien), M. H. KLAPROTH (*Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper, Posen-Berlin* 1802, Bd. 3, S. 92), vgl. auch HINTZE, Bd. I, 2. Abt., S. 2270. In den Aschen von tätigen und erloschenen Vulkanen, z. B. am Ätna, A. LACROIX (*C. r.* **147** [1908] 163) und im Weinfelder Maar in der Eifel, A. BRUN (*Arch. phys. nat.* [4] **22** [1906] 436). — Ferner im Guano der Chincha-Inseln und der chilenischen Provinz Tarapacá, A. RAIMONDI (*Minerales del Perú, Lima* 1878, S. 22). — Auf Kohlenbränden, z. B. Duttweiler bei St. Ingbert, G. BISCHOF (*Lehrbuch*

Gmelin, *Handbuch*.

Minerals

Halogenides

Ammonium

Chloride

der chemischen und physikalischen Geologie, 2. Aufl., Bonn 1866, Bd. 3, S. 170) und Grube Hänichen bei Burgk, V. GOLDSCHMIDT, R. SCHRÖDER (*Z. Kryst.* **45** [1908] 220).

Eigenschaften. Krystallform kubisch pentagonikositetraedrisch, V. GOLDSCHMIDT, R. SCHRÖDER (l. c. S. 221), bisweilen nadelig ausgebildet, A. SCACCHI (*Rendic. Accad. Napoli* **9** [1850] 106), A. RAIMONDI (l. c.). Die Krystalle täuschen mitunter auch andere Symmetrieverhältnisse vor, F. STELLA STARABBA (l. c.), F. SLAVÍK (*Z. Kryst.* **46** [1909] 613). Über Krystallgitter des Salmiak s. unter NH₄Cl „Krystallstruktur“ S. 154. Glasglänzend, teils durchsichtig farblos, teils weiß. Durch geringe Beimengungen von Fe gelblich, M. H. KLAPROTH (l. c. S. 93), A. LACROIX (l. c.), von Cu grünlich gefärbt, J. STOKLASA (*Ber.* **39** [1906] 3533). Spaltbarkeit undeutlich, muscheliger Bruch, M. H. KLAPROTH (l. c. S. 93). Brechungszahl für Na-Licht $n = 1.6381$ bei gelben Krystallen, $n = 1.6387$ bei farblosen Krystallen. Dichte 1.529 bis 1.531, F. STELLA STARABBA (l. c.). — Härte über 1.

Ammonium**Iodide.****Ammonium****Bromide**

Ammoniumjodid NH₄I und **Ammoniumbromid** NH₄Br sind keine selbständigen Mineralien. Sie bilden nur isomorphe Beimengungen im Salmiak. Finden sich auf Kohlenbränden von Commentry (Frankreich), BUSSY (*J. Pharm.* **25** [1839] 718), von Perrecy-les-Forges, MAYENÇON (*C. r.* **86** [1878] 491) und bei St. Étienne, A. DAMOUR (*Bl. Soc. Min.* **7** [1884] 347).

Kremersite

Kremersit 2(NH₄,K)Cl·FeCl₃·H₂O (Eisenchloridsalmiak).

Fundort. Im Krater des Vesuv zusammen mit Eisenchlorid, P. KREMERS (*Pogg. Ann.* **84** [1851] 79), in Bomben des Vesuv, A. SCACCHI (*Z. geol. Ges.* **24** [1872] 505), zusammen mit Erythrosiderit 2KCl·FeCl₃·H₂O in Fumarolen des Ätna und des Vesuv, A. LACROIX (*C. r.* **147** [1908] 162; *Bl. Soc. Min.* **30** [1907] 253).

Analyse.

NH ₄	K	Na	Cl	Fe	H ₂ O
6.17	12.07	0.16	55.15	16.89	9.56

Rubinrote Krystalle vom Vesuv. Die Zus. führt zu der Formel 2(NH₄,K,Na)Cl·FeCl₃·2H₂O. Der tatsächliche H₂O-Gehalt ist wahrscheinlich niedriger als der hier angegebene, durch Differenzbest. ermittelte Wert, P. KREMERS (l. c.). Vgl. auch die Angaben von P. GROTH (*Tabellarische Übersicht der Mineralien, Braunschweig* 1889, S. 47), A. LACROIX (l. c.).

Eigenschaften. Krystallsystem rhombisch, A. LACROIX (*C. r.* **147** [1908] 162), Habitus kubisch-oktaedrisch, P. KREMERS (l. c.), A. LACROIX (l. c.). Achsenverhältnis unbekannt. — Farbe rubinrot, P. KREMERS (l. c.), orangerot, A. LACROIX (l. c.). — Stark doppelbrechend, A. LACROIX (l. c.). — An Luft zerfließlich, P. KREMERS (l. c.).

Cryptohalite

Kryptohalit, Ammoniumsiliciumfluorid (NH₄)₂SiF₆.

Fundort. Auf den Laven des Vesuv zusammen mit Salmiak, F. ZAMBONINI (*Mineralogia Vesuviana, Neapel* 1910, S. 54); in Britisch-Beludschistan zusammen mit Schwefel im Hangenden eines Kohlenflözes, W. A. K. CHRISTIE (*Records geol. Surv. India* **59** [1927] 233).

Analyse.

NH ₄	SiF ₆	F	SO ₄	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
20.43	78.87	0.07	0.06	0.10	0.05	0.30

W. A. K. CHRISTIE (l. c. S. 234).

Eigenschaften. Krystallsystem kubisch, F. ZAMBONINI (l. c.). — Durchscheinende, glasglänzende Kryställchen und weiße, undurchsichtige, warzenförmige Aggregate, außerdem vereinzelt durchsichtige, optisch einachsige Blättchen. Brechungszahlen für Na-Licht $n_{\omega} = 1.406$, $n_{\epsilon} = 1.391$. Brechungszahl der isotropen Modifikation $n = 1.369$, W. A. K. CHRISTIE (l. c.). — Vollkommene oktaedr. Spaltbarkeit, F. ZAMBONINI (l. c.). — Dichte 2.004 bei 25°, Härte etwa 2.5. Lösl. in Wasser, verflüchtigt sich beim Erhitzen und greift dabei Glas an. Aus der wss. Lsg. der anisotropen Modifikation krystallisieren neben kub. Krystallen auch einige anisotrope Krystalle aus, W. A. K. CHRISTIE (l. c.); vgl. auch die Unterss. von B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38** [1904] 147) an synthet. Material.

Carbonates**Teschemacherite****Carbonate.**

Teschemacherit NH₄HCO₃.

Fundort. Im Guano an der Westküste von Afrika, E. F. TESCHEMACHER (*Phil. Mag.* [3] **28** [1846] 547) und von Patagonien, G. L. ULEX (*Lieb. Ann.* **66** [1848] 44), sowie auf den Chinchainseln an der peruanischen Küste, T. L. PHIPSON (*J. chem. Soc.* **1** [1863] 74), A. RAIMONDI (*Minerales*

del Perú, Lima 1878, S. 20). Teschemacherit bildet sich aus dem Guano, G. L. ULEX (l. c.), T. L. PHIPSON (l. c.).

Analyse.	NH ₃	CO ₂	H ₂ O
	21.00	55.50	23.50

E. F. TESCHEMACHER (l. c.).

Eigenschaften. Achsenverhältnis unbekannt. Die von E. F. TESCHEMACHER (l. c.) und von G. L. ULEX (l. c.) in der Prismenzone gemessenen Winkel entsprechen den am künstlichen NH₄HCO₃ gefundenen Winkeln. — Farbe weiß bis gelblich, durchscheinend, G. L. ULEX (l. c.), T. L. PHIPSON (l. c.); dunkel gefärbt durch organ. Beimengungen, A. RAIMONDI (l. c.). — Härte 1.5. Dichte 1.45. Spaltbarkeit nach 2 Richtungen bedingt Abspaltung rhomb. Säulen, G. L. ULEX (l. c.). — Stark ammoniakal. Geruch. In H₂O lösl., verflüchtigt sich in der Hitze, an trockner Luft beständig, in feuchter Luft hygroskopisch, G. L. ULEX (l. c.), vgl. auch T. L. PHIPSON (l. c.).

Sulfate.

Mascagnin (NH₄)₂SO₄.

Fundort. In den Borsäurelagunen von Toscana zusammen mit Boussingaultit, s. S. 4, und Sassolin B(OH)₃, O. POPP (*Lieb. Ann. Suppl.* 8 [1872] 1), mit Halotrichit (SO₄)₄Al₂Fe · 24 H₂O, Auri-pigment As₂S₃ und Salmiak an der Solfatare bei Pozzuoli, A. SCACCHI (*Rendic. Accad. Napoli* 9 [1850] 84). Ferner in den Fumarolen des Vesuv, A. LACROIX (*Bl. Soc. Min.* 30 [1907] 264) und des Stromboli, H. ABICH (*Z. geol. Ges.* 9 [1857] 404). Gelegentlich im Guano von Guañape beobachtet, A. RAIMONDI (*Minerales del Perú, Lima* 1878, S. 25). Über das Vork. auf Kohlenbränden vgl. S. J. SHAND (*Min. Mag.* 15 [1908/1910] 264).

Analyse nicht vorhanden.

Eigenschaften. Kommt vor in körnigen Aggregaten, A. SCACCHI (l. c.), schlecht ausgebildeten Prismen, A. RAIMONDI (l. c.) sowie als mehliges Beschlag und in Form von Krusten nadeliger Krystalle, S. J. SHAND (l. c.). — Unterss. am künstlichen (NH₄)₂SO₄ sprechen für rhomb. Symmetrie. Farblos, gelblichgrau bis zitronengelb, halbdurchsichtig bis undurchsichtig. Härte 2 bis 2.5, HINTZE, *Bd.* 1, 3. *Abt.*, 2. *Hälfte*, S. 3659.

Taylorit (K, NH₄)₂SO₄.

Fundort. Im Guano der Chincha-Inseln, H. ROSE (*Pogg. Ann.* 117 [1862] 627), W. J. TAYLOR (*Pr. Acad. natur. Sci. Philadelphia* 1859 309), sowie gesteinsbildend im Guano von Chanavaya (Provinz Tarapacá), A. RAIMONDI (*Apéndice al Catálogo razonado de los Minerales del Perú, Lima* 1880, S. 26).

Analyse.	(NH ₄) ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Organ. Rückstand
	5.23	45.81	48.35	Spur

W. J. TAYLOR (l. c.).

Eigenschaften. Findet sich in Knollen nadelförmiger Krystalle, ZÖLLNER (*Anz. Wien. Akad.* 11 [1874] 153), krystallinisch, H. ROSE (l. c.) und dicht, A. RAIMONDI (l. c.). An Luft unbeständiger Seidenglanz. Farbe weiß, auch schwach bräunlich, H. ROSE (l. c.), gelblich und undurchsichtig, W. J. TAYLOR (l. c.), A. RAIMONDI (l. c.). Muscheliger Bruch, große Bruchfestigkeit, A. RAIMONDI (l. c.). Härte etwa 2, W. J. TAYLOR (l. c.). Beständig an Luft, lösl. in H₂O, A. RAIMONDI (l. c.). Liefert vor dem Lötrohr unter vorübergehender Schwarzfärbung (Verkohlen der beigemengten organ. Subst.) einen weißen, schwer schmelzenden, in Wasser lösl. Rückstand, W. J. TAYLOR (l. c.).

Lecontit (Na, NH₄, K)₂SO₄ · 2 H₂O.

Findet sich in der Höhle von Las Piedras bei Comayagua (Honduras). Analyse:

(NH ₄) ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Organ. Rückstand	Anorgan. Rückstand	H ₂ O
12.94	2.67	17.56	44.97	2.30	0.11	19.45

Lecontit bildet teils größere, weniger gut entwickelte, teils kleine, gut ausgebildete, durchsichtige, farblose, an Luft beständige Krystalle. Härte 2 bis 2.5. Lösl. in H₂O, W. J. TAYLOR (*Am. J. Sci.* [2] 26 [1858] 273). — Krystallsystem rhombisch, optisch zweiachsig negativ. Brechungszahl n_z = 1.440, n_β = 1.452, n_γ = 1.453, E. S. LARSEN, H. BERMAN (*U. S. geol. Surv. Bl.* Nr. 848 [1934] 148).

Letovicit (NH₄)₃H(SO₄)₂.

Bis jetzt nur bei Letovice (Mähren) als Anflug auf kretazeischen, schiefrigen Kohlen und Kohlenletten gefunden. Beim Verbrennen der pyrit- und markasithaltigen Kohle bildet sich zunächst Mascagnin,

Sulfates

Mascagnite

Taylorite

Lecontite

Letovicite

der durch die Einw. von H₂SO₄ bei hoher Temp. in Letovicit übergeht. Letovicit bildet nach (001) tafelige, 1 mm große, farblose, bisweilen trübe Krystalle, die teils unregelmäßig verwachsen, teils in körnigen Aggregaten zusammen mit α-Schwefel auftreten. Bruch uneben, Spaltbarkeit nach (001) gering. Optisch negativ. Geringe Doppelbrechung. Brechungszahl n_α = 1.501, n_γ = 1.526. Dichte 1.81. In H₂O lösl., verflüchtigt sich beim Glühen, bis auf einen geringen dunklen, durch Beimengungen verursachten Rückstand, J. SEKANINA (*Z. Kryst.* 83 [1932] 117).

Guanovulite

Guanovulit 3(K, NH₄)₃H(SO₄)₂·4 H₂O.

Findet sich im Guano von Peru, F. WIBEL (*Ber.* 7 [1874] 392) und der Insel Réunion, A. LACROIX (*Bl. Soc. Min.* 35 [1912] 114). Zus. nach A. LACROIX (l. c.):

(NH ₄) ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O
28.1	45.7	25.0

Farblos bis gelblichweiß, seidenglänzend. Dichte 2.33 bis 2.65 bei 15°. Lösl. in H₂O. Bis 100° beständig, bei weiterem Erhitzen auf 145° 10.91% Gewichtsverlust (etwas NH₄Cl, vorwiegend H₂O und NH₃), bei 190° Schwärzung durch Zers. organ. Subst., Gesamtglühverlust 36.10%, F. WIBEL (l. c.). — Geringe Spaltbarkeit. Optisch zweiachsig positiv, A. LACROIX (l. c.).

Boussingaultite

Boussingaultit, Cerbolit (NH₄)₂Mg(SO₄)₂·6 H₂O.

Fundort. Außer in den Borsäurelagunen von Toscana, E. BECHI (*C. r.* 58 [1864] 583), O. POPP (*Lieb. Ann. Suppl.* 8 [1872] 1) findet sich das Mineral in Kalifornien bei Santa Paula, E. S. LARSEN, E. V. SHANNON (*Am. Mineralogist* 5 [1920] 127) und in Sonoma Co., E. GOLDSMITH (*Pr. Acad. natur. Sci. Philadelphia* 1876 264).

Analyse.

(NH ₄) ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	H ₂ O	Cl, CO ₂
10.86	11.54	0.04	0.08	0.22	0.60	43.49	31.48	Spur

E. S. LARSEN, E. V. SHANNON (l. c.).

Eigenschaften. Krystallsystem monoklin. Findet sich in faserigen und krustenförmigen Massen, E. S. LARSEN, E. V. SHANNON (l. c.), nach E. GOLDSMITH (l. c.) auch körnig. — Farbe weiß, in der faserigen Form etwas durchscheinend und schwach seidenglänzend. Brechungszahl n_α = 1.470, n_β = 1.472, n_γ = 1.479. Härte 2. Sehr leicht schmelzbar. An Luft beständig. Bis auf einen geringen Rückstand in H₂O lösl. Geschmack scharf, salzig, E. S. LARSEN, E. V. SHANNON (l. c.). — Dichte 1.666. Gibt beim Erhitzen Wasser ab und bildet gleichzeitig ein weißes Sublimat von (NH₄)₂SO₄. Färbt sich vor dem Lötrohr mit Kobaltsalzlg. rötlich (Mg-Rk.), E. GOLDSMITH (l. c.).

Tschermigit

Tschermigit, Ammoniumalaun (NH₄)₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·24 H₂O s. „Aluminium“ Syst.-Nr. 35, Tl. A, S. 31.

Ammoniojarosite

Ammoniojarosit (NH₄)₂O·3 Fe₂O₃·4 SO₃·6 H₂O.

Findet sich im südlichen Utah in lignit. Material. Analyse:

(NH ₄) ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PbO	SO ₃	H ₂ O	Unlös.
4.23	1.56	0.22	0.13	0.05	0.02	49.30	Spur	Spur	34.49	9.86	0.78

Bildet kleine unregelmäßige Stücke und flache Nadeln mit Einschlüssen von Lignit und Tschermigit. Unter dem Mikroskop durchsichtige Körner, zum Teil mit hexagonalen Umrissen. Wahrscheinlich optisch einachsig negativ. Brechungszahl n_w = 1.800, n_ε = 1.750. Auf frischem Bruch hellocker-gelb, Glanz stumpf und wachsartig, E. V. SHANNON (*Am. Mineralogist* 12 [1927] 424).

Borates**Borate.****Ammonio-borite**

Vgl. „Bor“ Syst.-Nr. 13, S. 4. Über **Ammonioborit** (NH₄)₂O·5 B₂O₃·5 H₂O s. W. T. SCHALLER (*Am. Mineralogist* 18 [1933] 480).

Phosphates**Phosphate.****Ammonium Phosphate**

Das Vork. des **Ammoniumphosphates** (Phosphammit) in der Natur ist nicht sicher gestellt. Vgl. E. F. TESCHEMACHER (*Phil. Mag.* [3] 28 [1846] 547), A. RAIMONDI (*Minerales del Perú, Lima* 1878, S. 21).

Stercorite

Stercorit NH₄HNaPO₄·4 H₂O.

Fundort. Bildet sich im Guano der Insel Icheboë an der Westküste Afrikas, J. HERAPATH (*Quart. J. chem. Soc.* 2 [1850] 70), und der Guañape-Inseln an der Küste von Peru, A. RAIMONDI (*Minerales del Perú, Lima* 1878, S. 21).

Analyse.	(NH ₄) ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
	8.48	14.50	34.54	42.48

Subst. von Peru, A. RAIMONDI (l. c.).

Eigenschaften. Achsenverhältnis unbekannt. Krystalle von prismat. Habitus, J. HERAPATH (l. c.), A. RAIMONDI (l. c.). Teils gelblich bis braungefärbt, teils sehr reine, vollkommen durchsichtige, leicht zerbrechliche Krystalle von der Dichte 1.615, J. HERAPATH (l. c.). An Luft beständig, leicht lösl. in kaltem und warmem Wasser. Beim Kochen mit Sodalsg. Abgabe von NH₃-Dämpfen, J. HERAPATH (l. c.). — Bei starkem Erhitzen entweicht das gesamte Wasser unter Bildg. einer Schmelze, die bei raschem Abkühlen zu einem durchsichtigen Glas erstarrt. Dieses Glas ist identisch mit den in der Lötrohrprobierkunde durch Anwendung des künstlichen Natriumammoniumorthophosphates gewonnenen Phosphorsalzperlen.

Struvit NH₄MgPO₄·6H₂O.

Struvite

Fundort. Hamburg, über einer Sandschicht in Moorerde, G. L. ULEX (*Lieb. Ann.* 58 [1846] 99). Am Limfjord (Dänemark) im Cardiumschlamm, O. B. BÖGGILD (*Medd. Dansk geol. Foren.* 13 [1907] 25; *Z. Kryst.* 46 [1909] 608), im Guano an der Saldanha Bay (Westküste von Afrika), E. F. TESCHEMACHER (*Phil. Mag.* [3] 28 [1846] 548), im Guano der Skipton-Höhlen bei Ballarat (Australien), R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 55 [1887] 215, 85 [1902] 181) zusammen mit Hannayit. Daneben durch Umwandlung von Struvit entstandene weiße Knollen von der Zus. Mg₃(PO₄)₂·xH₂O.

Analyse.	(NH ₄) ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	H ₂ O
	10.58	16.38	28.82	44.09

Subst. von Australien, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 85 [1902] 181).

Physikalische Eigenschaften. Krystallsystem rhombisch, P. NIGGLI (*Tabellen zur allgemeinen und speziellen Mineralogie*, Berlin 1927, S. 131). Habitus sehr wechselnd, linsenförmig, O. B. BÖGGILD (l. c.), sargförmig mit Übergang zu prismat. und tafeliger Ausbildung, G. L. ULEX (*N. Jb. Min.* 1851 51), P. NIGGLI (l. c.). — Spaltbarkeit nach (001) vollkommen, nach (010) gut. Achsenverhältnis a:b:c = 0.5685:1:0.9113, E. KALKOWSKY (*Z. Kryst.* 11 [1886] 1). — Glasglänzend, schwach gelblich bis bernsteingelb, G. L. ULEX (*Lieb. Ann.* 58 [1846] 99; *N. Jb. Min.* 1851 51). — Dichte 1.65, E. F. TESCHEMACHER (l. c.), 1.714 bis 1.716, O. B. BÖGGILD (l. c.). — Härte 2, E. F. TESCHEMACHER (l. c.).

Chemisches Verhalten. In H₂O fast unlösl., lösl. in schwachen Säuren. Reine Krystalle nach G. L. ULEX (*N. Jb. Min.* 1851 51) an Luft beständig. Gibt bei längerem Lagern an Luft H₂O ab, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 55 [1887] 215); bei Erhitzen starke Wasserabgabe, G. L. ULEX (*Lieb. Ann.* 58 [1846] 100). Vor dem Lötrohr intensiv grüne Boraxperle, nach Befeuchten mit Kobaltsalzsg. und nochmaligem Erhitzen blaßrote Färbung, G. L. ULEX (*N. Jb. Min.* 1851 51).

Hannayit (NH₄)₂Mg₃H₄(PO₄)₄·8H₂O.

Hannayite

Fundort. Im Guano der Skipton-Höhlen bei Ballarat (Australien) zusammen mit Struvit, aus dem der Hannayit wahrscheinlich entsteht, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 55 [1887] 215).

Analyse.	(NH ₄) ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	H ₂ O
	8.10	18.76	44.63	28.51

R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 85 [1902] 181).

Eigenschaften. Lichtgelbe, trikline Krystalle mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0.6990:1:0.9743, α = 122° 31', β = 126° 46', γ = 54° 10' 30". Dichte 1.893, G. VOM RATH (*Z. Kryst.* 4 [1880] 426). — Optisch zweiachsig negativ. Brechungszahl n_α = 1.555, n_β = 1.572, n_γ = 1.575, E. S. LARSEN (*U. S. geol. Surv. Bl.* Nr. 679 [1921] 83, 250). Nach (001) vollkommen, nach (110), (11̄0), (130) weniger gut spaltbar, G. VOM RATH (l. c.). Bis 100° wird kein H₂O abgegeben, bei 110° bis 115° Abgabe von 2/3 des Hydratwassers. Dabei werden die klaren Krystalle undurchsichtig. Der nach längerem Erhitzen verbleibende Rückstand löst sich in HNO₃ vollkommen, in HCl infolge des Gehaltes an Pyro- und Metaphosphaten des Mg nur teilweise, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 55 [1887] 215).

Schertelit (NH₄)₂MgH₂(PO₄)₂·4H₂O.

Schertelite

Tritt zusammen mit Struvit und Hannayit auf, vgl. oben. Analyse:

(NH ₄) ₂ O	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O
16.15	12.17	0.20	0.05	43.88	27.55

Kleine, flache Krystalle, die beim Erhitzen erst von 120° an H₂O abgeben, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 85 [1902] 182).

Dittmarite

Dittmarit NH₄Mg₅H(PO₄)₅·8H₂O.

Wird zusammen mit Struvit und Hannayit gefunden, vgl. S. 5. Analyse:

(NH ₄) ₂ O	MgO	FeO	MnO	P ₂ O ₅	H ₂ O
3.94	25.67	0.38	0.08	46.51	23.42

Kleine rhomb., durchsichtige Krystalle. Beständig an Luft. Starker H₂O-Verlust bei Erhitzen auf 100° bis 105°, R. W. E. MACIVOR (*Chem. N.* 85 [1902] 181).

*Organic
Compounds
Oxammitite*

Organische Verbindungen.

Oxammit (NH₄)₂C₂O₄·H₂O.

Fundort. Auf den Guañape-Inseln (Peru), selten rein, fast stets mit organ. Beimengungen, A. RAIMONDI (*Minerales del Perú, Lima* 1878, S. 23, 26), J. A. TANNER JR. (*Chem. N.* 32 [1875] 162).

Analyse.

NH ₄	C ₂ O ₄	H ₂ O	Organ. Subst.	Harnsäure	SO ₃
17.82	24.80	26.95	19.03	0.5	2.6
CO ₂	Lösl. P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O + Na ₂ O	Unlösl. Ca-Phosphate	
1.3	0.1	1.2	0.08	4.90	

Unreine, pulverförmige Subst., A. RAIMONDI (l. c. S. 26). — J. A. TANNER JR. (l. c.) faßt den Oxammit als ein Dihydrat auf, E. S. LARSEN (*U. S. geol. Surv. Bl. Nr.* 679 [1921] 117) auf Grund der Übereinstimmung seiner opt. Daten mit denen des künstlichen Salzes (s. auch unter „Ammoniumoxalate“) als Monohydrat. Vgl. E. S. LARSEN, H. BERMAN (*U. S. geol. Surv. Bl. Nr.* 848 [1934] 158).

Eigenschaften. Krystallsystem rhombisch. Bildet kleine, blättrige, gelblichweiße, seiden-glänzende, vollkommen durchsichtige Krystalle; tritt auch pulverförmig auf, A. RAIMONDI (l. c. S. 24, 26). — Optisch zweiachsig negativ. Brechungszahl $n_{\alpha} = 1.440$, $n_{\beta} = 1.547$, $n_{\gamma} = 1.543$. Geringe Härte. Dichte 1.46 bis 1.50, E. S. LARSEN (l. c.), E. S. LARSEN, H. BERMAN (l. c.).

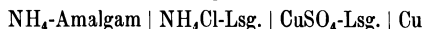
*The Free
Radical*

Das freie Radikal.

Das freie Radikal NH₄ (und auch seine organ. Substitutionsderivate) konnte bisher nicht isoliert werden. Die ältesten Darstellungsverss. gehen zurück auf J. J. BERZELIUS, M. M. PONTIN (*Gilb. Ann.* 36 [1810] 262), H. DAVY (*Gilb. Ann.* 37 [1811] 438; *Phil. Trans.* 1810 55), J. J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* 37 [1811] 438). Weitere, ebenfalls vergebliche Verss.: Bei der Elektrolyse von in fl. NH₃ gelöstem NH₄J bei -95°, zum Teil unter H₂-Drucken bis 60 Atm., tritt keine Blaufärbung des fl. NH₃ in der Nähe der Kathode durch etwa gebildetes NH₄ ein; falls also NH₄ überhaupt existiert, kann es nur unterhalb dieser Temp. beständig sein, O. RUFF (*Ber.* 34 [1901] 2604). Auch bei Einw. von in fl. NH₃ gelöstem Ca oder Li auf NH₄Cl bei -80°, H. MOISSAN (*C. r.* 133 [1901] 715), oder von Natriumamalgam auf in fl. NH₃ gelöstes NH₄Cl und NH₄J bei -35° bis -39°, H. MOISSAN (l. c. S. 805), oder einer 1 1/2%igen Lsg. von K auf eine 1%ige Lsg. von NH₄Cl in fl. NH₃ bei -70°, H. H. SCHLUBACH, F. BALLAUF (*Ber.* 54 [1921] 2829), kann NH₄ nicht isoliert werden, da sich dieses in NH₃ und H₂ zersetzt, H. MOISSAN (l. c.), H. H. SCHLUBACH, F. BALLAUF (l. c.). — Während bei der Elektrolyse von in fl. NH₃ gelöstem NH₄Cl bei -34° das kathodisch abgeschiedene NH₄ sofort in NH₃ und H₂ zerfällt, beobachtet man bei der Elektrolyse von Tetramethylammoniumchlorid und -hydroxyd oder Tetraäthylammoniumchlorid in fl. NH₃ bei -34° sofort nach Stromschluß an der Platinkathode tiefblaue Schlieren, die als Lsg. von N(CH₃)₄ bzw. N(C₂H₅)₄ in fl. NH₃ anzusehen sind. Die blaue Farbe ist genau dieselbe, wie die Farbe einer Auflösung von Na in fl. NH₃; sie zeigt sich nur in unmittelbarer Nähe der Kathode, was auf die relative Unbeständigkeit dieser Radikale zurückzuführen ist, W. PALMAER (*Z. Elektroch.* 8 [1902] 730). Neuere Verss. über die Existenzfähigkeit von Substitutionsderivaten des NH₄ s. bei H. H. SCHLUBACH (*Ber.* 53 [1920] 1689), H. H. SCHLUBACH, F. BALLAUF (*Ber.* 54 [1921] 2811), H. H. SCHLUBACH, G. V. ZWEHL (*Ber.* 56 [1923] 1889), H. H. SCHLUBACH, H. MIEDEL (*Ber.* 56 [1923] 1892).

NH₄ existiert jedoch in Form eines Ammoniumamalgams, das zuerst (anscheinend bei Zimmertemp.) von T. J. SEEBECK (*Gehlen J.* 5 [1808] 482) und etwa gleichzeitig von J. J. BERZELIUS, M. M. PONTIN (*Gilb. Ann.* 36 [1810] 261) dargestellt wurde, welches jedoch, besonders bei höherer Temp., leicht in Hg sowie NH₃ und H₂ zerfällt. — Das Volumenverhältnis NH₃:H₂ ist hierbei

2:1, H. DAVY (*Phil. Trans.* 1808 353, 1810 55; *Gilb. Ann.* 33 [1809] 256), H. LANDOLT (*Lieb. Ann. Suppl.* 6 [1868] 350). — Nach H. DAVY (*Gilb. Ann.* 33 [1809] 245; *Phil. Trans.* 1808 353, 356, 362; *Ann. Chim.* 70 [1809] 225), der als erster die Bezeichnung „Ammonium“ gebrauchte, hat NH₄ metall. Eigenschaften analog den Alkalimetallen, da es mit Hg ein (bei 21° bis 27°) metallglänzendes Amalgam von butterartiger Konsistenz bildet, das bei 0° anscheinend kub. Struktur aufweist. — Die Existenz und die metall. Natur des NH₄ im Amalgam folgt weiterhin aus der Fähigkeit des Amalgams, Metalle aus ihren Salzlsgg. abzuscheiden; sie folgt ferner aus Bestst. der Zersetzungs- und Polarisationsspannungen von NH₄-Salzen in wss. Lsg. und aus Bestst. der E. K. von galvan. Ketten mit Ammoniumamalgamelektroden: Ein Vergleich der Polarisationsspannungen bei der Elektrolyse normaler NH₄Cl-Lsgg. oder Lsgg. von Salzen substituierter Ammoniumbasen einerseits mit Alkalichlorid-, andererseits mit HCl-Lsgg. unter Verwendung einer Hg-Kathode zeigen, daß das Radikal NH₄ sowie die Radikale der untersuchten Ammoniumbasen (Mono-, Di-, Tri-, Tetramethylammonium, Mono-, Diäthylammonium) als in Verbindung mit Hg wirklich bestehend zu betrachten sind, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* 5 [1890] 467, 477). Bestst. der E. K. der Kette



wobei das NH₄-Amalgam in der Zelle durch Elektrolyse von NH₄Cl zwischen Hg-Kathode und Pt-Anode dargestellt ist, bestätigen, daß das sogenannte Ammoniumamalgam im Augenblicke des Entstehens tatsächlich ein Amalgam des freien Radikals NH₄ ist, welches sich jedoch bei Zimmertemp. schnell zu Hg, NH₃ und H₂ zersetzt, H. C. POCKLINGTON (*Electrician* [2] 41 [1898] 457; *Z. Elektroch.* 5 [1898/1899] 139). Durch Erhöhung des Druckes wird die Zersetzung des Amalgams wesentlich verzögert, S. v. NÁRAY-SZABÓ, L. SZLATINAY (*Z. phys. Ch. A* 173 [1935] 89). Die kathod. Zersetzungsspannung von NH₄-Salzen in wss. Lsg. bei Anwendung einer Hg-Kathode liegt bei 1.24 V, in völliger Analogie zu den Alkalimetallen, A. COEHN (*Z. anorg. Ch.* 25 [1900] 432). NH₄-Amalgam, das bei Darst. bei etwa 0° völlig metall. Aussehen behält, bewirkt, in CuSO₄-Lsgg. von etwa 0° gegen ein Pt-Blech kurz geschlossen, auf diesem sofort eine deutliche Cu-Abscheidung. Daß diese Cu-Red. nicht von dem bei der Zers. entstehenden Wasserstoff herrührt, läßt sich dadurch zeigen, daß auch Cd und sogar das unedelste aus wss. Lsg. überhaupt noch abscheidbare Metall Zn aus ihren Sulfatlsgg. durch NH₄-Amalgam reduziert werden, was als Beweis für die metall. Natur des NH₄ anzusehen ist, A. COEHN (l. c. S. 433). — Ältere Vers., die Existenz und metall. Natur des NH₄ im NH₄-Amalgam durch dessen reduzierende Wrkg. auf wss. Lsgg. von Cu(NO₃)₂, AgNO₃ und FeCl₃ zu beweisen, die jedoch wegen zu hoher Versuchstemp. (Zimmertemp.) mißglückten, s. bei H. LANDOLT (*Lieb. Ann. Suppl.* 6 [1868] 346); vgl. auch M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* 8 [1891] 317). — Neuere Bestst. des Potentials von NH₄-Amalgam gegen NH₄-Salzlsgg. s. unter „Einzelpotentiale. Ketten“ S. 9. — Weitere Angaben über das NH₄-Amalgam s. in „Quecksilber“ Syst.-Nr. 34.

Aus Betrachtungen über die Elektronenanordnung von NH₄ schließt R. S. MULLIKEN (*J. chem. Phys.* 1 [1933] 499) auf ein Ionisationspotential von etwa 4.5 V.

Vers. der Einreihung des NH₄ in das periodische System auf Grund seiner „Ordnungszahl“ s. A. RIUS MIRÒ (*Helv. chim. Acta* 6 [1923] 186).

Vers. zur Berechnung der Bildungswärme und des Molvolumens des freien NH₄ sowie seiner Dichte im festen Zustand s. A. BALANDIN (*Z. phys. Ch.* 118 [1925] 114; *Z. Phys.* 26 [1924] 154).

Das Ammoniumion.

Modell des Ions. Elektronenanordnung. Vgl. hierzu auch „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 107, 108.

Modell. Unters. über opt. Aktivität und Isomeriebetrachtungen an quaternären Ammoniumsalzen ergeben, daß die vier organ. Radikale tetraedrisch um den N-Kern angeordnet sind, woraus man schließen kann, daß im NH₄⁺ die H-Kerne ebenfalls tetraedrisch verteilt sind, W. H. MILLS, E. H. WARREN (*J. chem. Soc.* 127 [1925] 2507); s. auch A. WERNER (*Z. ang. Ch.* 19 [1906] 1350), W. KOSSEL (*Ann. Phys.* [4] 49 [1916] 277). — Über die tetraedr. Anordnung der 4 Valenzen und ihre Gleichberechtigung s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 108 unten. — Dagegen erhalten A. E. VAN ARKEL, J. H. DE BOER (*Physica* 7 [1927] 363; *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, aus dem Holländischen übersetzt von L. KLEMM, W. KLEMM, Leipzig 1931, S. 117) durch elektrost. Betrachtungen als Modell für das NH₄⁺ eine tetragonale Pyramide oder eine trigonale Bipyramide; s. auch C. WILLGERODT (*J. pr. Ch.* [2] 37 [1888] 450, 41 [1890] 526). Auf pyramidale Gestalt des

*The Ammonium Ion
Ion Model.
Electron Configuration*

NH₄⁺ schließen weiterhin C. A. BISCHOFF (*Ber.* **23** [1890] 1970), I. R. RAO, C. S. RAO (*Z. Phys.* **88** [1934] 133), vgl. ferner H. O. JONES (*J. chem. Soc.* **87** [1905] 1734), H. O. JONES, J. G. M. DUNLOP (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1748).

Elektronenanordnung des NH₄⁺ s. R. S. MULLIKEN (*J. chem. Phys.* **1** [1933] 500). Elektronenanordnung in Ein-Elektronen-Wellenfunktionen s. R. S. MULLIKEN (*Phys. Rev.* [2] **40** [1932] 55).

Die Elektronenanordnung in NH₄⁺ entspricht im Sinne der Oktetttheorie von LEWIS: $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \ddot{\text{N}} : \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right]^+$,

G. N. LEWIS (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 778), H. G. GRIMM, H. WOLFF (*Atombau und Chemie* in: H. GEIGER, K. SCHEEL, *Handbuch der Physik*, 2. Aufl., Berlin 1933, Bd. 24, Tl. 2, S. 974); s. auch W. A. NOYES (*Chem. Rev.* **5** [1928] 553). Über die Struktur der Elektronenhülle des NH₄⁺ s. ferner P. VINASSA (*Atti Linc.* [6] **9** [1929] 828).

Moment of Inertia

Trägheitsmoment. Das Trägheitsmoment des NH₄⁺ ergibt sich aus den RAMAN-Frequenzen des festen NH₄Cl zu 2.0×10^{-40} g cm², F. T. HOLMES (*Phys. Rev.* [2] **41** [1932] 389).

Ionic Radius

Ionenradius. Aus dem Molvol. des NH₄-Permutits ergibt sich für den Ionenradius ein Wert von 2.14 Å, A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* **5** [1921] 329). — Aus röntgenograph. Daten für die Partikelabstände in NH₄-Salzen berechnet V. M. GOLDSCHMIDT (*Ber.* **60** [1927] 1271; *Trans. Faraday Soc.* **25** [1929] 282) den Ionenradius zu 1.43 Å. — W. L. BRAGG (*Phil. Mag.* [7] **2** [1926] 262) schließt auf einen dem Rb⁺ (1.50 Å) nahestehenden Ionenradius, da in Rb-Salzen Rb⁺ ohne wesentliche Änderung des Ionenabstandes gegen NH₄⁺ ausgetauscht werden kann. Auch W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 161) gibt wegen der weitgehenden Gleichheit der Gitterabstände von NH₄- und Rb-Salzen den Ionenradius von Rb⁺ (1.294 Å) für NH₄⁺ an.

Ionic Volume

Ionenvolumen. Aus dem Molvol. des NH₄-Permutits ergibt sich für das Vol. des Grammons ein Wert von 26.4 cm³, A. GÜNTHER-SCHULZE (*Z. Phys.* **5** [1921] 329). — Über das Ionenvol. des NH₄⁺ in Lsg. s. J. W. INGHAM (*J. chem. Soc.* **1929** 2067).

Position in Alkali Series

Stellung in der Alkalreihe. Vgl. auch unter „Ionenradius“. A. E. H. TUTTON (*J. chem. Soc.* **87** [1905] 1182; *Z. Kryst.* **41** [1906] 377) findet durch Vergleich der Mg- und Zn-Ammoniumdoppelsulfate und -selenate folgendes: Hinsichtlich derjenigen Eigenschaften, die sich auf die Struktureinheit der Krystalle beziehen (Molvol., topische Achsenverhältnisse, Molrefraktion) verhalten sich die NH₄-Salze fast genau wie die Rb-Salze. Hinsichtlich des Radikal(Atom)-Gew. und dementsprechend des spezif. Gew., der opt. Drehung, spezif. Refraktion und Dispersion steht NH₄⁺ an der Spitze der Reihe K⁺, Rb⁺, Cs⁺; hinsichtlich der Zwischenflächenwinkel, monosymmetr. Achsenwinkel, der drei Brechungsahlen für die drei opt. Achsen, der mittleren Brechungsahl für den ganzen Krystall, der Doppelbrechung und der Achsenverhältnisse des opt. Ellipsoides stehen die NH₄-Salze zwischen den Rb- und Cs-Salzen, und zwar meist näher den ersteren Salzen. Vgl. auch A. E. H. TUTTON (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1049; *Z. Kryst.* **38** [1904] 602), M. W. PORTER (*Z. Kryst.* **68** [1928] 541), V. K. LA MER, T. H. GRONWALL (*J. phys. Chem.* **31** [1927] 405).

Energy of Formation

Bildungsenergie. Die bei der Anlagerung von H⁺ an NH₃ freiwerdende Energie („Protonenaffinität“ des NH₃) berechnen mit Hilfe eines Kreisprozesses unter der Annahme der Gleichheit der Gitterenergien für NH₄Cl und RbCl zu 192 ± 25 kcal H. G. GRIMM, H. WOLFF (*Atombau und Chemie* in: H. GEIGER, K. SCHEEL, *Handbuch der Physik*, 2. Aufl., Berlin 1933, Bd. 24, Tl. 2, S. 974); nach gleichem Verf. zu 207 kcal (8.96 V) R. S. MULLIKEN (*J. chem. Phys.* **1** [1933] 500). Ebenfalls mittels Kreisprozesses aus den Gitterenergien der 4 Ammoniumhalogenide zu 202.7 bis 221.0 kcal J. SHERMAN (*Chem. Rev.* **11** [1932] 150), im Mittel zu 206.4 kcal W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 163). — 208 kcal finden aus Modellberechnungen A. E. VAN ARKEL, J. H. DE BOER (*Physica* **7** [1927] 365; *Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung*, aus dem Holländischen übersetzt von L. KLEMM, W. KLEMM, Leipzig 1931, S. 118).

Berechnung der Bildungsenergie des NH₄⁺ für die Bildg. aus N⁺ und 4 H s. R. S. MULLIKEN (l. c. S. 501). — Über die maximale Nutzarbeit der Bildg. des NH₄-Ions in wss. Lsg. s. S. 9.

Hydration

Hydratation. Aus der Unters. der Beeinflussung der Löslichkeit von N₂O und C₂H₂ in Wasser durch Ammoniumsalze ergeben sich folgende Mittelwerte für die Hydratation des NH₄-Ions in Mol H₂O je Grammion bei 25°:

Mol Salz/1000 g H ₂ O	1	2	4	5
Hydratation	1.2	1.0	0.7	0.7

Für den Hydratationsgrad ergibt sich die Reihenfolge: NH₄⁺ < K⁺ < Na⁺, W. MANCHOT, M. JAHR-

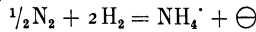
TORFER, H. ZEPTEP (*Z. anorg. Ch.* **141** [1924] 79). Dieselbe Reihenfolge stellen auch F. BOURION, E. ROUYER (*C. r.* **197** [1933] 54) fest. — Aus der Beeinflussung der Löslichkeit von Äthylacetat bzw. Anilin in Wasser durch NH₄-Salze berechnet sich die Anzahl der je Grammion gebundenen Mol H₂O für unendliche Verd. bei 25° zu 11 bzw. 3, S. GLASSTONE, D. W. DIMOND, E. C. JONES (*J. chem. Soc.* **1926** 2937), S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 639).

Mit Hilfe der STOKESSCHEN Formel unter der Annahme, daß das H-Ion unhydratisiert ist, berechnet H. REMY (*Z. phys. Ch.* **89** [1915] 483) aus der Ionenbeweglichkeit für unendliche Verd. die Hydratationszahl 17. — Aus einer Beziehung zwischen Molgew. und Ionenbeweglichkeit ergibt sich für 18° und unendliche Verd. die Hydratationszahl 10,7, wenn für H- und OH-Ionen als Hydratationszahlen 2 bzw. 3 eingesetzt werden, G. McP. SMITH (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 729). — Aus dem Verhältnis der H₂O-Überführung von Anionen und Kationen einer n-NH₄Cl-Lsg. in elektr. Felde läßt sich für NH₄⁺ die Hydratationszahl 4,4 ermitteln, H. REMY (in: A. EUCKEN, *Fortschritte der Chemie, Physik, physikalischen Chemie, Berlin* 1928, Bd. 19, Heft 2, S. 67). — Nach E. NEWBERY (*J. chem. Soc.* **111** [1917] 489) soll das NH₄-Ion in wss. Lsg. nicht hydratisiert sein. Auch K. JABŁCZYŃSKI, C. SEIDENGART (*Roczniki Chemji* [poln.] **9** [1929] 419, 421), K. JABŁCZYŃSKI, A. BAŁCZEWSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] **12** [1932] 882, 883) schließen aus kryoskop. Messungen an NH₄-Salzslgg., daß das NH₄-Ion nicht hydratisiert ist.

Elektrochemisches Verhalten.

Electro-chemical Behavior
Free Energy of Formation of NH₄ Ion

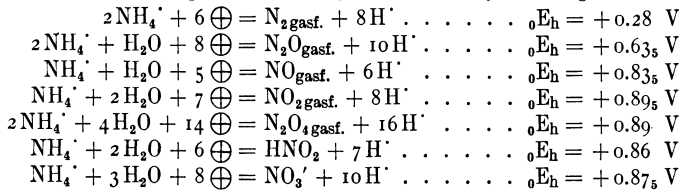
Maximale Nutzarbeit bei der Bildung des NH₄-Ions. Die maximale Nutzarbeit bei der Bildg. von NH₄⁺ in verd. wss. Lsg. nach



beträgt bei 25° + 18.930 kcal, angegeben in L. B. V, *Erg.-Bd.* 2, S. 1593, nach Berechnungen von G. N. LEWIS, M. RANDALL (*Thermodynamics, New York-London* 1923, S. 559, 607; *Thermodynamik*, aus dem Englischen übersetzt und mit Zusätzen und Anmerkungen versehen von O. REDLICH, *Wien* 1927, S. 519, 559).

Normalpotentiale. Normalpotentiale bei 25°, auf thermodynam. Wege berechnet:

Standard Potentials



H. PICK (*Z. Elektroch.* **26** [1920] 189, 191).

Über die Normalpotentiale der Vorgänge: NH₃ → N₂, NH₃ → NH₄⁺, NH₃ → NO, NH₃ → NO₂, NH₃ → N₂O, NH₃ → NO₂['], NH₃ → NO₃['] s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 478.

Specific Potentials. Cells

Einzelpotentiale. Ketten. Für das Potential E_h (bezogen auf die Normalwasserstoff-

elektrode) von elektrolytisch in NH₄Br-Lsg. hergestelltem Ammoniumamalgam ergeben sich im Mittel bei 0° und einer Stromdichte des elektrolysierenden Stromes von 0.1333 Amp./cm² in Abhängigkeit vom Druck (in Atm.) in n-NH₄Br-Lsg. folgende Werte:

Atm.	30	40	50	100
E _h	-1.8195	-1.8143	-1.8146 ± 0.0027	-1.8038 ± 0.0008 V
Atm.	150	200	300	400
E _h	-1.8018 ± 0.0017	-1.8006 ± 0.0027	-1.7999 ± 0.0041	-1.7977 ± 0.0025 V

Während der Messung des Elektrodenpotentials wird der elektrolysierende Strom kurz unterbrochen. Die Potentialmessungen bei gewöhnl. Druck ergeben wegen der Zersetzlichkeit des Amalgams keine reproduzierbaren Werte. Durch Steigerung des Druckes kann eine wesentliche Verzögerung des Zerfalls erreicht werden. Die Anwendung von NH₄NO₃, NH₄Cl oder (NH₄)₂SO₄ als Elektrolyt scheidet aus, da beim Arbeiten in der geschlossenen Apparatur die Entw. von Cl₂ oder O₂ störend wirkt. Der Abfall von E_h mit der Zeit nach Unterbrechung des Stromes ergibt sich aus folgender Tabelle:

Atm.	30	100	300	600
E _h vor Stromunterbrechung	-1.7575	-1.8017	-1.7954	-1.7870 V
E _h 40 Min. nach Stromunterbrechung	-0.441	-0.991	-1.021	-1.041 V

Die Abhängigkeit der E_h -Werte von der Konz. der NH_4Br -Lsg. zeigt qualitativ den Gang, wie er nach der Formel von NERNST zu erwarten ist; da jedoch weder die Ionenaktivitäten der Lsg. noch die NH_4 -Konz. der Hg-Oberfläche bekannt sind, ist eine quantitative Prüfung nicht möglich. E_h in Abhängigkeit von der NH_4Br -Konz.:

Äquival NH_4Br l.	0.5	1	2	3
E_h bei 200 Atm.	-1.8310	-1.8006	-1.7734	-1.7671 V
E_h bei 300 Atm.	-1.8304	-1.7999	-1.7734	-1.7661 V

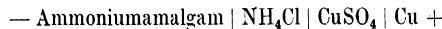
Ein Zusatz von 0.01 n-HBr zu n- oder 2 n- NH_4Br -Lsg. hat keinen großen Einfluß auf das Potential. Zwischen E_h und dem Logarithmus der Stromdichte D des elektrolysierenden Stromes besteht der lineare Zusammenhang:

$$E_h = a - b \log D$$

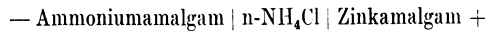
Neben der Entladung der NH_4 -Ionen zu NH_4 findet ein Zerfall des NH_4 in NH_3 und H_2 , Bildg. von NH_4OH sowie Diffusion von NH_4 in Hg statt. Konstante E_h -Werte werden dann erreicht, wenn die in der Zeiteinheit entladenen und zerfallenden NH_4 -Mengen einander gleich sind. Das Potential der Ammoniumamalgam-Elektrode wird bestimmt durch den NH_4 -Gehalt der Elektrodenoberfläche und durch die Ionenaktivität der NH_4Br -Lsg., S. v. NÁRAY-SZABÓ, L. SZLATINAY (*Z. phys. Ch.* A **173** [1935] 89).

Über das Potential von Ammoniumamalgam in 0.1 n- NH_4NO_3 gelöst in fl. NH_3 s. F. M. G. JOHNSON, N. T. M. WILSMORE (*Elektroch. Z.* **14** [1907/1908] 225, 227).

Über die E. K. der Kette



s. H. C. POCKLINGTON (*Electrician* [2] **41** [1898] 457; *Z. Elektroch.* **5** [1898/1899] 139). — Über die E. K. der Kette



s. M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* **5** [1890] 478).

*Ionic
Mobility.
In Aqueous
Solution*

Ionenbeweglichkeit. In wässriger Lösung. Ionenbeweglichkeit u_t (in rez. Ohm) bei verschiedenen Temp. t:

Ionenbeweglichkeit	Bestimmungsmeth.	Literatur
u_{0°	39.2	Aus der Überföhrungszahl von NH_4^+ in NH_4Cl und λ_∞ von NH_4Cl
	40.2	Berechnet mittels des von KOHLRAUSCH ermittelten Temperaturkoeff.
	40.2	Berechnet aus u_{18° mit Hilfe der zwischen u und t bestehenden Beziehung: $\log u = 1.374 \log (43.25 + t) - 0.647$
u_{18°	64	—
	64.2	Durch Extrapolation der Leitfähigkeit auf unendliche Verd.
	64.2	Aus λ_∞ von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	64.4	—
	64.5	—
	64.7	—
	63.7	—
u_{25°	74.5	Berechnet aus u_{18° mittels einer Beziehung zwischen u und t (s. oben unter u_{0°)
	74.4	—
	73.9	—
$u_{32.35^\circ}$	84.9	—
u_{50°	115	} Berechnet aus u_{18° mittels einer Beziehung zwischen u und t (s. oben unter u_{0°)
	159	
u_{75°	206	Korrigierter Wert von J. JOHNSTON, s. Literatur 2)
u_{100°	206	} Berechnet aus u_{18° mittels einer Beziehung zwischen u und t (s. oben unter u_{0°)
	207	
	197	Geschätzter Wert
u_{128°	264	} Berechnet aus u_{18° mittels einer Beziehung zwischen u und t (s. oben unter u_{0°)
u_{156°	319	

Literatur: 1) D. N. BHATTACHARYA, N. DHAR (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 417, 418).

— 2) J. JOHNSTON (*J. Am. Soc.* **31** [1909] 1015, 1016). — 3) F. KOHLRAUSCH (*Praktische Physik*, 17. Aufl., Leipzig-Berlin 1935, S. 918). — 4) F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **66** [1898] 795). — 5) W. PFANHAUSER (*Z. Elektroch.* **7** [1900/1901] 702). — 6) F. KOHLRAUSCH (*Ber. Berl. Akad.* **1902** 574, **1901** 1031). — 7) A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 479). — 8) T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1658). — 9) R. LORENZ, I. POSEN (*Z. anorg. Ch.* **96** [1916] 235), R. LORENZ (*Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit*, Leipzig 1922, S. 97). — 10) P. WALDEN, H. ULICH (*Z. phys. Ch.* **107** [1923] 224 Fußnote 1). — 11) H. ULICH (*Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen* in: A. EUCKEN, *Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie*, Berlin 1926, Bd. 18, Heft 10, S. 35).

Über die Berechnung der Ionenbeweglichkeit von NH₄⁺ aus den Atomvol. und Vergleich der so erhaltenen Werte mit dem auf experimentellem Wege erhaltenen Wert bei 25° von u = 73.9 s. R. LORENZ, I. POSEN (l. c.), R. LORENZ (l. c.).

Ältere, zum Teil in SIEMENS-Einheiten angegebene Werte s. F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **50** [1893] 406, 408), G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 228, 286), C. CATTANEO (*Atti Linc.* [5] **5** 11 [1896] 213).

Der Temperaturkoeff. der Ionenbeweglichkeit beträgt für 18° $\alpha = 0.022_2$ je Grad, F. KOHLRAUSCH (*Praktische Physik*, 17. Aufl., Leipzig-Berlin 1935, S. 918; *Ber. Berl. Akad.* **1902** 574, **1901** 1031; s. auch *Wied. Ann.* **66** [1898] 796). — Nach P. WALDEN, H. ULICH (*Z. phys. Ch.* **107** [1923] 226) berechnet sich nach der von J. JOHNSTON (l. c.) angegebenen Beziehung zwischen Ionenbeweglichkeit und Fluidität der Lsg. für 18° $\alpha = 0.0227$.

NH₄⁺ gehorcht in wss. Lsg. nicht dem STOKESSCHEN Gesetz, H. ULICH (l. c. S. 15).

In nichtwäßriger Lösung. In einer Lsg. von NH₄NO₃ in fl. Ammoniak bei —33.5° beträgt für den Spannungsabfall 1 V/cm die absol. Ionengeschwindigkeit 0.00133 cm/sec, bestimmt nach der Meth. der wandernden Grenzschicht, E. C. FRANKLIN, H. P. CADY (*J. Am. Soc.* **26** [1904] 520, 527, 529). Berechnet mit Hilfe von λ_∞ -Werten von NH₄NO₃ im Mittel zu 0.00134 cm/sec, mit Hilfe von λ_∞ -Werten von NH₄J im Mittel zu 0.00127, C. A. KRAUS, W. C. BRAY (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1364).

In Non-aqueous Solution

In geschmolzenem Antimon(III)-chlorid berechnet sich die Ionenbeweglichkeit von NH₄⁺ mit Hilfe der Ionenbeweglichkeit von Cl⁻ und λ_∞ von NH₄Cl bei 98.5° zu 16.5 (in rez. Ohm), Z. KLEMENSIEWICZ (*Z. phys. Ch.* **113** [1924] 31).

In Nitromethan berechnet sich die Ionenbeweglichkeit bei 25° mit Hilfe der WALDENSCHEN Regel zu 64 (in rez. Ohm), C. P. WRIGHT, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*J. chem. Soc.* **1931** 208).

In Methylalkohol bei 25° ± 0.005° berechnet sich für NH₄⁺ die Ionenbeweglichkeit u (in rez. Ohm) aus den λ_∞ -Werten folgender Salze und den Ionenbeweglichkeiten der betreffenden Anionen zu:

Salz	NH ₄ NO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ ClO ₄	NH ₄ CNS
u	57.8	58.9	58.0	57.8

A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. London A* **132** [1931] 439). — Mit Hilfe der WALDENSCHEN Regel berechnet sich die Ionenbeweglichkeit bei 25° zu 59, H. ULICH (*Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen* in: A. EUCKEN, *Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie*, Berlin 1926, Bd. 18, Heft 10, S. 34, 35). — Berechnet aus Überführungszahl und λ_∞ -Werten zu 59.8 bei 25°, J. E. FRAZER, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **109** [1925] 363). — Ältere Angabe: G. CARRARA (*Gazz.* **26** [1896] 179).

In Äthylalkohol berechnet sich für 25° mit Hilfe von Überführungszahl und λ_∞ -Werten u = 19.2, M. BARAK, H. HARTLEY (*Z. phys. Ch.* **A 165** [1933] 290, 291). — Mit Hilfe der WALDENSCHEN Regel berechnet sich die Ionenbeweglichkeit bei 25° zu u = 22, H. ULICH (l. c.), P. WALDEN, H. ULICH, F. LAUN (*Z. phys. Ch.* **114** [1925] 314). — Ionenbeweglichkeit bei 18°:

Vol.-% Alkohol	0	80	100
u	64.2	17.9	20

Der Wert in 80%igem Alkohol ist mit Hilfe von λ_∞ -Werten von NH₄Cl und der Ionenbeweglichkeit des Cl⁻ ermittelt. Die Beweglichkeit in absol. Alkohol ist aus Leitfähigkeitsmessungen von H. C. JONES, C. F. LINDSAY (*Am. chem. J.* **28** [1902] 349) berechnet, E. HÄGLUND (*Ark. Kem. Min.* **4** Nr. 11 [1911] 4, 5; *J. Chim. phys.* **10** [1912] 210).

Über die Ionenbeweglichkeit von NH₄⁺ in Glycerin s. C. CATTANEO (*Atti Linc.* [5] **5** 11 [1896] 213).

In Aceton berechnet sich die Ionenbeweglichkeit bei 25° mit Hilfe der WALDENSchen Regel zu $u = 77$, in Furfurol zu $u = 17.6$, H. ULICH (l. c.).

*Separation
Potential*

Abscheidungspotential. Das Abscheidungspotential von NH_4^+ in schwach saurer¹⁾ oder neutraler Lsg. ergibt sich bei Zimmertemp. zu -2.09 V (Potential der halben Stufe), bezogen auf die Normalkalomelektrode; der Wert ist nach der polarograph. Meth. mittels der Quecksilbertropfelektrode bestimmt, J. HEYROVSKÝ, D. ILKOVIČ (*Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie* 7 [1935] 212). Vgl. auch W. KEMULA (*Z. Elektroch.* 37 [1931] 784).

*Chemical
Reactions
of Ammonium Ion
and of
Ammonia
in Aqueous
Solution*

Chemisches Verhalten

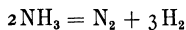
des Ammoniumions und des Ammoniaks in wäßriger Lösung.

Über die Hydratation des NH_4 -Ions s. S. 8, über diejenige des NH_3 , die Konstitution der wss. Lsg. des NH_3 sowie über seine Neutralisation in wss. Lsg. s. S. 75, 77. — Über die Hydratation und die Hydrolyse der einzelnen NH_4 -Salze s. das chem. Verh. der wss. Lsgg. der betreffenden Salze.

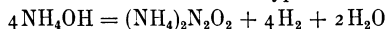
Von den Reaktionen des NH_3 in wss. Lsg. und des NH_4 -Ions werden in diesem Kapitel nur diejenigen behandelt, bei denen die NH_3 -Molekel oder das NH_4 -Ion selbst chemisch angegriffen und verändert werden, im wesentlichen also nur die Umsetzungen mit den verschiedenen Oxydationsmitteln. Im übrigen ist das chem. Verh. gegen Elemente und Verbb. entweder unter „Chemisches Verhalten“ der reagierenden Stoffe oder unter „Bildung“ der entstehenden Stoffe behandelt. Über das Verh. gegen technisch wichtige Metalle vgl. auch die Korrosion der betreffenden Metalle. Charakterist., zum Nachweis von NH_3 dienende Rkk. mit verschiedenen, namentlich organ. Stoffen sind unter „Nachweis des Ammoniumions und des Ammoniaks“ auf S. 21 zusammengestellt. — Über die Zers. der NH_4 -Salze durch verschiedene alkalisch reagierende Lsgg. unter Entwicklung von NH_3 s. „Bestimmung des Ammoniumions und des Ammoniaks“ S. 29.

With Light

Gegen **Licht**. Bei der Bestrahlung von NH_3 -Lsg. mit ultraviolettem Licht in Abwesenheit von Sauerstoff lassen sich nach etwa 100 Std. Belichtungszeit in der Gasphase N_2 und H_2 in einem nahezu stöchiometr., der Gleichung



entsprechenden Verhältnis (1:2.4 bis 3) nachweisen. Die Lsg. selbst zeigt gleich nach dem Belichten Reduktionsvermögen gegenüber KMnO_4 und negative Nitritrk. Nach kurzer Zeit wird dann die Rk. der Lsg. in geöffnetem Gefäß mit dem GRIESSschen Nitritreagens positiv, während das Reduktionsvermögen schwächer wird. Die Zugabe des sensibilisierend wirkenden ZnO während der Belichtung verstärkt das zu Anfang auftretende Reduktionsvermögen. Die Ergebnisse lassen sich unter der Annahme des intermediären Auftretens von Hyponitrit nach der Gleichung



deuten. Dafür spricht auch die Feststellung, daß unbelichtete NH_3 -Lsgg., denen eine geringe Menge $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zugesetzt wird, sich beim Stehen an der Luft ähnlich verhalten wie belichtete NH_3 -Lsgg., L. GION (*C. r.* 196 [1933] 344). — Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen stellt L. FARKAS (*Z. phys. Ch.* B 23 [1933] 98) fest, daß reinste 0.5 bis 12 n- NH_3 -Lsgg. durch das Licht einer Quecksilberbogenlampe auch bei stundenlangem Belichten nicht verändert werden. Weniger reine NH_3 -Lsgg. zeigen nach längerem Belichten eine Gelbfärbung, die offenbar durch Zersetzungsprodd. von organ. Verunreinigungen (Pyridin) hervorgerufen wird.

In Gegenwart von Oxydationsmitteln. NH_3 und verschiedene NH_4 -Salze werden in wss. Lsg. bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in Ggw. von Sauerstoff zu Nitrit oxydiert. In 50 cm³ einer 4%igen NH_3 -Lsg. läßt sich in Ggw. von 15 cm³ Sauerstoff oder Luft schon nach 3 bis 9 Std. (Temp. nicht über 35° bis 50°) leicht Nitrit, aber kein Nitrat nachweisen. Zum gleichen Ergebnis führt unter denselben Bedingungen die Bestrahlung der Lsgg. von NH_4 -Hydrocarbonat, -Sulfat und -Chlorid. In NH_4Cl - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. verläuft die Nitritbildg. langsamer. Eine NH_4NO_3 -Lsg. zersetzt sich bei Bestrahlung unter Nitritbildg. und Entw. von O_2 und N_2 . Eine konz., nahezu gesätt. NH_4NO_2 -Lsg. zersetzt sich unter N_2 -Entw. (vgl. auch S. 90, 92), aus welchem Grunde die NO_2 -Konz. in bestrahlten NH_3 - und NH_4 -Salzlsgg. einen bestimmten Wert nicht übersteigen kann, D. BERTHELOT, H. GAUDECHON (*C. r.* 152 [1911] 522). — Bei 40° entstehen bei Verwendung einer Quecksilberbogenlampe als Lichtquelle in 50 cm³ einer 4%igen NH_3 -Lsg. maximal 34 mg N_2O_3 /l. Die Oxydation von NH_3 läßt sich durch die Bildg. von O_3 im Gasraum erklären: In Abwesenheit

¹⁾ Im Original: „schwach alkalisch“. Diese Angabe ist laut Privatmitteilung von J. HEYROVSKÝ irrtümlich.

von Sauerstoff bildet sich kein Nitrit, wohl aber vermag belichteter Sauerstoff unbelichtetes NH₃ zu oxydieren; ferner wird die Oxydation wie auch die O₃-Bildg. durch die Erniedrigung der Temp. und durch Zugabe kleiner Mengen von ZnO und TiO₂ begünstigt, L. GION (*C. r.* **195** [1932] 421). — Neben O₃ im Gasraum bildet sich nach L. GION (*C. r.* **196** [1933] 345) unter der Einw. von ultravioletten Strahlen in der NH₃-Lsg. Hyponitrit, das durch Sauerstoff sofort weiter zu Nitrit oxydiert wird (vgl. auch oben). Die maximale Nitritkonz. ist durch die photochem. Zers. des Nitrits bei höheren Konz. begrenzt. — In einer NH₃-Lsg. läßt sich nach 6std. Bestrahlung mit trop. Sonnenlicht im Glasgefäß in Ggw. von Sauerstoff Nitrit nachweisen. In einer Lsg., die NH₃ und CO₂ enthält, können nach 5std. Bestrahlung mit trop. Sonnenlicht Spuren von Nitrat und Nitrit nachgewiesen werden, aber kein Harnstoff, N. R. DHAR, R. P. SANYAL (*J. phys. Chem.* **29** [1925] 929, 932). — NH₃-Lsg. wird in Ggw. von FeCl₃ bei Bestrahlung im Glasgefäß mit Sonnenlicht, das mit Hilfe eines Linsensystems kondensiert wird, zu Nitrat oxydiert, wobei Fe in den zweiwertigen Zustand übergeht. In Ggw. von ZnO und HgO statt FeCl₃ bildet sich Nitrat neben Nitrit. Hydroxylamin läßt sich in keinem Falle nachweisen, D. BURK (*J. phys. Chem.* **31** [1927] 1348). — In Ggw. von Luft und verschiedenen feinverteilten Metalloxyden werden NH₃ und NH₄-Salze in wss. Lsg. bei Bestrahlung mit Sonnenlicht in Glas- und Quarzgefäßen zu Nitrit oxydiert, G. GOPAL RAO, N. R. DHAR (*Bl. Acad. Sci. Allahabad* **1** [1931/1932] 69).

Gegen **Sauerstoff**. Alkal. Pyrogallolsg. führt NH₃ beim Schütteln mit Luft in HNO₂ über, *With Oxygen* E. BAUMANN laut F. HOPPE-SEYLER (*Ber.* **12** [1879] 1553). — Über das Verh. gegen O₂ im ultravioletten Licht sowie im Sonnenlicht s. oben.

In Gegenwart von Kupferionen. NH₃-Lsg. wird bei gewöhnl. Temp. durch O₂ oder Luft nicht oxydiert, wohl aber in Ggw. von metall. Cu. Wird fein verteiltes Kupfer in einer O₂- oder lufthaltigen Flasche mit konz. NH₃-Lsg. übergossen, so erwärmt es sich bald unter O₂-Aufnahme und in der Gasphase sowie in der tiefblauen Lsg. läßt sich NH₄NO₂ in erheblicher Menge nachweisen, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **70** [1857] 131; *Pogg. Ann.* **100** [1857] 294). — Die Unterss. von D. K. TUTTLE (*Lieb. Ann.* **101** [1857] 283), E. PELIGOT (*C. r.* **53** [1861] 209) und B. VAN DER MEULEN (*Maandblad Natuurwetensch.* **8** [1877/1878] 87, **9** [1878/1879] 108) zitiert nach W. P. JORISSEN (*Chem. Weekbl.* **9** [1912] 59) bestätigen die Angabe von C. F. SCHÖNBEIN (l. c.). Vgl. auch eine ältere gelegentliche Beobachtung der Nitritbildg. unter ähnlichen Bedingungen von MALAGUTI, SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9** [1843] 441 Fußnote). — Kupfer(I)-oxyd, Kupfer(II)-oxyd und CuCO₃ haben gleichfalls die Fähigkeit, Sauerstoff auf NH₃ zu übertragen, wobei Cu₂O und CuCO₃ in höherem Maße wirksam sind als CuO, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **82** [1861] 232). — In Ggw. von Soda oder Alkalilauge können nach K. A. HOFMANN, K. LESCHEWSKI, W. LEMME, H. GALOTTI, K. MAYEN, W. GUNDELACH (*Ber.* **60** [1927] 1200) schon Spuren von Kupfer eine so energische Oxydation der NH₃-Lsg. einleiten, daß die O₂-Aufnahme gasanalytisch verfolgt werden kann.

Die Oxydation von NH₃ in NaOH enthaltender wss. Lsg. bei Ggw. von Cu(OH)₂ kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:



Die Menge des entstehenden Nitrits wächst mit dem NH₃-Gehalt der Lsg. und ist dem O₂-Druck und der OH-Ionenkonz. angenähert proportional. Bei einem Alkaligehalt der Lsg. von etwa 10 Mol NaOH/l scheint ein Maximum der Nitritbildungsgeschwindigkeit zu liegen, denn oberhalb dieser Konz. nimmt die Nitritmenge wieder ab. Die Nitritmenge wächst ferner mit der Temp. und ist der Cu-Ionenkonz. nahezu proportional, E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (*Z. Elektroch.* **32** [1926] 110). — Der Einfluß der Temp. auf die Oxydationsgeschwindigkeit wurde bereits von S. KAPPEL (*Arch. Pharm.* **220** [1882] 568) festgestellt. Vgl. auch H. JOHN (*Dissert. Berlin T. H.* 1913, S. 28). — Die Beobachtung von O. LOEW (*J. pr. Ch.* [2] **18** [1878] 299), daß die Bildg. von Nitrit unterbleibt, wenn nicht Cu(OH)₂, sondern CuSO₄ in überschüssiger NH₃-Lsg. gelöst und mit Luft behandelt wird, führen E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (l. c. S. 112) auf die Bildg. von NH₄-Ionen beim Auflösen von CuSO₄ in NH₃-Lsg. und die d. mit zusammenhängende Verringerung der OH-Ionenkonz. zurück. Hiermit steht in Übereinstimmung, daß bei Zusatz von NH₄Cl oder (NH₄)₂SO₄ die Oxydation von NH₃ in Ggw. von CuO viel langsamer verläuft als bei Zusatz von K₂SO₄.

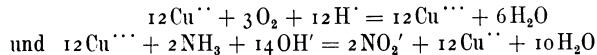
Cu₂O beschleunigt die Nitritbildg. durch O₂ viel stärker als Cu(OH)₂. Die Nitritbildungsgeschwindigkeit in einer Lsg., die eine nicht analytisch bestimmbare Cu^I-Menge enthält, ist z. B. 28mal so groß wie in einer Lsg., die 0.3 bis 0.4 g zweiwertiges Cu in 50 cm³ enthält. Cu^I geht hierbei in Cu^{II} über,

seine Wrkg. ist also nicht rein katalytisch. Das metall. Cu selbst beschleunigt den Oxydationsvorgang nur insofern, als es Cu^I und Cu^{II} liefert; eine spezif. Wrkg. kommt ihm nicht zu. Cu^{II} und metall. Cu gemeinsam beschleunigen die Oxydation viel stärker als Cu^{II} allein, weil Cu^{II} auf Cu unter Bildg. von Cu^I einwirkt, E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (l. c.).

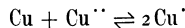
Zur Erklärung für die Wrkg. des Kupfers bei der Oxydation von NH₃ in wss. Lsg. durch O₂ verknüpfen M. BERTHELOT, L. PÉAN DE SAINT-GILLES (*C. r.* **56** [1863] 1171; *Ann. Chim. Phys.* [4] **1** [1864] 381) die Oxydation des NH₃ mit der des metall. Cu durch eine stöchiometr. Beziehung, wonach für je 1 Mol HNO₂ 6 Grammatome Cu oxydiert werden bezw. in Lösung gehen müssen. H. JOHN (*Dissert. Berlin T. H.* 1913, S. 28) konnte jedoch kein stöchiometr. Verhältnis zwischen dem oxydierten Kupfer und dem gebildeten Nitrit feststellen. — O. LOEW (*J. pr. Ch.* [2] **18** [1878] 299) und M. TRAUBE (*Gesammelte Abhandlungen, Berlin* 1899, S. 395) fassen die Wrkg. des Cu als eine katalyt. Wrkg. auf, bei der die Cu-Oxyde als O₂-Überträger fungieren. Der erste nimmt die intermediäre Entstehung eines höheren Cu-Oxyds (Cu₂O₃) an, das unter Rückbildg. von CuO Ammoniak zu Nitrit oxydiert; der zweite hält die intermediäre Bildg. von Cu₂O für wahrscheinlich, das durch O₂ wieder zu CuO oxydiert wird. — Nach E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (*Z. Elektroch.* **32** [1926] 117), die die Entstehung des dreiwertigen Cu in Form eines höheren Oxyds bei der elektrolyt. Oxydation von NH₃ zu Nitrit an Kupferanoden oder in Cu-Salz enthaltenden Lsgg. nachgewiesen haben (vgl. S. 70, 71), liegt es nahe, die durch Cu^{II}-Ionen katalysierte Rk.



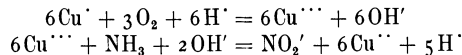
auf 2 Teilrkk.



zurückzuführen. Die außerordentlich stark beschleunigende Wrkg. von Cu^{II}-Ionen (vgl. S. 13 unten), die nach der Gleichung



aus metall. Cu gebildet werden können, läßt sich gleichfalls unter Annahme der intermediären Bildg. von Cu^{II}-Ionen durch 2 Gleichungen veranschaulichen:



Die Einfachheit der Rk. mit Cu^{II}-Ionen im Vergleich mit derjenigen mit Cu^I-Ionen macht die besondere Wirksamkeit der einwertigen Cu-Ionen erklärlich, E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (l. c.). — In Übereinstimmung hiermit schließt K. A. HOFMANN (*Ber. Berl. Akad.* **1928** 463) aus chem. und elektrochem. Unterss., daß das Kupfer befähigt ist, in alkal. Lsg. in Ggw. von Luft ein höheres Oxyd zu bilden, dem die Formel Cu₂O₃·xH₂O oder vielleicht CuO₂·xH₂O zuzuschreiben ist. — Nach O. BAUDISCH (*Bioch. Z.* **106** [1920] 138) wird bei der Oxydation von NH₃ durch Luftsauerstoff und Cu-Hydroxyd das Ammoniak bei der koordinativen Bindung an das zentrale Metallatom zunächst aktiviert, worauf die Oxydation mit dem gleichfalls aktivierten O₂ leicht erfolgen kann. — Die Oxydation von NH₃ in wss. Lsg. zu HNO₂ verläuft nach H. JOHN (*Dissert. Berlin T. H.* 1913, S. 14) über Hydroxylamin als Zwischenprod.

Entgegen der Angabe von S. KAPPEL (*Arch. Pharm.* **220** [1882] 568, 572), daß bei der Oxydation von NH₃ in Ggw. von Cu neben Nitrit auch Nitrat entsteht, stellen C. F. SCHÖNBEIN (*Pogg. Ann.* **100** [1857] 297) und E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (*Z. Elektroch.* **32** [1926] 110) fest, daß Nitrat in keinem Falle gebildet wird.

In Gegenwart anderer Metallionen. Außer Cu sollen nach S. KAPPEL (*Arch. Pharm.* **220** [1882] 572) auch metall. Zn und Fe in geringem Maße die Fähigkeit haben, die Oxydation von NH₃ in wss. Lsg. hervorzurufen. Dagegen finden W. R. HODGKINSON, N. E. BELLAIRS (*Chem. N.* **71** [1895] 73), daß die Metalle Zn, Ni, Pb, Mg, Al, Fe und Pd in Form einer Folie verwendet, wirkungslos sind. Nur bei Anwesenheit von metall. Co läßt sich in der Lsg. Nitrit nachweisen. — Poröses Ni vermag jedoch nach C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 213) die Nitritbildg. hervorzurufen. — Nach N. SMITH (*Pr. chem. Soc.* **22** [1906] 40) wird NH₃ an der Luft in Ggw. von Wasser und metall. Sn zu Nitrit und Nitrat oxydiert. Auch auf Rotglut erhitztes Pt vermag die Oxydation von stark verd. NH₃-Lsg. und NH₄-Salzlsgg. zu bewirken. Mit Zn konnten gelegentlich positive Resultate erzielt werden. In Ggw. von SnO₂ und MnO₂ kann Nitrit- und Nitratbildg. nachgewiesen werden. Fe₂O₃, PbO₂, Fe(OH)₂ und Mn(OH)₂ sind nur sehr wenig wirksam, N. SMITH (l. c.). — Von den verschiedenen Metallkatalysatoren sind nach K. A. HOFMANN, K. LESCHEWSKI, W. LEMME, H. GALOTTI,

K. MAYEN, W. GUNDELACH (*Ber.* **60** [1927] 1200), K. A. HOFMANN (*Ber. Berl. Akad.* **1928** 463) nur Ag-Pulver und Ag-Oxyd einigermaßen imstande, die Nitritbildg. hervorzurufen. Im Vergleich zu Cu ist die entstehende Nitritmenge nur sehr gering, weil Ag unter diesen Bedingungen mit O₂ kein höheres Oxyd bilden kann.

Gegen **Ozon**. Die Bildg. von NH₄NO₃ bei der Oxydation einer NH₃-Lsg. mit Ozon hat zuerst anscheinend C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **82** [1861] 231) beobachtet. — Beim Durchleiten eines mit O₃ beladenen O₂-Stromes durch eine sehr verd. NH₃-Lsg. bei gewöhnl. Temp. bilden sich als Oxydationsprodd. NH₄NO₃, NH₄NO₂ und H₂O₂; die beiden letzten Verbb. erscheinen nur als ziemlich langlebige Zwischenprodd. Bei Verwendung von konzentrierteren NH₃-Lsgg. entweichen die Oxydationsprodd. in Form dichter weißer Nebel, L. CARIUS (*Lieb. Ann.* **174** [1874] 51; *Ber.* **7** [1874] 1481). — Unter ähnlichen Versuchsbedingungen, auch unter Kühlung mit Eis und Variieren der Konz. der NH₃-Lsgg., konnte L. LOSVAY v. NAGY-LOSVA (*Ber.* **27** [1894] 3500) wechselnde Mengen von NH₄NO₃ und NH₄NO₂, aber kein H₂O₂ nachweisen. — Bei der Bestrahlung einer NH₃-Lsg. mit ultraviolettem Licht in Ggw. von O₂ oder Luft bildet sich nach L. GION (*C. r.* **195** [1932] 422) in der Gasphase O₃, das die Oxydation von NH₃ zu Nitrit bewirkt. Vgl. auch S. 12.

With Ozone

Die Umsetzung zwischen gasförmigem NH₃ und Ozon wird durch H₂O beschleunigt, s. das chem. Verh. des wasserfreien NH₃ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 480.

Gegen **Wasserstoffperoxyd**. In einer mit H₂O₂ versetzten NH₃-Lsg. bildet sich nach einiger Zeit NH₄NO₂, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **75** [1858] 99), WEITH, A. WEBER (*Ber.* **7** [1874] 1745). — Bei gewöhnl. Temp. verläuft die Rk. sehr langsam, in sd. Lsg. bei Zusatz einer kleinen Menge NaOH oder Na₂CO₃ tritt die Nitritbildg. schneller ein. Reines Platinblech, reines und mit H₂ beladenes Palladiumblech sowie Zinkstaub beschleunigen die NH₄NO₂-Bildg., F. HOPPE-SEYLER (*Ber.* **16** [1883] 1922).

With Hydrogen Peroxide

Gegen **Nitrit, Nitrat**. Über die Umsetzung von NH₄' mit NO₂' und NO₃' s. die therm. und photochem. Zers. der wss. Lsgg. von NH₄NO₂ bzw. NH₄NO₃ auf S. 90, 92, 130, 12.

With Nitrite, Nitrate

Gegen **Halogene**. Fluor. NH₃ wird in wss. Lsg. von gasförmigem F sehr energisch oxydiert, wobei als Oxydationsprodd. in der Lsg. NH₄NO₂ und Hydrazin, in der Gasphase N₂O, N₂ und O₂ auftreten. Bei starkem F-Strom, hoher Temp. oder Konz. der NH₃-Lsg. wird die Oxydation von Feuererscheinungen und Explosionen begleitet. Die Fluorierung von 1.3 bis 6 n-NH₃-Lsg. bei —8°, 3° und 18° zeigt, daß die entstehende Nitritmenge mit sinkender Temp. und steigender Konz. oder Versuchsdauer zunimmt. Für die Bildg. von Hydrazin ist die tiefere Temp. ebenfalls günstig, die höhere Konz. der NH₃-Lsg. aber ungünstig; längere Versuchsdauer vermehrt die Ausbeute bei höheren NH₃-Konz., aber nicht mehr bei der Konz. von 1.3 n. Bei der Fluorierung einer gesätt. NH₄-Carbonatlsg. bei 3°, 18° und 35° tritt als Oxydationsprod. noch NH₄NO₃ hinzu. Die Ausbeute an Nitrat und Hydrazin wächst mit der Versuchsdauer; die Erhöhung der Temp. fördert am meisten die Ausbeute an Hydrazin. Aus der Unters. der beim Fluorieren entstehenden Gase folgt, daß die Oxydation der NH₄-Carbonatlsg. mit höherem Potential verläuft als die Oxydation der NH₃-Lsg., daß aber die Ausnützung der Oxydationskraft des Fluors in der NH₃-Lsg. viel besser ist als in der Carbonatlsg. Wird als Zwischenprod. der Oxydation von NH₃ (auch in der Carbonatlsg.) durch F das Imid NH angenommen, so läßt sich die Hydrazinbildg. mit der Bildg. von Nitrit bzw. Nitrat verknüpfen: Durch Rk. von NH mit NH₃ entsteht in einer Reaktionsfolge N₂H₄ und durch Rk. von NH mit dem aus F und H₂O entstehenden atomaren O bilden sich in einer anderen Folge Nitrit und Nitrat, F. FICHTER, A. GOLDACH (*Helv. chim. Acta* **15** [1932] 1511). — Beim Einleiten von F in Lsgg. von (NH₄)₂SO₄ und NH₄HSO₄ bei 0° entwickelt sich reichlich mit O₃ beladener Sauerstoff und in den Lsgg. entstehen verschiedene oxydierend wirkende Verbb. wie H₂S₂O₈, HSO₃F, wahrscheinlich die Sulfomonopersäure H₂SO₅ und noch eine unbekannt sich schnell zersetzende Verb. von starker Oxydationswrkg. Die Ausbeute an Oxydationsmitteln steigt mit der Konz. der Lsgg. und mit sinkender Temp. Die relative Ausbeute an O₃ und an dem sich schnell zersetzenden Oxydationsmittel ist in den verd. Lsgg. des normalen Sulfats höher als in den konz. Lsgg. des sauren. Die relative Ausbeute des vermutlichen H₂SO₅ sinkt mit der Konz. der Lsgg., die Ausbeute an HSO₃F steigt dagegen mit der Konz., F. FICHTER, K. HUMPERT (*Helv. chim. Acta* **9** [1926] 602, 608). — Über die Darst. von NH₄-Persulfat durch Fluorieren einer gesätt. NH₄HSO₄-Lsg. s. F. FICHTER, K. HUMPERT (*Helv. chim. Acta* **9** [1926] 467).

With Halogens

Chlor. Cl₂ reagiert mit NH₃ in wss. Lsg. unter N₂-Entw. und Bildg. von NH₄Cl. Als Zwischenprodd. treten vermutlich NH₄-Hypochlorit und -Chlorat auf, vgl. C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84**

[1861] 385). — NH₄-Ionen werden nach R. M. CHAPIN (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 917) von elementarem Chlor nicht direkt angegriffen, sondern nur durch das bei der Rk. von Chlor mit OH-Ionen entstehende Hypochlorit. — Die Angabe von A. ANDERSON (*Chem. N.* **5** [1862] 246), daß beim Einleiten von Cl₂ in eine NH₃-Lsg. auch O₂ entwickelt wird, ist nach R. M. CHAPIN (l. c. S. 915) nicht richtig. — Bei der Einw. von Cl₂ auf NH₃-Lsgg., namentlich aber auf NH₄-Salze starker Säuren in wss. Lsg. kann sich unter bestimmten Bedingungen auch Stickstofftrichlorid NCl₃ bilden, vgl. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 410, 411; ferner kann sich bei der Einw. von Cl₂ auf NH₃ in wss. Lsg. etwas N₂H₄ bilden, F. RASCHIG (*Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin* 1924, S. 64). — Über die Rk. von NH₃ und NH₄-Salzen mit Chlor in alkal. Lsg. s. unter chem. Verh. „Gegen Hypochlorit“ weiter unten.

Brom. Beim Vermischen einer verd. NH₃-Lsg. mit Bromwasser findet unter stürmischer N₂-Entw. nahezu quantitativ folgende Rk. statt:



Als Zwischenprod. dürfte sich hierbei NH₄-Hypobromit bilden, A. J. BALARD (*Ann. Phil. Thomson* [2] **12** [1826] 413), W. MOLDENHAUER, M. BURGER (*Ber.* **62** [1929] 1616), vgl. auch C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387). — Auch NH₄-Bromat kommt nach E. BOSETTI (*Arch. Pharm.* **227** [1889] 120) als Nebenprod. in Frage; es bildet sich sowohl bei neutraler als auch bei alkal. Rk. der Lsg. und zersetzt sich dann beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbade. Vgl. dagegen K. THÜMMEL (*Arch. Pharm.* **226** [1888] 1126). — Über die Geschwindigkeit der Zers. von NH₃ und verschiedenen NH₄-Salzen mit Br₂ in wss. Lsg. s. W. OSTWALD, S. RAICH (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 124) und „Brom“ Syst.-Nr. 7, chem. Verh. von Brom gegen „Ammoniak“ S. 118. — Bei Verwendung von konz. NH₃-Lsgg. verläuft die Rk. mit Br₂ teilweise unter Bildg. von Monobromamin NH₂Br. In äther. Lsg. bildet sich ausschließlich NH₂Br neben NH₄Br, vgl. W. MOLDENHAUER, M. BURGER (l. c.) und „Brom“ Syst.-Nr. 7, unter „Monobromamin NH₂Br“ S. 334. — Bei der Rk. von Br₂ mit NH₃ oder mit NH₄-Salzen in wss. Lsg. wird eine dem Chlor- oder dem Jodstickstoff analoge Verb. nicht erhalten, C. LÖWIG (*Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg* 1829, S. 67). — Über die Rk. von NH₃ und NH₄-Salzen mit Br₂ in alkal. Lsg. s. unter chem. Verh. „Gegen Hypobromit“ S. 17.

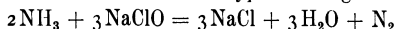
Jod. Bei der Rk. von NH₃-Lsg. mit einer Lsg. von J in KJ-Lsg. oder in organ. Lösungsmm. bilden sich NH₄J, NH₄JO₃ und Jodstickstoff. Als Primärprod. der Rk. entsteht NH₄-Hypoiodit (vgl. dort), das sich zum größten Teil unter Bildg. von Jodstickstoff zersetzt und zum geringen Teil in Jodid und Jodat übergeht. Bei Verwendung einer konz. J-Lsg. scheidet sich Jodstickstoff fast augenblicklich aus, vgl. C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387, 391), Th. SSELIWANOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **26** [1894] 532; *Ber.* **27** [1894] 1013), F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (*Am. chem. J.* **24** [1900] 344), ferner „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 181, 444, 445, 549, 593.

With
Oxygen
Difluoride
With Hypo-
chlorite

Gegen **Fluoroxyd**. Fluoroxyd F₂O reagiert mit NH₃ in wss. Lsg. unter N₂-Entw. und Bildg. von Nitrat, H. v. WARTENBERG, G. KLINKOTT (*Z. anorg. Ch.* **193** [1930] 413).

Gegen **Hypochlorit**. Die Rk. zwischen NH₃ oder NH₄-Salzen und Hypochlorit in wss. Lsg. verläuft in Abhängigkeit von der Konz. der Reaktionsteilnehmer auf verschiedene Weise. Bei Verwendung von konz. Lsgg. und überschüssigem Hypochlorit wird NH₃ vorwiegend zu N₂ oxydiert, verd. Lsgg. reagieren je nach der NH₃-Konz. unter Bildg. von Monochloramin oder Hydrazin. Auch die Bildg. anderer Reaktionsprodd. wie Nitrit, Chlorat, Stickstoffchlorid und NH₄-Hypochlorit wird nachgewiesen bzw. angenommen. Eine Zusammenstellung der Literatur s. bei T. ORYNG (*Dissert. Heidelberg* 1910, S. 5). Vgl. auch „Chlor“ Syst.-Nr. 6, chem. Verh. der Hypochlorite gegen „Ammoniak und Ammoniumsalze“ S. 285.

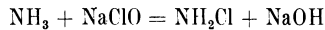
NH₃ und NH₄-Salze werden von einer alkal. Hypochloritlsg. nach



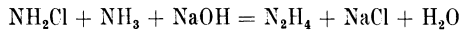
zu N₂ oxydiert, vgl. beispielsweise A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57** [1834] 258; *Lieb. Ann.* **14** [1835] 174), P. ARTMANN, A. SKRABAL (*Z. anal. Ch.* **46** [1907] 5). — Praktisch rasch und vollständig erfolgt die Rk. nur bei großem Überschuß an Hypochlorit, aber auch in diesem Falle ist sie nicht quantitativ: Die nach Ablauf der Rk. untersuchte Lsg. zeigt reduzierende Eigenschaften und gibt mit einer ammoniakal. AgNO₃-Lsg. bei schwachem Erwärmen einen Ag-Spiegel. Bei theoret. Molverhältnis von NH₃ und NaClO (2:3) wird bei 15° und 25° nur etwa 82 bis 84% der theoret. N₂-Menge entwickelt; in der Lsg. lassen sich Chlorat, Stickstoffchlorid und eine reduzierend wirkende Verb. (Hydrazin) nachweisen. Die Rk. ist zweiter Ordnung, der Temperaturkoeff. für das Temperaturintervall zwischen 15° und 25° ist 1.8. Durch Zusatz von Cl-Ionen wird die Rk. nicht beeinflusst.

Bei Erhöhung der OH-Ionenkonz. nimmt die entwickelte N₂-Menge ab, die Bildg. des Reduktionsmittels (Hydrazin) in der Lsg. wird begünstigt. CuSO₄ und andere Schwermetallsalze beschleunigen die Rk., durch Zusatz von Aceton und Gelatine wird sie verzögert, T. ORYNG (l. c. S. 16, 21, 23, 39). — Außer N₂ bilden sich in geringem Maße auch N-O-Verbb., wobei nach N. SCHILOW (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 648), P. ARTMANN, A. SKRABAL (l. c. S. 10) die Menge dieser Verbb. bei der Rk. von NH₃ mit Hypochlorit größer ist als bei der Rk. mit Hypobromit. — Reagieren die Lsgg. von Alkali-hypochlorit und NH₃ miteinander in Ggw. von Permanganat, so ist die Menge des entwickelten Gases viel kleiner als die theoretisch berechnete, dafür enthält aber das Reaktionsgemisch reichliche Mengen von Nitrit. KMnO₄ wird hierbei rasch zu Manganat reduziert, N. SCHILOW (l. c.). — Über die Bildg. von Stickstoffchlorid als Reaktionsprod. vgl. „Chlor“ Syst.-Nr. 6 unter Bildg. und Darst. von NCl₃, „Aus Ammoniumverbindungen und unterchloriger Säure oder Hypochloriten“ S. 410, 412. — Über die Annahme der primären Bildg. von NH₄-Hypochlorit s. diese Verb. — Durch Zusatz von fluorescierenden Stoffen läßt sich nach L. MALLET (*C. r.* **185** [1927] 352, 354) die Emission von Licht bei der Oxydation von NH₃ durch Hypochlorit nachweisen.

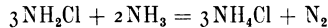
Bei Verwendung von verd. Alkalihypochlorit- und NH₃-Lsgg. findet die Rk. mit NH₃ ohne Gasentw. statt und in der Lsg. bildet sich eine Verb. von stark reduzierenden Eigenschaften: Aus einer ammoniakal. Ag-Salzlsg. wird Ag, aus einer Cu-Salzlsg. Cu₂O gefällt, Permanganat wird beim Erhitzen zu MnO reduziert, J. THIELE (*Lieb. Ann.* **273** [1893] 160). — Es entsteht hierbei nach der Gleichung



zunächst Monochloramin, das in alkal. Lsg. weiter mit NH₃ reagiert und nach der Gleichung



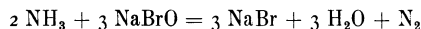
in Hydrazin übergeht. Durch Erhöhung der Temp. und Verwendung eines großen NH₃-Überschusses wird die Bildg. von N₂H₄ sehr begünstigt. Bei geringer NH₃-Konz. findet in der Kälte die Rk.



statt. Die beiden letzten Rkk. können durch Zusatz verschiedener Stoffe beeinflusst werden, vgl. hierzu F. RASCHIG (*Z. ang. Ch.* **20** [1907] 2067) sowie „Chlor“ Syst.-Nr. 6, Bildg. und Darst. von NH₂Cl aus NH₃ oder NH₄-Salzen, S. 418 und chem. Verh. von NH₂Cl „Gegen Ammoniak“ S. 421, ferner „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, Bildg. und Darst. von Hydrazin „Aus Ammoniak mit Hypochlorit (Chloramin)“ S. 309. — Beeinflussung der Rk. durch CuSO₄, andere Schwermetallsalze und Aceton s. bei T. ORYNG (*Dissert. Heidelberg* 1910, S. 40, 49, 52).

Über die Rk. zwischen NH₃ und Ca-Hypochlorit in wss. Lsg. s. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, chem. Verh. der Hypochlorite gegen „Ammoniak und Ammoniumsalze“ S. 285.

Gegen **Hypobromit**. NH₃ wird von Hypobromit in wss. Lsg. nach



*With Hypo-
bromite*

zu N₂ oxydiert. Auch die NH₄-Salze werden von einer alkal. Hypobromitlsg. auf dieselbe Weise quantitativ zersetzt, vgl. beispielsweise A. J. BALARD (*J. pr. Ch.* **4** [1835] 172), W. KNOP (*Z. anal. Ch.* **25** [1886] 301), E. RUPP, E. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **243** [1905] 104), P. ARTMANN, A. SKRABAL (*Z. anal. Ch.* **46** [1907] 5). — Für den quantitativen Verlauf der Rk. nach der oben angegebenen Gleichung ist in erster Linie schwach alkal. Rk. der Lsg. (p_H = 8,5 bis 9), ferner Überschuß an Hypobromit erforderlich. Unter diesen Bedingungen findet die Rk. anscheinend fast augenblicklich statt, P. ARTMANN, A. SKRABAL (l. c. S. 9, 15), A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 258, 259), T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 246, 247 Fußnote, 254). — Bei Überschuß von NH₃ ist die Rk. entweder nicht vollständig oder erfordert für ihren Ablauf erhebliche Zeit, vgl. P. ARTMANN, A. SKRABAL (l. c. S. 9), T. TEORELL (l. c. S. 249). — Bei zu hoher Alkalität der Lsg. (p_H > 9) werden infolge von Nebenrkk. bis zu 8% NH₃ nicht nach der oben angegebenen Gleichung umgesetzt, T. TEORELL (l. c. S. 247 Fußnote). Vgl. auch Best. von NH₃, S. 35. Der Reaktionsverlauf ist derselbe bei 20° und 38°, A. FUJITA, S. KASAHARA (l. c. S. 259).

Bei der Rk. von NH₃ oder NH₄-Salzen mit Hypobromit können in geringem Maße auch N-O-Verbb. entstehen, nach P. ARTMANN, A. SKRABAL (l. c. S. 10) besonders, wenn Hypobromit auf überschüssiges NH₃ einwirkt; I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (*Z. anal. Ch.* **73** [1928] 178) konnten unter verschiedenen Bedingungen beim Versetzen von überschüssigem Hypobromit mit einer NH₄-Salzlsg.

die Anwesenheit von Nitrit nachweisen. — Die Menge des entstehenden Nitrits ist nach N. SCHLOW (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 648) ganz unbeträchtlich. — Nach D. R. NANJ, W. S. SHAW (*Analyst* **48** [1923] 476) entstehen bei der Umsetzung von NH₄-Salzen mit Hypobromit Spuren von Nitrit und Nitrat. — Die Bildg. von N-O-Verbb. scheint durch die Ggw. analytisch kaum nachweisbarer Mengen fremder Stoffe außerordentlich stark katalytisch beeinflusst zu sein, P. ARTMANN, A. SKRABAL (l. c.). — Vgl. ferner „Brom“ Syst.-Nr. 7, chem. Verh. der unterbromigen Säure und des Hypobromitions gegen „Ammoniak und Ammoniumsalsze“ S. 297 und Best. von NH₃, S. 35.

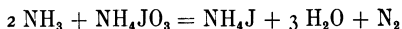
In verd. Lsg. reagiert Hypobromit mit NH₃, zum Unterschied von dem entsprechenden Verh. des Hypochlorits (s. S. 17), nicht unter Bildg. von Monobromamin NH₂Br; es findet nur Oxydation zu N₂ statt. Bei Zugabe von konz. NH₃-Lsg. scheint sich eine kleine Menge NH₂Br zu bilden, die Hauptrk. bleibt aber auch hier die Oxydation von NH₃ zu Stickstoff. Die weitere Umsetzung zu Hydrazin bleibt gleichfalls aus, W. MOLDENHAUER, M. BURGER (*Ber.* **62** [1929] 1618). Nach einer Bemerkung von J. THIELE (*Lieb. Ann.* **273** [1893] 163) soll allerdings die bei der Rk. von NH₃ mit Hypobromit entstehende Lsg. Reduktionswrkg. zeigen, jedoch viel schwächer als bei Anwendung von Hypochloritlsg.

With Hypo-
iodite

Gegen **Hypoiodit**. NH₃ in wss. Lsg. bildet mit JOH und Hypoioditlsgg. Jodstickstoff, vgl. C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 392), Th. SSELIWANOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **26** [1894] 533; *Ber.* **27** [1894] 1014), H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1930** 2750), ferner „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 451, 593.

With
Chlorate,
Bromate,
Iodate

Gegen **Chlorat, Bromat und Jodat**. Beim Erhitzen einer konz. NH₃-Lsg. mit HJO₃ im zugeschmolzenen Rohr findet folgende Rk. statt:

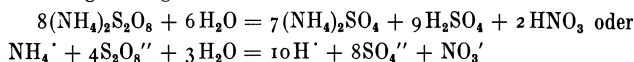


Die Umsetzung ist bei 100° noch sehr unvollständig, bei 210° nach einigen Std. fast quantitativ. Mit HBrO₃ findet eine ähnliche Rk. statt, H. BAUBIGNY (*C. r.* **146** [1908] 1098; *Bl. Soc. chim.* [4] **3** [1908] 768). — Vgl. ferner das chem. Verh. der wss. Lsgg. von NH₄-Chlorat, -Bromat und -Jodat.

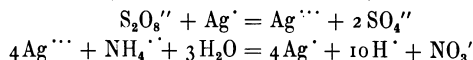
With
Persulfate

Gegen **Persulfat**. In alkal. Lsg. wird NH₃ durch Alkalipersulfat bei gewöhnl. Temp. ziemlich glatt zu Nitrat oxydiert, nicht dagegen in saurer Lsg., R. KEMPF (*Ber.* **38** [1905] 3972, 3967). Vgl. hierzu die teilweise abweichenden Ergebnisse der Verss. von M. G. LEVI, E. MIGLIORINI (*Gazz.* **38** II [1908] 10) bei höheren Temp. — Beim Kochen einer alkal. NH₄-Persulfatlsg. wird neben Nitrat auch viel N₂ gebildet, R. KEMPF, E. OEHLER (*Ber.* **41** [1908] 2577).

In Gegenwart von Silberionen. Bei der Zers. einer wss. (NH₄)₂S₂O₈-Lsg. in Ggw. von lösl. Ag-Salzen findet eine langsame, aber meßbare Oxydation von NH₄· statt; es bildet sich hierbei HNO₃ nach den Bruttogleichungen:



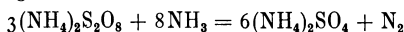
H. MARSHALL (*Pr. Edinb. Soc.* **23** [1899/1901] 166), H. MARSHALL, J. K. H. INGLIS (*Pr. Edinb. Soc.* **24** [1901/1903] 88). — Bei mittleren Konz. ist die Oxydation praktisch proportional der Persulfatkonz. Bei größerem Gehalt an Persulfat und Ag-Salz und bei höherer Temp. kann HNO₃ in beträchtlicher Menge erhalten werden. Beim Kochen der Lsg. entweicht O₂ im Gemisch mit Ozon, H. MARSHALL (l. c. S. 167). — Mit steigender Temp. wächst die Reaktionsgeschwindigkeit stark: Bei 50° ist sie etwa 8mal größer als bei 25°. Zusatz von NaNO₃, NH₄NO₃ und (NH₄)₂SO₄ hemmt die Rk. etwas, verändert aber nicht ihren Ablauf. Die Oxydation von NH₄· durch Persulfat in Ggw. von Ag-Ionen verläuft wahrscheinlich in 2 Stufen: Durch Einw. von S₂O₈-Ionen auf Ag-Ionen bildet sich zunächst Ag-Peroxyd, das dann weiter NH₄· zu NO₃' oxydiert, H. MARSHALL, J. K. H. INGLIS (l. c. S. 89). — Nach C. V. KING (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 2080) sind die beiden Teilrkk.:



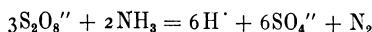
Über das Auftreten von dreiwertigem Silber als Zwischenprod. bei der Oxydation durch S₂O₈'' vgl. weiter unten. Die beiden Rkk. verlaufen verhältnismäßig langsam mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit, gemessen in stark verd. Lsgg. nach der konduktometr. Meth., zeigen einen autokatalyt. Verlauf, C. V. KING (l. c.). — Näheres über den Mechanismus der zweiten Teilrk. s. bei P. C. CARMAN (*Trans. Faraday Soc.* **30** [1934] 566).

In saurer Lsg. findet die Oxydation gleichfalls unter Bildg. von HNO₃ statt. Beim Versetzen einer schwefelsauren Persulfatlsg. mit Ag₂SO₄ verschwindet die zuerst auftretende schwarzbraune Färbung des Ag-Peroxyds nach einigen Tagen wieder vollständig, und in der Lsg. bildet sich in erheblicher Menge HNO₃. Die Umsetzung ist fast quantitativ, die Reaktionsgeschwindigkeit bei gewöhnl. Temp. nur sehr gering. Auch in einem Gemisch von Na₂S₂O₈ und Zn-NH₄-Sulfat bildet sich HNO₃ in Ggw. von Ag-Ionen, R. KEMPF (*Ber.* **38** [1905] 3967).

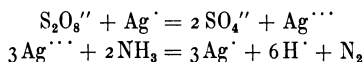
In ammoniakal. Lsg. bildet sich als Oxydationsprod. vorwiegend N₂ neben HNO₃. Durch die Feststellung von C. V. KING, F. L. GRISWOLD (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 1493), daß die quantitative Bildg. von N₂ an ganz bestimmte enge Konzentrationsbereiche der beteiligten Ionen und NH₃ geknüpft ist (vgl. weiter unten), wird die quantitative Seite der unten beschriebenen Unters. von D. M. YOST (*J. Am. Soc.* **48** [1926] 374) und C. V. KING (*J. Am. Soc.* **49** [1927] 2689), die diesen Umstand nicht berücksichtigt haben, in Frage gestellt. — Wird eine größere Menge (NH₄)₂S₂O₈ in konz. wss. NH₃-Lsg. gelöst und die entstehende Lsg. mit einer kleinen Menge AgNO₃ versetzt, so geht alsbald unter Temperaturerhöhung und N₂-Entw. eine heftige Rk. vor sich. Die Rk. vollzieht sich nach folgender Gleichung:



H. MARSHALL (*Pr. Edinb. Soc.* **23** [1899/1901] 164). — Diese Rk. in Ionenform geschrieben:

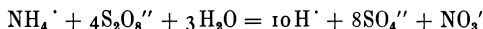


zerfällt nach D. M. YOST (l. c. S. 375) in 2 nicht umkehrbare Teilrkk.:



wobei als Zwischenprod. das dreiwertige Silber erscheint. Das Auftreten von Ag''' bei dieser und bei einer ähnlichen Rk. zwischen S₂O₈'' und Cr''' wird von D. M. YOST (*J. Am. Soc.* **48** [1926] 152) durch die Analyse des ausfallenden schwarzen Nd. wahrscheinlich gemacht. Vgl. hierzu auch die Analysen und die elektrochem. Unters. von P. C. CARMAN (*Trans. Faraday Soc.* **30** [1934] 574). — Von den beiden Teilrkk. verläuft die erste langsam mit meßbarer Geschwindigkeit, die zweite dagegen außerordentlich schnell. Die Rk. wird dadurch kompliziert, daß Ag'-Ionen in Form von einfachen oder hydratisierten Ag-NH₃-Komplexen auftreten. Die Messungen zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Persulfat- und der Ag'-Ionenkonz. direkt proportional ist; sie wächst mit der NH₃-Konz. und nimmt ab mit der OH-Ionenkonz., D. M. YOST (*J. Am. Soc.* **48** [1926] 375). — Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in Ggw. verschiedener Salze zeigt, daß die OH-Ionen keine spez. Wrkg. auf den Reaktionsverlauf haben und daß die Ionen K', Na', NO₃' einen unter sich vergleichbaren Einfluß ausüben, C. V. KING (*J. Am. Soc.* **49** [1927] 2689). — Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit s. bei G. SCATCHARD (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 55).

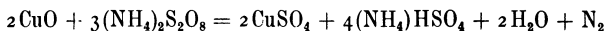
Die Annahme von D. M. YOST (l. c.), C. V. KING (l. c.), daß bei der Oxydation von NH₃ in ammoniakal. Lsg. in Ggw. von Ag-Ionen unter allen Bedingungen quantitativ N₂ entsteht, ist nach C. V. KING, F. L. GRISWOLD (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 1493) nicht stichhaltig. Neben N₂ bildet sich nach der Gleichung



auch NO₃'. Andere Reaktionsprodd. treten in merklicher Menge nicht auf. Aus der Messung der entwickelten N₂-Menge bei verschiedenen NH₃-Konz. folgt, daß die N₂-Bildg. schon bei einer NH₃-Konz., die unterhalb der zur Bildg. eines Ag(NH₃)₂-Komplexes stöchiometrisch notwendigen liegt, stattfindet. Jedoch wird das Maximum der N₂-Bildg. erst bei einem bedeutenden NH₃-Überschuß (0,53 molare NH₃-Lsg.) und bei geringer, nicht über 0,005 Mol/l liegender AgNO₃-Konz. erreicht. Bei noch höherer NH₃-Konz. nimmt die entwickelte N₂-Menge wieder ab, wie eine Messung bei Verwendung einer 4,5 molaren NH₃-Lsg. zeigt. Zusatz von NH₄NO₃ begünstigt die N₂-Bildg.; in Lsgg., die nur eine geringe Menge AgNO₃ und große Mengen NH₄NO₃ enthalten, ist die N₂-Bildg. nahezu quantitativ. Zusatz von NaOH oder KNO₃ verringert die Menge des entwickelten Stickstoffs, C. V. KING, F. L. GRISWOLD (l. c.).

In Gegenwart von Kupfer- und Nickelionen. Wird eine Lsg. von NH₄-Persulfat in konz. NH₃-Lsg. mit einer kleinen Menge CuSO₄ versetzt, so tritt nach einigem Stehen unter starker Temperaturerhöhung und N₂-Entw. lebhaftere Rk. ein. Der Peroxydsauerstoff des verwendeten

Persulfats steht zur Menge des entwickelten N₂ immer im Verhältnis 3:2. Die katalyt. Wrkg. des CuSO₄ läßt sich durch die Bildg. einer höherwertigen Cu-O-Verb. erklären, die als O₂-Überträger wirkt. Die Messung des entweichenden N₂ kann für die quantitative Best. der Persulfate verwendet werden, G. SCAGLIARINI, G. TORELLI (*Gazz.* 51 II [1921] 277). — Beim Kochen von (NH₄)₂S₂O₈-Lsg. mit Cu-Hydroxyd entweicht N₂ nach der Gleichung



Außer N₂ bildet sich durch direkte Zers. des Persulfats Sauerstoff. Auch beim Kochen mit Ni-Hydroxyd findet N₂-Entw. statt, A. SEYEWETZ, P. TRAWITZ (*Bl. Soc. chim.* [3] 29 [1903] 871).

With
Selenious
Acid

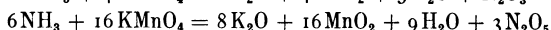
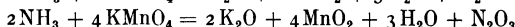
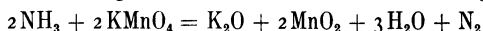
Gegen **selenige Säure**. In konz. Lsg. oberhalb 70° oxydiert die selenige Säure das Ammoniak in sehr merklichem Maße zu N₂ unter Ausscheidung des elementaren Selen, J. JANICKIS (*Z. anorg. Ch.* 218 [1934] 92).

With
Chromate
With Per-
manganate

Gegen **Chromat**. Vgl. „Ammoniumchromate“ in „Chrom“ Syst.-Nr. 52.

Gegen **Permanganat**. Übermangansäure und KMnO₄ oxydieren eine konz. NH₃-Lsg. schon bei gewöhnl. Temp. in einigen Std. unter MnO₂-Ausscheidung und N₂-Entw. zu Nitrit. In der Siedehitze geht die Rk. in wenigen Min. vor sich. Durch Platinmohr wird sie außerordentlich beschleunigt und vollzieht sich auch bei gewöhnl. Temp. fast augenblicklich, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* 75 [1858] 100, 101), S. CLOEZ, E. GUIGNET (*C. r.* 47 [1858] 711; *Lieb. Ann.* 108 [1858] 378), F. WÖHLER (*Lieb. Ann.* 136 [1865] 256), H. TAMM (*Chem. N.* 25 [1872] 26, 47). — Nach F. JONES (*J. chem. Soc.* 33 [1878] 97) tritt als Reaktionsprod. auch Nitrat auf. — Wird die Lsg. erhitzt und KMnO₄ im Überschuß angewendet, so oxydiert sich das entstehende Nitrit zu Nitrat, S. CLOEZ, E. GUIGNET (l. c.). — Bei gewöhnl. Temp. in verd. Lsg. findet auch nach mehreren Std. keine merkliche Rk. statt. Erst bei Erhöhung der Temp. oder der Konz. der reagierenden Stoffe setzt die N₂-Entw. und MnO₂-Abscheidung ein, M. HERSCHKOWITSCH (*Z. phys. Ch.* 65 [1909] 93). — In verd. Lsg. ist nach S. HOOGEWERFF, W. A. VAN DORP (*Lieb. Ann.* 204 [1880] 93) auch beim Erhitzen die Reaktionsgeschwindigkeit nur sehr gering. Vgl. auch L. PÉAN DE SAINT-GILLES (*C. r.* 46 [1858] 1144; *J. pr. Ch.* 75 [1858] 179).

Bei Verwendung von KMnO₄ und NH₃ in nicht zu kleinen Konz. (0.025 bis 0.1 Mol KMnO₄/l und 0.125 bis 0.5 Mol NH₃/l) und beim Erhitzen der Lsg. auf 40° treten als Reaktionsprod. N₂, Nitrit und Nitrat auf. Die Bildg. dieser Stoffe vollzieht sich nach folgenden Bruttogleichungen:



Mit steigender Konz. der NH₃-Lsg. wächst die Menge des sich bildenden N₂ und des Nitrits; die Nitratmenge nimmt dagegen stark ab. Bei höherer Permanganatkonz. wird die Bildg. von N₂ und N₂O₅ begünstigt, die N₂O₃-Menge nimmt dagegen ab. Bei gleichbleibendem Konzentrationsverhältnis von KMnO₄ und NH₃ bildet sich bei der 4fachen Konz. der beiden Stoffe mehr als die doppelte Menge N₂ und weniger als die Hälfte N₂O₅, die N₂O₃-Menge ändert sich nur wenig. Zusatz verschiedener NH₄-Salze beschleunigt die Oxydation von NH₃ durch Permanganat sehr stark, wobei sich vorwiegend Nitrat bildet, während die Bildg. von N₂ und Nitrit zurückgedrängt wird. Zusatz von Alkalilauge wirkt auf die Rk. hemmend; es entsteht hierbei auf Kosten des Nitrits freier Stickstoff, M. HERSCHKOWITSCH (l. c.). — Ameisensäure in geringer Menge beschleunigt die Oxydation von NH₃-Lsg. durch KMnO₄, L. PÉAN DE SAINT-GILLES (l. c.).

Die Angabe von D. VORLÄNDER, G. BLAU, TH. WALLIS (*Lieb. Ann.* 345 [1906] 256, 264), daß (NH₄)₂SO₄ in schwefelsaurer Lsg. durch Übermangansäure nicht oxydiert wird, ist nach I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* 61 [1924] 958) nicht richtig. — Die Oxydation von schwefelsauren (NH₄)₂SO₄-Lsgg. durch KMnO₄ bei gewöhnl. Temp. ist stark abhängig von der Konz. des NH₄-Sulfats: sehr verd. Lsgg. werden praktisch nicht oxydiert, wohl aber die konzentrierteren; als Reaktionsprod. entsteht hierbei anscheinend Nitrat. Die Oxydation einer mit NaOH versetzten NH₄Cl-Lsg. ist von der NH₄Cl-Konz. nur wenig abhängig, auch verd. Lsgg. werden noch merklich oxydiert; als Reaktionsprod. bildet sich in diesem Falle Nitrit. Als eine analyt. Meth. zur Best. von NH₄⁺ kann die Oxydation mit KMnO₄ nicht dienen, I. M. KOLTHOFF (l. c.).

With
Iron(III)
Salts

Gegen **Eisen(III)-salze**. Über die Oxydation von NH₃-Lsg. in Ggw. von FeCl₃ bei Bestrahlung mit Sonnenlicht s. chem. Verh. gegen Licht „In Gegenwart von Oxydationsmitteln“ S. 13.

Nachweis des Ammoniumions und des Ammoniaks.

*Detection of
Ammonium
Ion and of
Ammonia*

Das freie NH₃ kann als Gas oder in wss. Lsg., das NH₄-Ion als solches in der Lsg. oder nach Umsetzung mit Alkali als gasförmiges oder gelöstes NH₃ nachgewiesen werden. Dementsprechend setzt sich das vorliegende Kapitel aus drei Teilen zusammen: Nachweis des gasförmigen NH₃, Nachweis des NH₃ in Lösung und Nachweis des NH₄-Ions durch Fällungsreakt. Der Nachweis des NH₄ durch Fällungsreakt. hat nur geringe Bedeutung. Im allgemeinen wird das Ion als freies NH₃ nachgewiesen; die wichtigsten Nachweismethoden des NH₄ sind daher in den Abschnitten „Nachweis von gasförmigem Ammoniak“ unten und besonders unter „Nachweis von Ammoniak in Lösung“ S. 24 zu finden.

Die Anwesenheit von NH₄-Verbb. kann durch Cyanide vorgetäuscht werden, da diese durch Alkalilsgg. unter NH₃-Entw. zersetzt werden; um dies zu verhindern, wird der zu untersuchenden Subst. HgO zugegeben, wodurch CN' als gegen Alkali praktisch beständiges Hg(CN)₂ gebunden wird, W. AHRENS laut W. BÖTTGER (*Qualitative Analyse*, 4. bis 7. Aufl., Leipzig 1925, S. 478). Außerdem kann ein ursprünglicher NH₃-Gehalt vorgetäuscht werden durch NH₃-Entw. bei der Einw. von Wasser auf viele Nitride, Amide und Cyanamide, F. P. TREADWELL (*Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, herausgegeben von W. D. TREADWELL, 15. Aufl., Leipzig-Wien 1935, Bd. 1, S. 71). Zahlreiche organ. Verbb., z. B. Harnstoff und Eiweißsubst., spalten ebenfalls leicht NH₃ ab; vgl. hierzu „Isolierung des Ammoniaks“ S. 29.

Die Empfindlichkeit eines Nachweises ist im folgenden im allgemeinen nach der Terminologie von F. FEIGL (*Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 3) ausgedrückt: unter „Erfassungsgrenze“ ist die kleinste absol. Menge an Subst. zu verstehen, die eindeutig nachweisbar ist, unter „Grenzkonzentration“ der dieser Erfassungsgrenze zugeordnete äußerste Verdünnungsgrad. In Fällen, in denen nicht die Erfassungsgrenze, sondern nur die äußerste Verd. angegeben ist, wird der Wert als „Empfindlichkeit“ der Rk. bezeichnet.

Zur Herst. von ammoniakfreiem Wasser für die Reagenzien wird nach F. P. TREADWELL (l. c. S. 73 Fußnote) dest. Wasser nach Zusatz von Na₂CO₃ bis zu etwa $\frac{5}{6}$ des Vol. überdestilliert; die ersten, NH₃-haltigen Destillatanteile werden verworfen. Nach S. S. GRAVES (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 1177), D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (*J. biol. Chem.* **102** [1933] 500) wird NH₃-freies Wasser durch Dest. von verd. H₂SO₄-Lsg. erhalten. — T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 248) stellt NH₃-freies Wasser dar durch Ausschütteln von dest. Wasser mit Permutit. — Über die Entfernung von NH₃ aus Wasserdampf mit Hilfe von Permutit s. F. RAPPAPORT (*Mikrochemie* **14** [1933/1934] 53).

Im folgenden bedeutet γ stets 10⁻⁸ g.

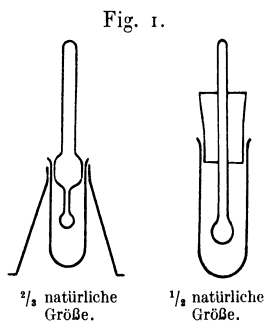
Nachweis von gasförmigem Ammoniak.

*Detection of
Gaseous
Ammonia*

Die Flüchtigkeit des NH₃ ermöglicht einen spezif. Nachweis des NH₃ neben anderen anorgan. Basen bzw. des NH₄' neben anderen Kationen. Der hohe Teildruck des NH₃ erübrigt in den meisten Fällen ein Erwärmen des Gemisches der zu untersuchenden Subst. mit Alkali; bei stärkerem Erhitzen kann auch durch Verspritzen der Alkalilauge die Ggw. von NH₃ vorgetäuscht werden.

Bereits geringe Mengen NH₃ sind an dem charakterist. Geruch erkennbar.

Eine Reihe von sehr empfindlichen Reagenzien ermöglicht den Nachweis sehr geringer Mengen von NH₃ bzw. NH₄'. Der mikrochem. Nachweis wird nach F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 129, s. auch *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 270), s. ferner G. GUTZEIT (*Helv. chim. Acta* **12** [1929] 730), am zweckmäßigsten in Form von Tropfenreakt. ausgeführt. Dazu wird ein Tropfen bzw. ein Körnchen der zu untersuchenden Subst. in eine mikrochem. Gasentwicklungsapparatur gebracht, s. z. B. **Fig. 1** nach F. FEIGL (l. c.), und mit einem Tropfen 2 n-NaOH-Lsg. versetzt, die Apparatur verschlossen und 5 Min. auf 40° erwärmt. Das entweichende NH₃ wirkt dabei auf den am Glasknopf des Verschlusses hängenden Reagenstropfen. Die Verfärbung des Reagens wird am deutlichsten, wenn der Tropfen auf Filterpapier abgestreift wird. Beim Nachweis mit Reagenspapier wird ein App. verwendet, der an Stelle des Glasknopfes ein Glashäkchen trägt, an dem ein kleiner Streifen des feuchten Reagenspapiers hängt, F. FEIGL (l. c.). In der umstehenden Tabelle sind unter Verwendung der geschilderten Methth.



Apparatur zum Nachweis von NH₃.

die Empfindlichkeiten der zum Nachweis besonders geeigneten Rkk. zusammengestellt:

Reagens	Erfassungsgrenze in γNH_3	Grenzkonz.	Reaktion
$\text{MnSO}_4\text{-AgNO}_3\text{-Lsg.}$	0.005	1:10000000	Schwarzfärbung; nach Antüpfeln mit essigsaurer Benzidinlg. Blaufärbung
Rotes Lackmuspapier	0.01	1:5000000	Farbumschlag nach Blau
$\text{AgNO}_3\text{-Formaldehydsg.}$	0.05	1:1000000	Graue bis schwarze Abscheidung von Ag
$\text{AgNO}_3\text{-Tanninlg.}$	0.1	1:500000	Graue bis schwarze Abscheidung von Ag
Nesslers Reagens	0.1	1:500000	Gelb-, Orange- oder Rotbraunfärbung

F. FEIGL (l. c. S. 132). Diese Rkk. sind in den folgenden Abschnitten näher beschrieben.

With
Indicators

Mit **Indicatoren**. Gasförmiges NH_3 bewirkt einen Umschlag der Farbe verschiedener, vorher angefeuchteter Reagenspapiere, die zum Nachweis von bas. Verbb. geeignet sind, z. B. Lackmus- oder Curcumapapier.

Die Verwendung von rotem Lackmuspapier unter Benutzung der oben beschriebenen mikrochem. Meth. nach F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 130) ermöglicht einen der empfindlichsten Nachweise von NH_3 . — Bei geringen NH_3 -Mengen wird die Farbe des Reagenspapiers mit der Farbe eines neuen, angefeuchteten Papierstreifens verglichen. Nach F. FEIGL (l. c. S. 132) werden dazu die Streifen auf ein Uhrglas so nebeneinander gelegt, daß sie das Uhrglas nur mit ihren Enden berühren.

Ein Tropfen einer Hämatoxylinlösung (Blauholzextrakt) wird durch NH_3 carminrot gefärbt; Amine geben die Rk. nicht, G. DENIGÈS (Ref. in *Chem. N.* **77** [1898] 267), G. GUTZEIT (*Helv. chim. Acta* **12** [1929] 730). — W. REULING (*Über den Ammoniakgehalt der exspirierten Luft und sein Verhalten in Krankheiten, Giessen* 1854) zitiert nach R. FRESENIUS (*Z. anal. Ch.* **2** [1863] 423) stellt aus wss.-alkohol. Blauholzextrakt unter Zusatz von K-Alaun oder CuSO_4 und von CaCl_2 ein rot gefärbtes Reagenspapier her, das von NH_3 blau gefärbt wird.

Mit einer Lsg. von Alkannin in absol. Alkohol (Alkannawurzelextrakt) imprägniertes Papier ändert seine rote Farbe durch Spuren von NH_3 in Blau um, BÖTTGER (*Jber. phys. Vereins Frankfurt* **1867/1868** 67).

Phenolphthaleinpapier eignet sich zum Nachweis von toxisch wirkenden NH_3 -Mengen in der Luft, E. SMOLCZYK, H. COBLER (*Gasmuske* **2** [1930] 30).

With
Volatile
Acids

Mit **flüchtigen Säuren**. NH_3 entwickelt charakterist. Nebel, wenn es in Berührung mit den Dämpfen einer flüchtigen Säure, z. B. Essigsäure, HNO_3 oder HCl , kommt; dabei wird am besten ein am Glasstab hängender Säuretropfen in die zu untersuchende Atmosphäre gebracht. — Unter geeigneten Bedingungen ist der Nachweis sehr empfindlich, H. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* **98** [1846] 31).

With
Mercury(I)
Salts

Mit **Quecksilber(I)-salzen**. Mit HgNO_3 -Lsg. befeuchtetes Papier wird durch NH_3 geschwärzt, J. MÜLLER (*Arch. Pharm.* **99** [1847] 28), H. HAGER (*Pharm. Centralhalle* **24** [1883] 299). — Eine Aufschlammung von HgCl_2 , die durch geringe Mengen NH_3 grau bis schwarz gefärbt wird, eignet sich zum mikrochem. Nachweis nach der S. 21 beschriebenen Meth.; Erfassungsgrenze $2.5 \gamma \text{NH}_3$, Grenzkonz. 1:20000, F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 133).

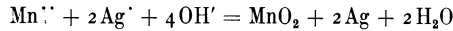
With
Nessler's
Reagent

Mit **Nesslers Reagens**. Über die verschiedenen Methth. zur Herst. von Nesslers Reagens s. S. 25. — Ein Tropfen des Reagens am Glasstab, geringen Mengen NH_3 ausgesetzt, wird gelb, G. GUTZEIT (*Helv. chim. Acta* **12** [1929] 730). — F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 133) verwendet für seine mikrochem. Meth. eine nach WINKLER, TREADWELL dargestellte Reagenslg.; bei kleinen NH_3 -Mengen wird der Reagenstropfen nach erfolgter NH_3 -Einw. auf Filterpapier abgestreift und mit einem neuen Tropfen des meistens gelblich gefärbten Reagens verglichen. Über die Empfindlichkeit dieser Meth. s. oben.

Mit **Mangan(II)-salzen**. Mit MnSO₄-Lsg. befeuchtetes Papier wird durch NH₃ in Ggw. von Luft gelbbraun gefärbt, H. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* **98** [1846] 32). — Empfindlicher wird der Nachweis bei Verwendung einer Lsg. von MnSO₄ und H₂O₂. Nach Befeuchten der MnO₂-Abscheidung mit einer citronensauren Tetramethyldiaminodiphenylmethan-Lsg. entsteht eine purpurne Färbung, die auch dann erkennbar ist, wenn die MnO₂-Abscheidung nicht sichtbar war. Erfassungsgrenze 10 γ NH₃, R. J. CARNEY (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 35).

With Manganese(II) Salts

Mit **Mangan(II)- und Silbersalz**. Bei der Einw. von NH₃ auf eine Lsg. von Mn^{II}- und Ag-Salz entsteht ein schwarzer Nd. von MnO₂ und Ag; die Umsetzung verläuft offenbar nach:



With Manganese(II) and Silver Salts

Diese Rk. ermöglicht den empfindlichsten Nachweis auf NH₃; über die Nachweisgrenze bei Anwendung der mikrochem. Meth. von F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 130) s. S. 22. Das Reagens besteht dabei aus einer Lsg. von 2.87 g Mn(NO₃)₂ und einer Lsg. von 1.69 g AgNO₃ in je 40 cm³ Wasser, die vermischt werden. Nach Auffüllen auf 100 cm³ wird verd. NaOH-Lsg. tropfenweise bis zur Bildg. des Nd. zugegeben und die Lsg. vom Nd. abfiltriert. Nach erfolgter Einw. des NH₃-haltigen Dampfes auf den Reagenstropfen wird dieser auf Filtrierpapier abgestreift; der entstandene Fleck wird, auch wenn eine Verfärbung kaum merklich ist, durch Antüpfeln mit essigsaurer Benzidinlsg. tiefblau gefärbt, F. FEIGL (l. c. S. 134).

Mit **Silbernitrat und organischen Reduktionsmitteln**. Bereits durch sehr geringe NH₃-Mengen wird aus einer konz. AgNO₃-Formaldehyd-Lsg. metall. Ag in Form eines Silber spiegels ausgeschieden, C. D. ZENGHELS (*C. r.* **173** [1921] 154). — Zur Durchführung des mikrochem. Nachweises nach F. FEIGL (*Mikrochemie* **13** [1933] 130) eignet sich ein Gemisch von 10 cm³ 20%iger AgNO₃-Lsg. und 5 Tropfen 40%iger Formaldehydlsg., dem einige Tropfen verd. NaOH-Lsg. zugegeben werden; die Lsg. wird vom abgeschiedenen Ag abfiltriert, F. FEIGL (l. c. S. 133). — Über die Empfindlichkeit der Rk. s. S. 22.

With Silver Nitrate and Organic Reducing Agents

NH₃ reduziert ferner eine AgNO₃-Tannin-Lsg. Zum Nachweis wird ein frisch vorbereitetes Gemisch von 5 cm³ 20%iger AgNO₃-Lsg. und 1 cm³ 5%iger Tanninlsg. verwendet. Das Reagens ist unbeständig, K. G. MAKRISS (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 213), s. auch F. FEIGL (l. c. S. 134). — Über die Empfindlichkeit s. S. 22.

Mit **Formaldehyd**. Ein Tropfen einer Formaldehydlsg. wird den zu untersuchenden Dämpfen ausgesetzt und dann mit wenig Bromwasser, das mit Essigsäure angesäuert ist, zusammengebracht. Bei Ggw. von NH₃ entsteht ein gelber Nd. des Bromderivats von Hexamethylentetramin; organ. Amine geben die Rk. nicht, G. DENIGÈS (Ref. in *Chem. N.* **77** [1898] 267), s. auch G. GUTZET (*Helv. chim. Acta* **12** [1929] 730).

With Formaldehyde

Mit **Diazoverbindungen**. Vgl. hierzu den Nachweis mit p-Nitrodiazobenzol auf S. 27. — Diazotierte Lsgg. verschiedener, nachfolgend zusammengestellter Basen werden durch NH₃ charakteristisch gefärbt. Zum Nachweis werden Streifen von aschefreiem, mit frisch bereiteter Lsg. der Diazoverb. getränktem Filtrierpapier verwendet. Die Empfindlichkeit ist ausgedrückt in mg NH₃/l Luft bei 10 Min. Reaktionszeit:

With Diazo Compounds

Diazoverb. von	Färbung durch NH ₃	Empfindlichkeit	Diazoverb. von	Färbung durch NH ₃	Empfindlichkeit
Anilin	gelb	0.01	Benzidin	rosaviolett, rosa	0.015
p-Nitranilin . .	rot oder rosa	0.0025	Na-p-Aminophenylarsinat		
Sulfanilsäure .	grellygelb	0.0075 bis 0.01	(Atoxyl) . . .	intensiv gelb	0.018
Phenylhydrazin	gelb	0.035	α-Naphthylamin	violettrot	0.07
Ursol DW ¹⁾ .	rosa	0.004	β-Naphthylamin	dunkelorangebraun oder rosa	0.07
Ursol DS ¹⁾ .	rosarot	0.07			

Aldehyde, Anilin und Pyridin stören den Nachweis nicht. Die Ggw. von Halogenen setzt die Empfindlichkeit herab. Bei Verwendung von p-Nitranilin wird die Farbkr. durch SO₂ und ausnahmsweise durch Formaldehyd und Anilin, bei Verwendung von Ursol DW durch H₂S gestört, I. M. KORENMAN (*Z. anal. Ch.* **90** [1932] 116).

¹⁾ Derivat von p-Phenylendiamin.

Other

Methods

Weitere Methoden. Ein mit Natriumhypobromitlösung befeuchteter Glasstab wird durch NH₃ mit zahlreichen, einen weißen Überzug bildenden Gasblasen bedeckt; Amine geben die Rk. nicht, G. DENIGÈS (Ref. in *Chem. N.* 77 [1898] 267). — Mit einer Kupfersulfatlösung befeuchtetes Papier wird durch NH₃ blau gefärbt, H. WACKENRODER (*Arch. Pharm.* 98 [1846] 32). — Mit einer durch verd. H₂SO₄ angesäuerten Fuchsinlösung getränktes Filtrierpapier wird durch NH₃ rot gefärbt, G. KROUPA (*Ch. Ztg.* 5 [1881] 952). — Mit Wasser befeuchtetes Guajaacpapier wird durch NH₃ zeisiggrün, mit sehr verd. CuSO₄-Lsg. befeuchtetes Papier wird blau bis blaugrün gefärbt, A. GREINER (*Dingl. J.* 192 [1869] 167).

Micro

Methods

Mikroskopische Methoden. Für den mikroskop. Nachweis von NH₃ eignet sich eine Gaskammer, d. h. ein auf einem Objektträger befestigter niedriger Ring, in dem sich die NH₃ entwickelnde Lsg. befindet und der mit einem Deckglas überdeckt wird, an dessen Unterseite ein Tropfen der Reagenslsg. hängt, s. beispielsweise H. BEHRENS, P. D. C. KLEY (*Mikrochemische Analyse*, 4. Aufl., Leipzig 1921, Bd. I, S. 36).

Mit Platinchlorwasserstoffsäure. Der Nachweis, der am besten unter Verwendung der oben beschriebenen Gaskammer durchgeführt wird, beruht auf der Bildg. von schwer lösl. Krystallen des (NH₄)₂PtCl₆. NH₃ wird in einem Tropfen wss. H₂PtCl₆-Lsg. aufgefangen. Empfindlicher gestaltet sich der Nachweis durch Auffangen des NH₃ in verd. H₂SO₄- oder HCl-Lsg. und nachfolgendem Zusammenbringen des Tropfens mit H₂PtCl₆-Lsg. Erfassungsgrenze 0.1 γ NH₃, H. BEHRENS (*Z. anal. Ch.* 30 [1891] 166), s. auch H. BEHRENS, P. D. C. KLEY (l. c.), G. BREDEMANN, H. RADELOFF (*Z. Pflanzenkrankheiten Pflanzenschutz* 42 [1932] 462).

Mit Jodsäure. Spuren von NH₃ rufen auf der Oberfläche eines Tropfens einer 10%igen HJO₃-Lsg. die Bildg. charakterist., quadrat. Krystalle von NH₄JO₃ hervor, während flüchtige Amine keine Krystallabscheidung erzeugen, G. DENIGÈS (*C. r.* 171 [1920] 177).

Mit Pikrinsäure und Kupfersulfat. NH₃ wird in einer Gaskammer (s. oben) von einem Tropfen einer Mischung gleicher Teile gesätt. wss. Pikrinsäurelsg. und 0.1%iger CuSO₄-Lsg. aufgefangen; es bildet sich ein gelblichgrüner krystallin. Nd. Die Meth. eignet sich besonders zum Nachweis von NH₃ in Pyridin. Empfindlichkeitsgrenze 2 mg NH₃; in Pyridin lassen sich 0.01% NH₃ nachweisen, I. M. KORENMAN (*Z. anal. Ch.* 90 [1932] 114).

Mit Pikrinsäure und Formaldehyd. Aus einer in der Kälte gesätt. Lsg. von Pikrinsäure in wss. Formaldehyd, in der bis zur Sättigung Hexamethylentetrammoniumpikrat aufgelöst ist, scheiden sich bei der Einw. von NH₃ charakterist. Krystalle von Hexamethylentetrammoniumpikrat aus, C. KOLLO, V. TEODOSSIU (*Bl. Soc. România* 2 [1921] 100).

Mit Ölsäure. Ein am Deckglas der Gaskammer hängender Ölsäuretropfen wird durch NH₃ zuerst in charakterist. Bewegung versetzt; danach trocknet der Tropfen an der Oberfläche ein und bekommt ein charakterist. Aussehen, das den Nachweis noch von etwa 1 γ NH₃ ermöglicht, A. HERZOG (*Textilber.* 16 [1935] 52).

Detection of
Ammonia
in SolutionWith Litmus
PaperWith Copper
Sulfate and
Hydrogen
PeroxideWith Silver
Nitrate and
TanninWith Chloral
Hydrate
and
Hydrogen
SulfideWith
Diamino-
phenol**Nachweis von Ammoniak in Lösung.**

Die zunächst angeführten Methth. sind nur für den Nachweis von freiem Ammoniak in Abwesenheit anderer alkalischer Substanzen verwendbar.

Mit **Lackmuspapier.** Mikrochem. Nachweis von NH₃ s. bei I. M. KORENMAN (*Z. anal. Ch.* 97 [1934] 419).

Mit **Kupfersulfat und Wasserstoffperoxyd.** Aus einem Gemisch gleicher Teile 1%iger CuSO₄-Lsg. und 3%iger H₂O₂-Lsg. wird wie durch andere alkalisch reagierende Lsgg. so auch durch wss. NH₃-Lsgg. ein braunschwarzer, flockiger Nd. ausgefällt; beim Übersichten von 2 cm³ des Gemisches mit 0.5 cm³ einer stark verd. Alkalilsg. entsteht eine gefärbte Zone. Mit einer NH₃-Lsg. von einer Verd. 1:100000 bildet sich eine gelbe Zone, bei einer Verd. von 1:1000000 ein eben wahrnehmbarer gelber Schimmer, E. SCHMIZ (*Arch. Pharm.* 265 [1927] 115).

Mit **Silbernitrat und Tannin.** Eine stark verd. NH₃-Lsg. wird durch die auf S. 23 beschriebene AgNO₃-Tannin-Lsg. hellgelb bis dunkelrot gefärbt, K. G. MAKRIKIS (*Z. anal. Ch.* 81 [1932] 214).

Mit **Chloralhydrat und Schwefelwasserstoff.** NH₃-Lsgg. werden durch eine wss. Chloralhydrat-H₂S-Lsg. gelb gefärbt, O. CURTMAN (*New Remedies* 1888 205, zitiert nach Ref. in *Pharm. Centralhalle* 24 [1883] 416).

Mit **Diaminophenol.** Gelbfärbung der NH₃-Lsg., noch deutlich sichtbar bei einer NH₃-Verd. von 1:1000000, MANGET, MARION (*Ann. Chim. anal.* 8 [1903] 83).

Die nachfolgend aufgeführten Methth. verwenden alkalische Reagenzien und sind sowohl zum Nachweis von freiem Ammoniak als auch zum Nachweis von Ammoniumsalzen geeignet.

Mit **Quecksilberchlorid**. In einer NH₃- oder (NH₄)₂CO₃-haltigen Fl. entsteht auf Zusatz von HgCl₂-Lsg. ein weißer Nd. oder, bei Spuren von NH₃, eine weiße Trübung. In NH₄-Salzlgg. findet die Rk. erst nach Zusatz von K₂CO₃ statt, E. BOHLIG (*Lieb. Ann.* **125** [1863] 23); s. ferner, auch über die Empfindlichkeit der Rk., beispielsweise P. EINBRODT (*J. pr. Ch.* **57** [1852] 181), A. SCHÖYEN (*Z. anal. Ch.* **2** [1863] 333), C. REHSTEINER (*Schweiz. Wochenschr. Ch. Pharm.* **1868** 12, zitiert nach Ref. in *Z. anal. Ch.* **7** [1868] 353). — Die Rk. mit HgCl₂ ist weniger empfindlich als diejenige mit Nessler's Reagens, wird aber durch Alkohol nicht gestört, L. L. DE KONINCK (*Chem. N.* **69** [1894] 220). — Eine störende weiße Fällung oder Trübung, die auf Bildg. von Hg-Hydroxyd oder -Oxychlorid zurückzuführen ist, läßt sich durch Zusatz von Essigsäure beseitigen, während die durch NH₃ erzeugte Fällung von Essigsäure nur langsam angegriffen wird, A. FERRARO (*Boll. Chim. farm.* **39** [1900] 797; *C.* **1901** I 203).

With
Mercuric
Chloride

Mit **Quecksilberbromid**. Schwach alkal. HgBr₂-Lsg. erzeugt in NH₄-Salzlg. eine weiße Trübung; die Empfindlichkeit der Rk. hängt von der Menge des verwendeten Reagens ab, I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57** [1920] 1257).

With
Mercuric
Bromide

Mit **Quecksilbernatriumchlorid**. Eine schwach alkal. Lsg. von HgCl₂ und NaCl erzeugt in NH₄-Salzlgg. eine weiße Fällung oder eine trübe, blauweiße, leicht koagulierende Suspension.

With
Mercury
Sodium
Chloride

Darstellung des Reagens. Nach S. S. GRAVES (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 1177): 80 g NaCl werden in 130 cm³ Wasser und 100 cm³ kalt gesätt. HgCl₂-Lsg. unter Schütteln aufgelöst; zu der Lsg. werden dann langsam unter Umrühren 70 cm³ einer gesätt., etwa 1%igen Li₂CO₃-Lsg. zugegeben. Die meist trübe Lsg. wird durch Schütteln mit Talkpulver und Abfiltrieren geklärt. In gut verschlossenen Gefäßen ist das Reagens lange Zeit haltbar.

Nach I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57** [1920] 1257): 2,5 g NaCl, 2,5 g HgCl₂, 8 g NaHCO₃ und 1,2 g Na₂CO₃ werden in 100 cm³ Wasser aufgelöst; die Lsg. wird von dem entstehenden Nd. durch Abhebern befreit.

Anwendung und Empfindlichkeit. Die Quecksilbernatriumchloridlsg. eignet sich besonders für die nephelometr. Best. des NH₄⁺; vgl. hierzu S. 40. — Der Nachweis wird durch Salze, die bei Verwendung von Nessler's Reagens störend wirken, nicht beeinträchtigt. Das Reagens ist nicht weniger empfindlich als Nessler's Reagens, S. S. GRAVES (l. c. S. 1172, 1173); s. auch S. TASHIRO (*Am. J. Physiol.* **60** [1922] 525). — Die Empfindlichkeit für das nach KOLTHOFF dargestellte Reagens beträgt 0,1 mg NH₃/l, I. M. KOLTHOFF (l. c.).

Mit **Nessler's Reagens**. Bei der Einw. von Nessler's Reagens auf eine NH₄-Salzlg. bildet sich eine braune Fällung; in Ggw. kleiner NH₄-Salzmengen und bei Abwesenheit nennenswerter Mengen anderer Salze bleibt die Lsg. durchsichtig und wird gelb bis braun gefärbt. Näheres über die Rk. s. in „Quecksilber“ Syst.-Nr. 34. — Die fast stets geringe Beständigkeit des Reagens sowie der störende Einfluß vieler Verb. sind die Hauptnachteile beim Nachweis und bei der Best. mit Nessler's Reagens.

With
Nessler's
Reagent

Darstellung des Reagens. Nach der ursprünglichen Vorschrift von J. NESSLER (*Dissert. Freiburg i. Br.* 1856, S. 27; *C.* **1856** 538) wird das Reagens durch Auflösen von HgJ₂ in wss. KJ-Lsg. und Vermischen der Lsg. mit einer wss. KOH-Lsg. dargestellt. Von den zahlreichen Abänderungen und Verbesserungen dieser Vorschrift werden im nachfolgenden nur einzelne gebracht. Nach einigen Angaben wird KJ durch LiJ oder KBr ersetzt; an Stelle von KOH wird auch NaOH oder LiOH verwendet. Die Bezeichnung „Nessler's Reagens“ bezieht sich daher nicht nur auf die alkal. Lsg. von 2 KJ · HgJ₂.

Beim Aufbewahren ist Nessler's Reagens gegen Licht zu schützen.

Nach L. W. WINKLER (*Ch. Ztg.* **23** [1899] 541), s. auch F. P. TREADWELL (*Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, herausgegeben von W. D. TREADWELL, 15. Aufl., Leipzig-Wien 1935, Bd. 1, S. 73) wird zur Darst. des Reagens zu einer Lsg. von 10 g HgJ₂ und 5 g KJ in wenig Wasser eine kalte Lsg. von 20 g NaOH in wenig Wasser zugegeben und das Gemisch nach Erkalten auf 100 cm³ aufgefüllt. F. P. TREADWELL (l. c.) verwendet aus HgCl₂ und KJ frisch dargestelltes HgJ₂.

Nach O. v. FRIEDRICHS (*Arch. Pharm.* **259** [1921] 162, 164), im wesentlichen in Anlehnung an die Meth. von G. FRERICHS, E. MANNHEIM (*Apoth. Ztg.* **29** [1914] 973), werden 2 g KJ, 3,5 g fein zerriebenes HgJ₂ und 3 cm³ H₂O nach Auflösung zu 60 cm³ 5 n-KOH-Lsg. gegeben. Die Lsg. wird

auf 100 cm³ aufgefüllt und nach einigen Tagen vom Bodensatz abgossen oder durch Asbest filtriert. Durch die Darstellungsmeth. werden die sich sonst schädlich auswirkenden Überschüsse an Hg⁺⁺ bzw. an KJ vermieden.

Nach R. C. FREDERICK (*Analyst* **50** [1925] 183) wird die Empfindlichkeit des Reagens durch Zusatz von HgCl₂-Lsg. bis zur deutlichen, aber nach einigen Std. verschwindenden Trübung erhöht. Vgl. die Darstellungsmeth. nach H. D. RICHMOND (*Analyst* **50** [1925] 67).

L. W. WINKLER (*Z. Unters. Nahrungs-Genußmittel* **49** [1925] 164) stellt zum Nachweis von NH₃ in natürlichen Wässern ein Reagens her durch Auflösen von 1 g HgJ₂, 5 g KBr und 2.5 g NaOH in 25 cm³ natürlichem Wasser von etwa 10° Härte; die dabei stattfindende Abscheidung von CaCO₃ und Mg(OH)₂ erleichtert die Klärung der Lsg.

Für colorimetr. Bestst. eignet sich das nach O. FOLIN, H. WU (*J. biol. Chem.* **38** [1919] 89), s. hierzu J. H. YOE (*Photometric Chemical Analysis, New York-London* 1928, Bd. 1, S. 447), hergestellte Reagens. Nach einer modifizierten Darstellungsweise von F. C. KOCH, T. L. McMEEKIN (*J. Am. Soc.* **46** [1924] 2066) wird eine Lsg. von 30 g KJ und 22.5 g Jod in 20 cm³ Wasser mit 30 g reinem metall. Hg versetzt und das Gemisch unter Köhlen geschüttelt. Sobald die überstehende Fl. nicht mehr gelb gefärbt erscheint, wird sie dekantiert. Die Lsg. muß Spuren von freiem Jod enthalten und ist, falls dies nicht zutrifft, mit einer Jodlsg. der oben angegebenen Konz. tropfenweise zu versetzen, bis in einer Probe ein Jodüberschuß durch Stärkelsg. eben nachweisbar wird. Die auf 200 cm³ verd. Lsg. wird mit 975 cm³ einer genau 10%igen NaOH-Lsg. vermischt. — Die zu verwendende NaOH-Lsg. muß carbonatfrei sein. Eine solche Lsg. erhalten O. FOLIN, H. WU (l. c. S. 90) durch Verdünnen einer vollständig gesätt., von abgesetztem Na₂CO₃ abgetrennten NaOH-Lsg. L. N. LAPIN, W. E. KILL (*Z. klin. Med.* **118** [1931] 281) reinigen die NaOH-Lsg. mit BaCl₂ und Alkalicarbonat. — L. S. WALTERS (*Australian J. experim. Biol. med. Sci.* **7** [1930] 114) ersetzt NaOH durch LiOH. — Nach H. J. FUCHS (*Z. physiol. Ch.* **223** [1934] 145) wird die Meth. von F. C. KOCH, T. L. McMEEKIN (l. c.) weiter dadurch vervollkommen, daß an Stelle von KJ 32.5 g LiJ·H₂O verwendet werden; die LiOH-Lsg. wird nach besonderer Vorschrift hergestellt und gereinigt. Die Lsg. ist sorgfältig gegen NH₃ und CO₂ zu schützen. Sie ist außerordentlich beständig und wird selbst durch Licht nach Monaten nicht verändert; die Zus. der Lsg. erschwert auch weitgehend das Ausflocken der Farbstoffteilchen während der Best.

Über ein Reagens, in dem K durch Zn ersetzt ist, s. D. PULLMAN (*Analyst* **44** [1919] 124). — Über eine jodfreie, Nessler's Reagens entsprechende, aus KBr, Hg(NO₃)₂ und KOH herzustellende Lsg., die in verd. NH₃-Lsgg. eine weiße Trübung erzeugt, s. P. GUYOT (*Chimiste* **4** [1870] 122, zitiert nach Ref. in *Z. anal. Ch.* **9** [1870] 253).

Vergleich der Anwendbarkeit der nach verschiedenen Methth. hergestellten Reagenzien s. z. B. bei O. v. FRIEDRICHS (*Arch. Pharm.* **259** [1921] 163), H. E. WIRTH, R. J. ROBINSON (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **5** [1933] 294).

Empfindlichkeit des Nachweises. Die Empfindlichkeit ist sehr groß, jedoch lassen sich keine genauen Angaben machen. Sie hängt wesentlich von der Art der Herst. des Reagens ab; die dadurch bedingten Unterschiede können erheblich sein, vgl. z. B. die Zusammenstellung bei O. v. FRIEDRICHS (l. c.). Außerdem unterliegt das Reagens und damit auch die Empfindlichkeit des Nachweises in den meisten Fällen einer dauernden Veränderung, die sich oft, auch bei sorgfältigster Aufbewahrung, durch allmähliche Entstehung eines Nd. im Reagens äußert, H. J. FUCHS (*Z. physiol. Ch.* **223** [1934] 144). — Nach H. J. FUCHS, M. v. FALKENHAUSEN (*Bioch. Z.* **245** [1932] 305) sollen sich annähernd 0.01 γ NH₃ noch nachweisen lassen; nach D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (*J. biol. Chem.* **102** [1933] 499) beträgt die Grenzkonz. des nachweisbaren NH₃ für das nach KOCH, McMEEKIN dargestellte Reagens 1 γ N in 5 cm³. — Zum Teil widersprechende Angaben über den Einfluß der Dauer der Aufbewahrung auf die Empfindlichkeit des Reagens s. z. B. bei H. D. RICHMOND (*Analyst* **50** [1925] 67, 336), R. C. FREDERICK (*Analyst* **50** [1925] 183), H. E. WIRTH, R. J. ROBINSON (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **5** [1933] 294). — Über den Nachweis durch Übersichten von Nessler's Reagens mit der zu untersuchenden Lsg. s. E. SCHMIZ (*Arch. Pharm.* **265** [1927] 116).

Störende Einflüsse. Die Rk. zwischen Nessler's Reagens und NH₃ wird durch verschiedene anorgan. Verbb. gestört oder abgeschwächt; Näheres darüber und über die Maßnahmen zur Verhütung dieser Störungen s. S. 38. — Die Empfindlichkeit des Reagens wird durch Alkohol herabgesetzt; in Lsgg. von NH₃ in absol. Alkohol wird durch Nessler's Reagens nur eine helle Trübung erzeugt, L. L. DE KONINCK (*Chem. N.* **69** [1894] 220, s. auch *Z. anal. Ch.* **32** [1893] 188). — Bei

Ggw. von Aminen, Proteinen und verschiedenen anderen organ. Verbb. ist Nessler's Reagens zum Nachweis kleiner NH₃-Mengen unbrauchbar, P. THOMAS (*Bl. Soc. chim.* [4] 11 [1912] 796), G. DENIGÈS (Ref. in *Chem. N.* 77 [1898] 267).

Mit **Kaliumjodid und Hypochlorit**. In verd. NH₄-Salzlgg. bildet sich auf Zusatz einiger Tropfen 10%iger KJ-Lsg. und einiger Tropfen NaClO-Lsg. ein schwarzer Nd. von Jodstickstoff, A. TRILLAT, TURCHET (*C. r.* 140 [1905] 374; *Bl. Soc. chim.* [3] 33 [1905] 308), J. A. SANCHEZ (*An. Argentina* 14 [1926] 366), A. AGRESTINI, M. STANGANELLI (*Ann. Chim. applic.* 20 [1930] 482), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 593. — Nach A. TRILLAT, TURCHET (l. c.) werden noch 2 mg NH₃/l nachgewiesen; nach A. AGRESTINI, M. STANGANELLI (l. c.) liegt die Empfindlichkeit bei 1:5000. — Die Rk. eignet sich besonders für die Unters. natürlicher Wässer. Sie wird durch verschiedene Verbb., die den Nachweis mit Nessler's Reagens stören, insbesondere durch HCO₃' , SO₃'', Urin und Albuminoide nicht beeinträchtigt und ermöglicht einen NH₄-Nachweis neben Aminen, Säureamiden, Ureiden, Pyridinderivaten, NO₂' und NO₃' , A. TRILLAT, TURCHET (l. c.), J. A. SANCHEZ (l. c.). — Die Rk. eignet sich ferner zum Nachweis von NH₃ im Harn; sie wird durch Sulfide, Mercaptane und ähnliche Verbb. nicht beeinflusst, A. AGRESTINI, M. STANGANELLI (l. c.).

With
Potassium
Iodide and
Hypo-
chlorite

Mit **Phenol und Hypochlorit**. Auf Zusatz von Phenollsg. und NaClO-Lsg. wird eine NH₃- oder NH₄'-haltige Lsg. intensiv blau gefärbt. Außer durch Methylamin und Glykokoll, die mit Phenol und Hypochlorit die gleiche Farbrk. geben, wird der Nachweis durch andere Verbb., z. B. durch Proteine und Amine, nicht oder nur unwesentlich beeinflusst, P. THOMAS (*Bl. Soc. chim.* [4] 11 [1912] 796), s. auch H. L. VISSER (*Pharm. Weekbl.* 48 [1911] 1001). — Nach D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (*J. biol. Chem.* 102 [1933] 499) ist der Nachweis mit Na-Phenolat- und mit KClO-Lsg., bei Einhalten bestimmter Arbeitsvorschriften, empfindlicher als der Nachweis mit Nessler's Reagens nach der Darstellungsweise von KOCH, McMEEKIN (vgl. S. 26). — Auch mit NaBrO geben NH₄-Salze bei Ggw. von Phenol, o- oder m-Kresol eine blaue Färbung, die beim Ausschütteln mit Äther, Toluol und Xylol nicht in die nichtwss. Schicht übergeht, L. LAPIN, W. HEIN (*Z. anal. Ch.* 98 [1934] 237), vgl. unten.

With Phenol
and Hypo-
chlorite

Mit **Thymol und Hypobromit**. Zu 5 cm³ der zu untersuchenden, alkal. oder neutralen Lsg. wird zuerst 1 cm³ einer Lsg., die aus 2 g Thymol, 10 cm³ 2 n-NaOH-Lsg. und 90 cm³ Wasser besteht, danach 1 cm³ einer Lsg., die aus 100 cm³ Bromwasser und 35 cm³ 2 n-NaOH-Lsg. bereitet ist, zugegeben, das Ganze vermischt und 20 Min. stehen gelassen. Bei Ggw. von NH₃ entsteht eine tiefblaue bis grünlichblaue Färbung. Nach Ausschütteln der Lsg. mit einigen Kubikzentimetern Äther geht der entstandene Farbstoff mit roter Farbe in die äther. Schicht über, P. A. HANSEN (*Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkunde I* 115 [1930] 389). Nach L. LAPIN, W. HEIN (*Z. anal. Ch.* 98 [1934] 238) nehmen Äther und Chloroform den Farbstoff mit violetter, Kohlenwasserstoffe mit roter Farbe auf. Zum Nachweis in 5 cm³ Fl. werden nach L. LAPIN, W. HEIN (l. c. S. 239) 1 cm³ einer 25%igen alkohol. Thymollsg. und 12 bis 15 cm³ einer aus 1 Vol. 2 n-NaOH-Lsg. und 2 Vol. eines gesätt. Bromwassers frisch hergestellten NaBrO-Lsg. verwendet und das Gemisch nach 1 bis 2 Min. mit 3 cm³ Äther oder Xylol ausgeschüttelt. — Nach P. A. HANSEN (l. c.) liegt die Empfindlichkeit, bezogen auf N, bei 1:1000000; nach L. LAPIN, W. HEIN (l. c.) sind noch 0.01 mg NH₃ in 100 cm³ nachweisbar. — Die Rk. tritt nur in verd. Lsgg. ein. Die Farbrk. wird ferner durch Methylamin und schwach durch Glykokoll und Alanin hervorgerufen, P. A. HANSEN (l. c.). Von Kationen stören nur Pb und Pt, von Anionen nur S'', das durch Überschuß von NaBrO-Lsg. unschädlich gemacht werden kann. Ferner wird die Rk. durch Hydrazonium- und Hydroxylammoniumsalze, durch H₂O₂ und durch Anilin gestört oder vorgetäuscht. Im übrigen stören organ. Verbb. nicht, L. LAPIN, W. HEIN (l. c.).

With Thymol
and Hypo-
bromite

Mit **p-Nitrodiazobenzol**. S. auch unter Nachweis von gasförmigem NH₃ „Mit Diazoverbindungen“ S. 23. — Zur Herst. des Reagens wird 1 g p-Nitranilin in 20 cm³ Wasser und 2 cm³ HCl-Lsg. unter Erwärmen aufgelöst; die Lsg. wird unter starkem Schütteln mit 160 cm³ Wasser verdünnt und nach Abkühlen mit 20 cm³ einer 2.5%igen NaNO₂-Lsg. vermischt. Das mit der Zeit trüb werdende Reagens wird durch Filtration wieder verwendbar gemacht. Zum Nachweis von NH₄' sind 10 cm³ der zu untersuchenden Fl. mit 10 bis 15 Tropfen Reagens zu vermischen und dann mit 10%iger NaOH-Lsg. tropfenweise unter beständigem Schütteln zu versetzen. Je nach dem NH₃-Gehalt färbt sich die Lsg. gelb bis rot. Nach Zusatz von Säure wird die Lsg. entfärbt; die sich dabei abscheidenden Krystalle lösen sich in NaOH-Lsg. mit intensiv rotvioletter Farbe auf, E. RIEGLER (*Bl. Soc. Sciințe București* 6 [1897] 335; *Ch. Ztg. Repert.* 21 [1897] 307), s. auch G. GUTZWEIT (*Helv.*

With p-Nitro-
diazobenzene

chim. Acta **12** [1929] 730). — Zum mikrochem. Nachweis wird auf eine Tüpfelplatte 1 Tropfen der zu untersuchenden, schwach sauren oder neutralen Lsg. gebracht, 1 Tropfen der Reagenslg. nach E. RIEGLER (l. c.) hinzugefügt und dann etwas CaO eingetragen. Bei Ggw. von NH₄⁺ entsteht sofort rings um das Calciumoxyd eine rote Zone. Erfassungsgrenze 0.67 γ NH₃; Grenzkonz. 1:75000, F. FEIGL (*Mikrochemie* **7** [1929] 20; *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, 2. Aufl., Leipzig 1935, S. 269).

Detection of
Ammonium
Ion Using
Precipitation
Reactions

Nachweis des Ammoniumions durch Fällungsreaktionen.

Mit **Calciumeisen(II)-cyanid**. NH₄⁺ wird als weißer Nd. von (NH₄)₂Ca[Fe(CN)₆] durch eine wss.-alkohol. Lsg. eines Gemisches von Na₄[Fe(CN)₆] und CaCl₂ oder durch eine wss.-alkohol. Ca₂[Fe(CN)₆]-Lsg. praktisch quantitativ gefällt. K⁺, Rb⁺, Cs⁺, Tl⁺ werden mitgefällt. Die erforderliche Alkoholkonz. des Reagens hängt von der Ionenkonz. der zu untersuchenden Lsg. und von der Temp. während der Best. ab, T. GASPAR Y ARNAL (*An. Españ.* **24** [1926] 99, **30** [1932] 398). — Über die Fällung des NH₄⁺ durch Eisen(II)-cyanide s. ferner in „Eisen“ Syst.-Nr. 59, Tl. B, S. 592.

With
Calcium
Iron(II)
Cyanide

Mit **Uranylsalzen**. Mit einer Lsg. von UO₂CrO₄, dargestellt aus UO₂(NO₃)₂ und Na₂CrO₄ im stöchiometr. Verhältnis, geben NH₄-Salze einen gelben Nd., der in überschüssiger UO₂(NO₃)₂-Lsg. sowie in konz. NaCl-Lsg. lösl. ist, T. GASPAR Y ARNAL (*An. Españ.* **26** [1928] 184; *Technik Ind. Schweiz. Ch. Ztg.* **1929** 70). — Über die Möglichkeit des mikrochem. Nachweises mit Uranylacetat s. E. M. CHAMOT, H. A. BEDIENT (*Mikrochemie* **6** [1928] 21, 18).

With Uranyl
Salts

As Ammo-
nium
Phospho-
molybdate
or Phos-
photung-
state

Als **Ammoniummolybdänsäurephosphat** oder als **Ammoniumwolframsäurephosphat**. Gelber Nd. mit Molybdänsäurephosphorsäure, P. FALCIOLA (*Trattato di Chimica Analitica Qualitativa*, Mailand 1929, Bd. I, S. 489). — Über den Nachweis mit Na-Molybdänsäurephosphat s. F. L. SONNENSCHNIG (*J. pr. Ch.* **56** [1852] 302). — Weißer kristallin. Nd. mit Na-Wolframsäurephosphat, P. FALCIOLA (l. c.).

Zinn(II)-chlorid in wss., mit KOH versetzter Lsg. erzeugt in NH₄-Salzlgg., ähnlich wie in Na-Salzlgg., eine weiße Trübung, H. HAGER (*Pharm. Centralhalle* **25** [1884] 292); vgl. P. FALCIOLA (l. c.).

With Tin(II)
Chloride

Mit **Natriumkobalt(III)-nitrit**. Gelber, schwer lösl. Nd.; die Rk. ist weniger empfindlich als die mit K-Salzen, s. beispielsweise P. FALCIOLA (l. c.). Durch Zusatz von Alkohol kann die Fällung quantitativ gestaltet werden, J. WEBER, W. KRANE (*Z. physiol. Ch.* **165** [1927] 46).

With Sodium
Cobalt(III)
Nitrite

Mit **Platinchlorwasserstoffsäure**. Gelber Nd., der in kaltem Wasser schwer, in Alkohol unlösl. ist, durch NaOH zersetzt wird und beim Glühen nur Pt hinterläßt, s. beispielsweise A. RÜDISÜLE (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Bern 1923, Bd. 6, S. 380), P. FALCIOLA (l. c. S. 488).

With
Hydrogen
Chloro-
platinate

Mit **organischen Reagenzien**. Weinsäure fällt aus kalten NH₄-Salzlgg. einen weißen, kristallin. Nd., dessen Bildg. durch Zusatz von Na-Acetat begünstigt wird. Leichter wird NH₄⁺ durch Natriumhydrotartrat gefällt, s. beispielsweise A. RÜDISÜLE (l. c.), P. FALCIOLA (l. c. S. 489). — Über einen wenig empfindlichen Nachweis mit Natriumpikrat s. C. REICHARD (*Ch. Ztg.* **27** [1903] 1007). — Durch Alizarin S (Na-Alizarinmonosulfonat) wird ein dunkelgelber, körniger, in 1%iger Essigsäure lösl. Nd. erzeugt, F. G. GERMUTH, C. MITCHELL (*Am. J. Pharm.* **101** [1929] 48).

With Organic
Reagents

Micro
Methods

Mikroskopische Methoden. Als Ammoniummagnesiumphosphat. 1 Tropfen der zu untersuchenden, mit MgSO₄ versetzten Lsg. läßt man mit 1 Tropfen einer Lsg. von Na-Phosphat und NaHCO₃ nach gelindem Erwärmen zusammenfließen. Erfassungsgrenze etwa 0.05 γ NH₃. Ungenau bei Ggw. von Ca-Salzen, H. BEHRENS (*Z. anal. Ch.* **30** [1891] 166).

Mit Wolframsäurekieselsäure in 10%iger Lsg. Rhombendodekaeder und Würfel, verschieden von den durch K-Salze erzeugten Krystallen. In einem Gemisch von NH₄Cl mit der hundertfachen Menge NaCl läßt sich NH₄⁺ mit diesem Reagens noch nachweisen, L. ROSENTHALER (*Mikrochemie* **2** [1924] 30, 32).

Mit Pikrinsäure in 1%iger wss. Lsg. beim Zusammenbringen mit der festen zu untersuchenden Subst., C. FRANGOPOL (*Bull. Chim. pura appl. Soc. Române Chim.* **37** [1934] 260; *C.* **1935** 11 2250).

Mit Formaldehyd und Jod. Man läßt die zu untersuchende, mit wenig Formaldehyd versetzte Lsg. an der Luft verdunsten und gibt zu dem Rückstand eine J₂-KJ-Lsg. zu; bei Ggw. von NH₄⁺ entstehen charakterist. Krystalle, C. VAN ZILP (*Pharm. Weekbl.* **57** [1920] 1346, **55** [1918] 45).

Mit weiteren organischen Verbindungen. Krystallrosetten mit β -Naphthylammoniumchlorid, E. B. DETWILER, M. L. WILLARD (*Mikrochemie* **12** [1932/1933] 263). — Über den mikroskop. NH₄⁺-Nachweis mit wss. Lsgg. der Na-Salze von o- und p-Nitrophenol, 2,4- und 2,6-Dinitrophenol, Trinitro-m-Kresol, Trinitroresorcin, α -Oxynaphthoesäure, α -Naphthalinsulfosäure s. L. ROSENTHALER (*Mikrochemie* **2** [1924] 29).

Bestimmung des Ammoniumions und des Ammoniaks.

Determination of Ammonium Ion and of Ammonia
Preparation of Standard Solutions

Herstellung von Vergleichslösungen. Zur Best. des NH₄⁺, namentlich nach colorimetr. und nephelometr. Methth., werden Vergleichslsgg. von reinem NH₄-Salz gebraucht. Für diesen Zweck eignet sich am besten (NH₄)₂SO₄, s. beispielsweise H. C. MOORE (*Cotton Oil Press* **5** Nr. 6 [1924] 30). — Zur Herst. eines vollkommen reinen Präparates wird reines (NH₄)₂SO₄ durch eine NaOH-Lsg. zersetzt und das NH₃-Gas in reiner H₂SO₄-Lsg. aufgefangen. Aus der Lsg. wird (NH₄)₂SO₄ durch Alkohol gefällt, abfiltriert, wieder in Wasser aufgelöst und ausgefällt, mit Alkohol ausgewaschen und über H₂SO₄ getrocknet, O. FOLIN, C. J. FARMER (*J. biol. Chem.* **11** [1912] 496). — Über die Konservierung von (NH₄)₂SO₄-Lsgg. mit HgCl₂ s. J. K. PARNAS (*Bioch. Z.* **155** [1925] 250).

Über die Herst. von NH₃-freiem Wasser s. S. 21.

Isolierung des Ammoniaks.

Isolation of Ammonia
General

Allgemeines. Zur Best. von NH₃ ist oft eine Trennung von den anderen in der Lsg. enthaltenen Stoffen erforderlich. Die Vollständigkeit dieser Trennung sowie des Auffangens des abgetrennten gasförmigen NH₃ bildet einen wesentlichen Faktor für die Genauigkeit der Best. Schwierigkeiten treten hauptsächlich auf bei der Dest. von NH₃ aus stark salzhaltigen Lsgg., insbesondere aus den beim Anschluß von N-haltigen Substst. nach dem KJELDAHL-Verf. gewonnenen, ferner bei der Trennung des NH₃ von anderen N-haltigen Substst., die von alkal. Fl. unter NH₃-Entw. angegriffen werden können, z. B. bei der Trennung von Harnstoff, Eiweißstoffen, Alkaloiden und anderen, das Ammoniak in Blut, Urin, Pflanzen usw. begleitenden Stoffen. Im ersten Falle können vor allem durch den Siedeverzug Störungen verursacht werden; sie sind z. B. durch Anwendung der Wasserdampfdest. oder durch Durchleiten eines Luftstromes zu beheben. S. hierüber beispielsweise die Zusammenstellung bei A. FRIEDRICH (*Mikrochemie* **13** [1933] 99). — In Ggw. von Substst., die leicht NH₃ abspalten, wird nach einem von J. B. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **29** [1850] 476) stammenden Vorschlag zur Freisetzung des NH₃ eine MgO-Suspension verwendet oder NH₃ bei niedriger Temp. unter Anwendung eines Luftstromes oder eines Vak. übergetrieben. Fast gleichzeitig wird von TH. SCHLOESING (*Ann. Chim. Phys.* [3] **31** [1851] 155) ein Verf. ausgearbeitet, bei welchem NH₃ im geschlossenen Raum bei gewöhnl. Temp. durch Ca(OH)₂ in Freiheit gesetzt und in vorgelegter Säure absorbiert wird. Zahlreiche Abänderungen dieser Arbeitsweisen und andere Vorschläge haben ebenfalls zum Ziel, NH₃ durch möglichst schwach alkal. Verb. in Freiheit zu setzen und es bei möglichst niedriger Temp. aus der Lsg. zu entfernen. NH₄⁺ läßt sich ferner mit Hilfe von Na-Permutit oder durch Anwendung geeigneter Fällungsmittel isolieren.

In den folgenden, die Isolierung des Ammoniaks betreffenden Abschnitten wird im wesentlichen nur die neuere Literatur (in Auswahl) berücksichtigt. Über die ältere Literatur s. z. B. die Zusammenstellung bei A. RÜDISÜLE (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Bern 1923, Bd. 6, S. 392 bis 524, 1797 bis 1799).

Durch Verflüchtigung und Absorption von Ammoniak. **Freisetzung von Ammoniak** aus seinen Salzen bei Ggw. von NH₃ abspaltenden organ. Substst. Zur quantitativen Entfernung des NH₃ durch Dest. soll nach M. S. NICHOLS, M. E. FOOTE (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **3** [1931] 311) der p_H-Wert der zu untersuchenden Lsg. mindestens 7.4 betragen. — Über die erforderliche Alkalität der Lsg. und ihre Abhängigkeit von der Anwesenheit anderer N-haltiger Substst. sowie über die Art des zu verwendenden Alkalis und der Puffersubst. s. beispielsweise J. K. PARNAS (*Bioch. Z.* **155** [1925] 249), M. S. NICHOLS, M. E. FOOTE (l. c.), D. BACH (*Bl. Sci. pharmacol.* **39** [1932] 612), E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* **27** [1933] 422), O. FOLIN (*J. biol. Chem.* **97** [1934] 147), G. W. PUCHER, H. B. VICKERY, C. S. LEAVENWORTH (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 153). — Über die Verwendung von MgO zur Freisetzung von NH₃ s. beispielsweise D. N. PRJANISCHNIKOW, A. A. SCHMUCK (*Analyse der anorganischen Stickstoffverbindungen NH₃, NO₂, NO₃* in: G. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Wien 1932, Bd. 2, Tl. 1, S. 89). Saure Lsgg. sollen dabei nicht mit MgO neutralisiert werden, da ein Überschuß an Mg-Ion eine störende Erniedrigung des Teildruckes von NH₃ bewirkt, K. TÄUFEL, C. WAGNER, W. PREISS (*Z. ang. Ch.* **41** [1928] 286); vgl. S. 56.

By Vaporization and Absorption of Ammonia.
Liberating the Ammonia

Transfer by
Distillation

Übertreiben durch Destillation. S. hierzu die Literaturübersicht bei A. FRIEDRICH (*Mikrochemie* **13** [1933] 99).

Unter gewöhnl. Bedingungen: Neuere Literatur, H. J. FUCHS (*Bioch. Z.* **176** [1926] 32), A. C. ANDERSEN, B. N. JENSEN (*Z. anal. Ch.* **67** [1926] 427, **83** [1931] 114), S. KÜHNEL HAGEN (*Z. anal. Ch.* **83** [1931] 165), J. W. CAVETT (*J. Labor. clin. Med.* **17** [1931] 79), W. LEPPER (*Z. anal. Ch.* **91** [1932/1933] 15), E. SCHULEK, G. VASTAGH (*Z. anal. Ch.* **92** [1933] 354), G. E. GIBBS, P. L. KIRK (*Mikrochemie* **16** [1934/1935] 29).

Mit Wasserdampf: J. K. PARNAS, R. WAGNER (*Bioch. Z.* **125** [1921] 253), vgl. hierzu F. PREGI (*Die quantitative organische Mikroanalyse*, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 122); H. LÜHRIG (*Pharm. Centralhalle* **62** [1921] 438), O. GERNGROSS, W. E. SCHAEFER (*Z. ang. Ch.* **36** [1923] 392), H. KLEINMANN (*Bioch. Z.* **179** [1926] 290, 294), S. KRAUZE (*Roczniki Farmacji* [poln.] **4** [1926] 64), J. GREEN (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **3** [1931] 160), F. A. HOPPE-SEYLER (*Mikrochemie* **10** [1932] 446), G. COLOMBO (*Boll. Staz. sperim. Seta* **3** [1933] 85), F. RAPPAPORT (*Mikrochemie* **14** [1933/1934] 52), S. ŠKRAMOVSKÝ (*Časopis českoslov. Lékárnictva* [tschech.] **14** [1934] 249).

Unter vermindertem Druck: Über eine Modifikation der Meth. von A. LONGI (*Landwirtschaftl. Versuchsstat.* **32** [1886] 22) s. D. N. PRJANISCHNIKOW, A. A. SCHMUCK (*Analyse der anorganischen Stickstoffverbindungen NH₃, NO₂, NO₃* in: G. KLEIN, *Handbuch der Pflanzenanalyse*, Wien 1932, Bd. 2, Tl. 1, S. 90). S. ferner R. V. STANFORD (*Biochem. J.* **17** [1923] 847), S. BALACHOWSKI, B. BRUNS (*Bioch. Z.* **256** [1932] 292), G. W. PUCHER, H. B. VICKERY, C. S. LEAVENWORTH (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 153). — Über den Einfluß der Temp. auf die Flüchtigkeit des NH₃ und über die Absorbierbarkeit heißer NH₃-Dämpfe durch Säurelsg. s. A. HAHN, E. KOOTZ (*Bioch. Z.* **105** [1920] 221, 223).

Mit Wasserdampf unter vermindertem Druck: J. K. PARNAS, J. HELLER (*Bioch. Z.* **152** [1924] 6), T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 250), D. BACH (*Bl. Sci. pharmacol.* **39** [1932] 608), MAYSURIAN laut D. N. PRJANISCHNIKOW, A. A. SCHMUCK (l. c. S. 93).

Im Wasserdampf- und Luftstrom: R. F. MCCrackan, E. PASSAMANECK, K. E. HARMAN (*J. Labor. clin. Med.* **11** [1926] 679), J. WEBER, W. KRANE (*Z. physiol. Ch.* **165** [1927] 49).

Dest. unter Zusatz von Alkohol: R. HOTTINGER (*Bioch. Z.* **60** [1914] 345, 348), s. auch unter „Übertreiben im Luftstrom“ unten.

Über das Übertreiben von NH₃ unter Erwärmen mit Hilfe eines Luftstromes s. unten.

Über Fehlerquellen, insbesondere über Störung durch flüchtige alkal. Verb., die von Kautschukteilen der Apparatur abgegeben werden können, s. beispielsweise E. SCHULEK, G. VASTAGH (*Z. anal. Ch.* **92** [1933] 352). — Über die Verluste an NH₃, die durch Unvollständigkeit der Absorption entstehen, und über ihre Behebung durch einen zweckmäßigen Absorptionsapp. s. H. S. MILLER (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **8** [1936] 50).

Transfer in
an Air
Stream

Übertreiben im Luftstrom. Über die Durchführung der Best. durch Übertreiben des NH₃ mittels eines Luftstromes bei gewöhnl. Temp. oder in der Wärme s. beispielsweise die Angaben von P. A. KOBER (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 2568), E. ABDERHALDEN, A. FODOR (*Z. physiol. Ch.* **98** [1916/1917] 193), V. HENRIQUES, E. CHRISTIANSEN (*Bioch. Z.* **78** [1917] 172, **80** [1917] 297), A. LECLÈRE (*J. Pharm. Chim.* [7] **17** [1918] 161), B. S. DAVISSON (*J. ind. eng. Chem.* **10** [1918] 603), P. GÉRARD (*C. r. Soc. Biol.* **82** [1919] 1187), L. PINCUSOHN (*Bioch. Z.* **99** [1919] 269), T. P. NASH JR., S. R. BENEDICT (*J. biol. Chem.* **48** [1921] 470), S. EDLBACHER (*Die wichtigsten Mikromethoden zur Untersuchung von Blut, Plasma und Serum* in: F. HOPPE-SEYLER, *Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse*, herausgegeben von H. THIERFELDER, 9. Aufl., Berlin 1924, S. 836), V. C. MYERS (*Practical Chemical Analysis of the Blood*, 2. Aufl., London 1924, S. 44), S. KRAUZE (*Roczniki Farmacji* [poln.] **4** [1926] 63), K. TÄUFEL, C. WAGNER, H. DÜNWALD (*Z. ang. Ch.* **41** [1928] 285), G. J. COX, F. BRIGGS, L. HUDSON (*J. Labor. clin. Med.* **14** [1928] 159), O. FOLIN (*J. biol. Chem.* **97** [1934] 142, 149), W. B. MELDRUM, R. MELAMPY, W. D. MYERS (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **6** [1934] 63), A. W. THOMAS, M. A. VAN HAUWAERT (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **6** [1934] 338), CHEMISCHES LABORATORIUM FRESSENIUS (*Ch. Fabrik* **9** [1936] 182). — Über die Anwendung eines Luftstromes in Kombination mit Vakuumdest. in Ggw. von Methylalkohol s. J. Y. YEE, R. O. E. DAVIS (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 259).

Über die Eignung von Borsäurelsgg. zur Absorption von NH₃ bei der Luftstrommeth. s. G. J. COX, F. BRIGGS, L. HUDSON (l. c.), vgl. S. 33. — Über die Wahl einer organ. Fl., die zum Verhindern des Schäumens zugesetzt wird sowie über zweckentsprechende Absorptionsapparate s. die oben angeführte Literatur.

Methode nach Schloesing (Freisetzung und Absorption von NH₃ im geschlossenen Raum bei gewöhnl. Temp.). Neuere Literatur: W. MESTREZAT, M.-P. JANET (*Bl. Soc. Chim. biol.* 4 [1922] 154), R. MOOG (*C. r. Soc. Biol.* 86 [1922] 709). — Schnell durchführbare mikroanalyt. Best. (Übertreiben von NH₃ in gelinder Wärme), P. FLEURY (*J. Pharm. Chim.* [8] 20 [1934] 321), P. BALÄTRE (*J. Pharm. Chim.* [8] 22 [1935] 107); Präzisionsbest. mit vereinfachter Apparatur, E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* 27 [1933] 419, 425), G. E. GIBBS, P. L. KIRK (*Mikrochemie* 16 [1934/1935] 25, 27), H. BORSOOK (*J. biol. Chem.* 110 [1935] 484). — Über eine ähnliche Meth. s. K. LINDERSTRÖM-LANG, H. HOLTER (*Z. physiol. Ch.* 220 [1933] 6).

*Schloesing
Method*

Mit Permutit. Über die Trennung des NH₄⁺ von organ. N-Verbb. nach O. FOLIN, R. D. BELL (*J. biol. Chem.* 29 [1917] 329) durch Ausschütteln der zu untersuchenden Lsg. bei gewöhnl. Temp. mit Na-Permutit, das NH₄⁺ durch Basenaustausch aus der Lsg. entfernt, s. beispielsweise O. FOLIN (*J. biol. Chem.* 39 [1919] 259), G. E. YOUNGBURG (*J. biol. Chem.* 45 [1921] 391), J. ELLINGHAUS (*Z. physiol. Ch.* 150 [1925] 211), B. GLASSMANN, ROCHWARGER-WALBE (*Ber.* 61 [1928] 1445), H. B. VICKERY, G. W. PUCHER (*J. biol. Chem.* 83 [1929] 2), G. KLEIN, K. TAUBÖCK (*Bioch. Z.* 241 [1931] 416), C. URBACH (*Bioch. Z.* 259 [1933] 352), A. I. BURSTEIN, F. S. FRUM (*Z. Unters. Lebensmittel* 69 [1935] 421).

*With
Permutite*

Durch Fällung. Vgl. hierzu „Gewichtsanalytische Methoden“ unten. — Über die Isolierung von NH₄⁺ durch Fällung mit Nessler's Reagens oder durch Fällung mit Na₃[Co(NO₂)₆]-Lsg. bei Ggw. von Alkohol s. J. WEBER, W. KRANE (*Z. physiol. Ch.* 165 [1927] 45, 51). — Über die Isolierung durch Fällung mit Wolframsäurephosphorsäure nach E. SCHULZE (*Z. anal. Ch.* 21 [1882] 14), E. BOSSHARD (*Z. anal. Ch.* 22 [1883] 338) s. C. RAVENNA (*Atti Linc.* [5] 23 II [1914] 302), vgl. G. PARIS (*Staz. sperim. agrarie Ital.* 49 [1916] 409). — Über die Trennung des NH₃ von Aminen durch Fällung als NH₄MgPO₄ s. F. C. WEBER, J. B. WILSON (*J. biol. Chem.* 35 [1918] 388). — Über die Trennung des NH₃ von Aminen durch Absorption von NH₃ mittels gelbem HgO bei Ggw. von Alkalihydroxyd und -carbonat nach M. FRANÇOIS (*C. r.* 144 [1907] 567, 857) s. C. C. ERDMANN (*J. biol. Chem.* 8 [1910/1911] 41), F. C. WEBER, J. B. WILSON (l. c. S. 391).

By Precipitation

Gewichtsanalytische Methoden.

*Gravimetric
Methods*

Über die Best. als NH₄Cl s. A. VILLIERS (*Bl. Soc. chim.* [4] 23 [1918] 306, 25 [1919] 335), AUGER (*Bl. Soc. chim.* [4] 23 [1918] 467) und die dort angeführte Literatur. — Über die Fällung von NH₄⁺ mit H₂PtCl₆ s. die Literaturzusammenstellung bei A. RÜDISÜLE (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern* 1923, Bd. 6, S. 392). — Best. nach Fällung mit HgCl₂- und Na₂CO₃-Lsg., A. BUISSON (*C. r.* 144 [1907] 493), vgl. hierzu unter „Nachweis von Ammoniak in Lösung“ S. 25. — NH₄-Ion läßt sich nach Fällung mit einer wss.-alkohol. Ca₂[Fe(CN)₆]-Lsg. (s. hierzu unter „Nachweis des Ammoniumions durch Fällungsreaktionen“ S. 28) gewichtsanalytisch als (NH₄)₂Ca[Fe(CN)₆] oder nach Auflösen des Nd. in verd. H₂SO₄-Lsg. maßanalytisch mit KMnO₄-Lsg. bestimmen, T. GASPAR (*An. Españ.* 30 [1932] 398).

Maßanalytische Methoden.

*Volumetric
Methods*

Allgemeine Literatur:

I. M. KOLTHOFF, *Die Maßanalyse*, unter Mitwirkung von H. MENZEL, *J. Springer, Berlin* 1927, Bd. 1; 1928, Bd. 2. Im folgenden zitiert als: KOLTHOFF I, KOLTHOFF II.

Acidimetrische und alkalimetrische Bestimmung.

*Acidimetric
and Alkali-
metric*

Direkte acidimetrische Bestimmung. Über die Best. des freien NH₃ in einem wss., ohne Vorlage von Säure erhaltenen Destillat s. A. GRÉGOIRE (*Bl. Soc. chim. Belg.* 24 [1910] 222), R. NEUMANN (*Ch. Ztg.* 36 [1912] 613). — Wegen der Flüchtigkeit von NH₃ können bei direkter Titration mit Säure keine genauen Ergebnisse erzielt werden, H. MENZEL (*Z. anorg. Ch.* 164 [1927] 4).

*Deter-
mination
Direct Acidi-
metric
Deter-
mination*

Zur Best. von in Chloroform gelöstem NH₃ mit wss. Säurelsg. eignet sich als Indicator Bromkresolpurpur, das im Gegensatz zu Methylrot in CHCl₃ unlösl. ist, H. E. MATTHEWS, C. W. DAVIES (*J. chem. Soc.* 1933 1435).

*Following
Absorption
of NH₃
in Strong
Acid*

Nach Auffangen des NH₃ in starker Säure durch Titration des Säureüberschusses mit Alkalilsg. Hierbei ist die Wahl des geeigneten Indicators wichtig. Näheres hierüber sowie über die Eigenschaften verschiedener Indicators s. insbesondere bei KOLTHOFF I, S. 88, KOLTHOFF II, S. 53, 56, 62, I. M. KOLTHOFF (*Der Gebrauch von Farbenindicators, 2. Aufl., Berlin* 1923). — Zum Auffangen des NH₃

kann HCl oder H_2SO_4 verwendet werden. Über den hierdurch bedingten, für die Wahl des Indicators wesentlichen Unterschied in der Wasserstoffionenkonz. s. auch L. H. BAILEY (*Cereal Chem.* **6** [1929] 454). — Über die Beeinträchtigung der Best. durch CO_2 und durch den Carbonatgehalt der Alkalilsg. s. z. B. bei A. HAHN (*Deutsch. med. Wochenschr.* **46** [1920] 429); über die Entfernung des CO_2 aus der Lsg. s. beispielsweise S. KÜHNEL HAGEN (*Z. anal. Ch.* **83** [1931] 168). — Über die Verwendung von $\frac{1}{70}$ n-Na-Boratlsg. für die Titration des Säureüberschusses s. H. BAGGESGAARD RASMUSSEN, C. E. CHRISTENSEN (*Dansk Tidsskr. Farm.* **1** [1926/1927] 65, 79). — Vergleiche zwischen der acidimetr. und der colorimetr. Best. s. bei E. R. ALLEN, B. S. DAVISSON (*J. biol. Chem.* **40** [1919] 196), L. PINCUSOHN (*Bioch. Z.* **99** [1919] 271).

Im folgenden sind die für genaue Bestst. wichtigsten, in der neueren Literatur angegebenen Indicatoren aufgeführt.

Methylrot. Umwandlungsintervall nach KOLTHOFF I, S. 92, von $\text{pH} = 4.4$ bis 6.2. — Präzisionsbestst. bei Verwendung stark verd., bis zu 0.02 n-Lsgg., J. Y. YEE, R. O. E. DAVIS (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 259), L. PINCUSOHN (l. c. S. 267), E. R. ALLEN, B. S. DAVISSON (l. c. S. 191); bei Mikrobst. von 1.55 bis 8.27 γ N unter Verwendung von 0.05 n-HCl-Lsg., G. E. GIBBS, P. L. KIRK (*Mikrochemie* **16** [1934] 26). — Best. extrem kleiner NH_3 -Mengen im dest. Wasser neben CO_2 in Ggw. von Phenolphthalein bei Verwendung von 0.01 n-Lsgg.; die Meth. erlaubt noch die Best. von etwa 0.5×10^{-6} Mol NH_3 , N. BJERRUM (*Ann. Acad. Fenn. A* **29** Nr. 1 [1927]).

Natriumalizarinsulfonat. Umwandlungsintervall nach L. H. BAILEY (*Cereal Chem.* **6** [1929] 454) von $\text{pH} = 4.0$ bis 6.0. — Eine besonders zubereitete, etwa 1%ige Lsg. von Na-Alizarinsulfonat in 50%igem Alkohol ist nach W. B. BYERS (*Chemist-Analyst* **21** Nr. 3 [1932] 15) dem Methylrot gleichwertig. — Präzisionsbestst. mit Na-Alizarinsulfonat bei Verwendung von 0.01- bezw. 0.05 n-Lsgg., E. ABDERHALDEN, A. FODOR (*Z. physiol. Ch.* **98** [1916/1917] 196), K. S. MARKLEY, R. M. HANN (*J. Assoc. official agricultural Chemists* **8** [1925] 465). — Verwendung bei der Best. von NH_3 im Leuchtgas, J. D. EDWARDS (*J. ind. eng. Chem.* **6** [1914] 468).

Bromkresolgrün (Tetrabrom-m-Kresolphthaleinsulfonsäure). Umwandlungsintervall von $\text{pH} = 4.0$ bis 5.6. Farbe in saurer Lsg. gelb, kurz vor Neutralisation grün, in alkal. Lsg. blau. Der Umschlag von grün nach blau wird durch einen Tropfen 0.05 n-Alkalilsg. hervorgerufen. Der Indicator scheint besonders geeignet zu sein, da der Umwandlungspunkt bei $\text{pH} = 5.6$ nahe den pH -Werten wss. NH_4Cl - und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsgg. liegt. Gegenüber dem Methylrot besitzt Bromkresolgrün den Vorzug, daß vor dem Umwandlungspunkt eine Zwischenfarbe auftritt, und daß es beständiger als Methylrot ist, L. H. BAILEY (*Cereal Chem.* **6** [1929] 454); s. auch KOLTHOFF II, S. 59.

Benzoylauramin G. Der Farbenumschlag des Indicators von violett nach hellgelb liegt zwischen $\text{pH} = 5$ und 5.6 und ist sehr scharf; die Titration kann auch bei künstlichem Licht ausgeführt werden, J. T. SCANLAN, J. D. REID (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 125).

Methylrot-Methylenblau-Gemische. Die Vorratslsg. des außerordentlich empfindlichen Indicators wird nach E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* **27** [1933] 428) durch Zugabe von 50 cm^3 einer reinsten 0.1%igen alkohol. Methylenblaulsg. zu 200 cm^3 einer reinsten 0.1%igen alkohol. Methylrotlsg. hergestellt; das Gemisch ist in braunen Flaschen aufzubewahren. Zum Gebrauch werden 1 Vol. Vorratslsg., 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser vermischt. Der Indicator zeigt den Übergang von $\text{pH} = 5.45$ zu $\text{pH} = 5.50$ an (als Umschlag von eben sichtbarem rosa zu eben sichtbarem grün) und ermöglicht bei Verwendung von 0.01 n oder noch verdünnteren Lsgg. die Best. noch von 0.01 mg N mit einer Genauigkeit von $\pm 0.5\%$. — P. TULLIO, F. ANDRINI (*Archives Ital. Biol.* **91** [1934] 203) verwenden zur Titration mit 0.001 n-Lsg. 10 Vol. einer Lsg. von 0.12 g Methylrot in 100 cm^3 50%igem Alkohol und 3 Vol. einer Lsg. von 0.1 g Methylenblau in 100 cm^3 50%igem Alkohol; der Indicator eignet sich selbst bei Verwendung von 0.0004 n-Lsgg. — Vorschriften zur Herst. des Indicatorgemisches und über seine Verwendung s. ferner bei S. TASHIRO (*Am. J. Physiol.* **60** [1922] 528), KOLTHOFF II, S. 64, A. C. ANDERSEN, B. N. JENSEN (*Z. anal. Ch.* **83** [1931] 117), I. N. ANTIPOV-KARATAJEV, V. N. FILIPPOVA (*Z. Pflanzenernährung Düngung A* **24** [1932] 355), L. DREKTER (*Chemist-Analyst* **22** Nr. 4 [1933] 10). — Der Indicator ist bei beliebiger Beleuchtung verwendbar, I. N. ANTIPOV-KARATAJEV, V. N. FILIPPOVA (l. c.).

Methylrot-Bromthymolblau-Gemisch. Zu Präzisionsbestst. unter Verwendung von $\frac{1}{140}$ n-HCl- und -NaOH-Lsg. eignet sich eine Lsg. von 0.01% Methylrot und 0.04% Bromthymolblau in 96%igem Alkohol, S. KÜHNEL HAGEN (*Z. anal. Ch.* **83** [1931] 170); dort auch Vorschriften und App. zur Durchführung der Titration.

Natriumalizarinsulfonat-Methylenblau-Gemisch. Ein Gemisch von 1 Vol. einer 1%igen wss. Na-Alizarinsulfonatlg. und 2 Vol. einer 0.05%igen wss. Methylenblaulsg. gibt einen klaren Umschlag von grünbraun in violett und eignet sich auch bei Verwendung von 0.01 n-Lsgg., A. HAHN, E. KOOTZ (*Bioch. Z.* **105** [1920] 226), A. HAHN (*Deutsch. med. Wochenschr.* **46** [1920] 429).

Nach Auffangen des NH₃ in Borsäurelösung läßt sich NH₃ unmittelbar mit einer eingestellten Lsg. einer starken Säure titrieren. Die Meth. ermöglicht eine genaue Best. des NH₃ und hat gegenüber dem Zurücktiteren des Überschusses an vorgelegter HCl- oder H₂SO₄-Lsg. den Vorzug, daß nur eine eingestellte Lsg. verwendet wird, L. W. WINKLER (*Z. ang. Ch.* **26** [1913] 231, **27** [1914] 630), s. beispielsweise auch E. BERNARD (*Z. ang. Ch.* **27** [1914] 664), L. ADLER (*Z. gesamte Brauwesen* **39** [1916] 162, 169), F. M. SCALES, A. P. HARRISON (*J. ind. eng. Chem.* **12** [1920] 350). — Als Vorlage zum Aufnehmen des überzutreibenden NH₃ wird meistens eine 4%ige Borsäurelsg. verwendet; über die Vollständigkeit der Absorption des NH₃ durch diese Lsg. bei gewöhnl. Temp. und über NH₃-Verluste bei Temp. oberhalb 40° s. insbesondere K. S. MARKLEY, R. M. HANN (*J. Assoc. official agricultural Chemists* **8** [1925] 455, 464). — Entgegen der Angabe von P. A. KOBER, S. S. GRAVES (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1604) eignet sich eine 4.5%ige Borsäurelsg. auch zum Auffangen von NH₃ beim Übertreiben im Luftstrom, G. J. COX, F. BRIGGS, L. HUDSON (*J. Labor. clin. Med.* **14** [1928] 159).

Als Indicator eignet sich am besten beim Titrieren auf Farbgleichheit mit einer Vergleichslsg. eine 0.1%ige, für Mikrobest. eine 0.05%ige alkohol. Methylrotlsg.; bei Verwendung einer 0.01 n-Säurelsg. läßt sich ein Farbumschlag noch mittels 0.01 cm³ der Säurelsg. bewirken, E. W. MEEKER, E. C. WAGNER (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **5** [1933] 396). Über die Verwendung von Methylrot s. auch J. D. INGLE (*Chemist-Analyst* **21** Nr. 2 [1932] 8). — N. M. STOVER, R. B. SANDIN (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **3** [1931] 240) empfehlen die Verwendung von Methylrot-Methylenblau- oder von Methylrot-Bromphenolblau-Gemisch. Über die Verwendung des Methylrot-Methylenblau-Gemisches s. auch E. W. MEEKER, E. C. WAGNER (l. c. S. 397). — Bromphenolblau, das als Indicator von F. M. SCALES, A. P. HARRISON (l. c.), H. D. SPEARS (*J. Assoc. official agricultural Chemists* **5** [1921] 105), L. BALDERSTON (*J. Am. Leather Chemists Assoc.* **22** [1927] 261) empfohlen und von K. S. MARKLEY, R. M. HANN (l. c. S. 465) zur Titration im künstlichen Licht verwendet wird, ist nach N. M. STOVER, R. B. SANDIN (l. c.), E. W. MEEKER, E. C. WAGNER (l. c. S. 396) weniger gut geeignet als die vorher genannten Indicatoren; vgl. hierzu R. T. THOMSON (*Analyst* **53** [1928] 315). — Über die Verwendung von Bromkresolpurpur s. H. D. SPEARS (l. c.), von Dimethylgelb s. KOLTHOFF II, S. 156 Fußnote.

Durch Titration von Ammoniumsalzen in alkoholischer Lösung. In alkohol. Lsg. reagiert NH₃ mit Phenolphthalein und Thymolphthalein nicht. Es ist deshalb möglich, NH₄-Salze direkt mit Alkalihydroxydlsg. zu titrieren, falls die Alkoholkonz. genügend hoch ist und bleibt; eine Färbung durch die Indicatorsubst. wird dabei erst nach vollzogener Umsetzung des Alkalis mit NH₄-Salz bei Ggw. von überschüssigem Alkalihydroxyd sichtbar. — Bei Verwendung von Phenolphthalein als Indicator muß der Alkoholgehalt der Lsg. am Ende der Best. nach KOLTHOFF II, S. 156, nicht weniger als 90%, nach F. W. FOREMAN (*Biochem. J.* **14** [1920] 451) mehr als 80% betragen; s. ferner N. MENSCHUTKIN (*Ber.* **16** [1883] 321), S. KILPI (*Z. phys. Ch.* **80** [1912] 168, 174; *Ann. Acad. Fenn. A* **3** Nr. 10 [1912] 9), R. WILLSTÄTTER, E. WALDSCHMIDT-LEITZ (*Ber.* **54** [1921] 2988). — Besonders geeignet als Indicator ist Thymolphthalein, bei dessen Verwendung die Konz. an Alkohol bis auf 50% sinken darf, S. LÖVGREN (*Z. anal. Ch.* **64** [1924] 457).

Durch Titration von Ammoniumsalzen nach Umsetzung mit Alkali. Zur Best. wird die NH₄-Salzlg. mit überschüssiger Alkalihydroxyd- oder -carbonatlg. von bekanntem Gehalt versetzt, das freigemachte NH₃ durch Kochen vertrieben und das nicht verbrauchte Alkali zurücktitriert, s. beispielsweise F. MOHR (*Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrimethoden*, 4. Aufl., Braunschweig 1874, S. 101), J. W. PRATT (*Chem. N.* **50** [1884] 192), P. SORS (*Ch. Ztg.* **56** [1932] 156). — Über die Durchführung der Best. und ihre Eignung zur Düngemittelunters. s. insbesondere Z. I. KERTESZ, F. J. KOKOSKI, A. W. CLARK (*J. Assoc. official agricultural Chemists* **16** [1933] 233), K. J. B. DE KLEERMAEKER, G. H. C. VAN BERS (*Chem. Weekbl.* **30** [1933] 377).

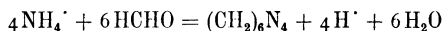
Nach Umsetzung mit Formaldehyd. Die Best. beruht auf dem bereits von M. DELÉPINE (*Bl. Soc. chim.* [3] **13** [1895] 163), R. CAMBIER, A. BROCHET (*Bl. Soc. chim.* [3] **13** [1895] 392) untersuchten Verh. von NH₄-Salzen gegen Formaldehyd. — In Ggw. von überschüssigem Formaldehyd

*Following
Absorption
of NH₃
in Boric
Acid
Solution*

*By Titration
of Ammo-
nium Salts
in Alco-
holic
Solution*

*By Titration
of Ammo-
nium Salts
After
Decompo-
sition
Using
Alkalies
Following
Decompo-
sition
Using
Formal-
dehyde*

wird unter Freisetzung der im NH₄-Salz als Anion gebundenen Säure Hexamethylentetramin gebildet nach



Da die wss. Lsg. von Hexamethylentetramin, das nur sehr schwach basisch ist, gegen Phenolphthalein z. B. nicht alkalisch reagiert, ist es möglich, die freigemachte Säure mit Alkalilsg. und Phenolphthalein als Indicator zu titrieren. Die Meth. ist zuerst von S. P. L. SÖRENSEN (*Bioch. Z.* **7** [1907] 45, 64) hauptsächlich für die Best. von Aminosäuren und ähnlichen Verbh., die in analoger Weise reagieren, aber auch für NH₄-Salze und gleichzeitig von A. RONCHÈSE (*Bl. Soc. chim.* [4] **1** [1907] 900, **3** [1908] 362) zur Best. von NH₄⁺ ausgearbeitet worden.

Die zu untersuchende Lsg. muß, falls sie nicht neutral ist, vorerst neutralisiert werden. Nach den meisten Vorschriften wird die Neutralisation in Ggw. von Phenolphthalein als Indicator vorgenommen, während J. M. WILKIE (*J. Soc. chem. Ind.* **29** [1910] 6) I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **58** [1921] 1468), KOLTHOFF II, S. 159, Methylrot empfehlen. In Ggw. von Anionen schwacher Säuren, z. B. bei der Analyse von NH₄-Acetat, ist nach I. M. KOLTHOFF (l. c.) am besten in Ggw. von Neutralrot als Indicator zu neutralisieren. Die Titration mit Alkali nach Umsetzung mit Formaldehyd wird auch in diesen Fällen in Ggw. von Phenolphthalein als Indicator vorgenommen. — Das Formaldehyd muß mit Phenolphthalein als Indicator frisch neutralisiert werden, die Alkalilauge muß carbonatfrei sein, J. M. WILKIE (l. c.), I. M. KOLTHOFF (l. c.). — S. P. L. SÖRENSEN (l. c.), J. M. WILKIE (l. c.), E. SORRENTINO (*Atti III^o Congr. naz. Chim. pura appl.* **1929** 554) verwenden zur Titration statt einer NaOH-Lsg. eine Ba(OH)₂-Lsg. — S. P. L. SÖRENSEN (l. c.) benutzte zur Titration der freigemachten Säure auch Thymolphthalein als Indicator. — Über die Verwendung von Rosolsäurelsg. als Indicator s. R. MEURICE (*Ann. Chim. anal.* [2] **4** [1922] 9).

Bei Ggw. eines Überschusses an Formaldehyd verläuft die Rk. zwischen diesem und NH₄-Salz so schnell, daß die Titration direkt, d. h. ohne Anwendung eines später zurückzutitrierenden Basenüberschusses, wie dieses beispielsweise G. H. C. VAN BERS (*Chem. Weekbl.* **14** [1917] 968), H. A. J. PIETERS, M. J. MANNENS (*Chem. Weekbl.* **30** [1933] 263) vorschreiben, ausgeführt werden kann, I. M. KOLTHOFF (l. c. S. 1465), KOLTHOFF II, S. 159. — Nach J. T. GRISSOM (*J. ind. eng. Chem.* **12** [1920] 172) soll die Umsetzung mit Formaldehyd bei 60° vorgenommen werden.

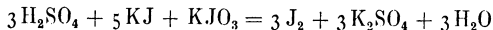
Über die Durchführung der Best. s. insbesondere J. M. WILKIE (l. c.), I. M. KOLTHOFF (l. c. S. 1468), KOLTHOFF II, S. 159, A. SANDER (*Gas- Wasserfuch* **64** [1921] 770), E. SORRENTINO (l. c. S. 555), A. ROCHE, J. ROCHE (*Arch. Physique biol.* **9** [1932] 273). Über die Best. in einer nach KJELDAHL mittels H₂SO₄ aufgeschlossenen Subst. s. W. S. SHAW (*Analyst* **49** [1924] 560), V. COLOBRARO (*An. Farm. Bioquím.* **2** [1931] 3). Ältere Arbeitsvorschriften s. auch bei A. RONCHÈSE (l. c.), H. MALFATTI (*Z. anal. Ch.* **47** [1908] 273), H. G. BENNETT (*J. Soc. chem. Ind.* **28** [1909] 291), GAILLOT (*Ann. Chim. anal.* **18** [1913] 15). — Über die Eignung der Meth. für mikroanalyt. Bestst. s. W. S. SHAW (l. c. S. 563), KOLTHOFF II, S. 159. — Über die Best. von 0.05 bis 5 mg N durch potentiometr. Messungen s. A. ROCHE, J. ROCHE (l. c. S. 274), vgl. S. 37.

Die Meth. eignet sich auch zur Analyse von NH₄-Salzen organ. Säuren, J. M. WILKIE (*J. Soc. chem. Ind.* **29** [1910] 6), I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **58** [1921] 1468). — Organ. Amine, Aminosäuren usw. werden mitbestimmt, s. beispielsweise S. P. L. SÖRENSEN (*Bioch. Z.* **7** [1907] 45, 64), F. W. FOREMAN (*Biochem. J.* **22** [1928] 208); dagegen läßt sich die Meth. zur Best. von NH₃ neben Trimethylamin anwenden, K. BUDAI [BAUER] (*Z. physiol. Ch.* **86** [1913] 107), vgl. F. C. WEBER, J. B. WILSON (*J. biol. Chem.* **35** [1918] 388). — Die gleichzeitige Ggw. von Ca⁺⁺ und PO₄^{'''} stört die Best., K. J. B. DE KLEERMAEKER, G. H. C. VAN BERS (*Chem. Weekbl.* **30** [1933] 377); über Störung durch PO₄^{'''} s. ferner V. COLOBRARO (l. c. S. 7).

Iodometric
Determination
Following
Absorption
of NH₃
in Acid

Jodometrische Bestimmung.

Nach Auffangen des NH₃ in Säure. Eine genaue Best. des Säureüberschusses nach Auffangen des NH₃ in einer Säurelsg. (H₂SO₄) von bekanntem Gehalt wird durch Titration des auf Zusatz von KJ und KJO₃ ausgedehnten Jods mittels Na₂S₂O₃-Lsg. ermöglicht. Die zur Jodabscheidung führende Umsetzung vollzieht sich nach

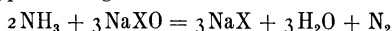


J. KJELDAHL (*C. r. Trav. Labor. Carlsberg* **2** [1883/1888] 8; *Z. anal. Ch.* **22** [1883] 377), s. auch J. KJELDAHL (*C. r. Trav. Labor. Carlsberg* **2** [1883/1888] 193; *Ch. Ztg. Repert.* **12** [1888] 230); über

die Durchführung der Best. s. beispielsweise auch O. GERNGROSS, W. E. SCHAEFFER (*Z. ang. Ch.* **36** [1923] 393). — Die Meth. ist für mikroanalyt. Bestst. gut geeignet; über die Durchführung von Bestst. bei Anwendung von 0.01 n und verdünnterer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. s. I. BANG (*Bioch. Z.* **49** [1913] 38), I. BANG, K. O. LARSSON (*Bioch. Z.* **51** [1913] 195), V. HENRIQUES, E. CHRISTIANSEN (*Bioch. Z.* **78** [1917] 172), B. SJOLLEMA, C. W. G. HETTERSCHY (*Bioch. Z.* **84** [1917] 364), H. LÜHRIG (*Pharm. Centralhalle* **62** [1921] 439), F. W. SCOTT (*Chemist-Analyst* **23** Nr. 4 [1934] 4). — Nach H. LÜHRIG (l. c. S. 441) ist die jodometr. Meth. besonders zur Best. von 0.1 bis 1 mg N angebracht. — Über die Vorteile der Meth. gegenüber der Titration des Säureüberschusses mit Alkalilsg. und gegenüber der colorimetr. Best. mit Nessler's Reagens, z. B. bei der Best. von N im Stahl, s. F. W. SCOTT (l. c.). — Die jodometr. Meth. ist nicht anwendbar, wenn das Ammoniak aus einer N-haltigen Subst. stammt, die unter Verwendung von H_2O_2 aufgeschlossen worden ist, A. FRIEDRICH (*Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig-Wien* 1933, S. 84).

Bestimmung mit Hypohalogenit.

Die Best. beruht auf der Umsetzung zwischen NH_4 -Salz oder NH_3 und einer überschüssigen, alkal. Hypobromit- oder Hypochloritlsg. bekannter Konz. nach



(X bedeutet Br oder Cl) und anschließender maßanalyt. Best. des Überschusses an Hypohalogenit. — Die Verwendung von Hypochloritlsg. zur Best. von NH_4^+ wurde bereits von MELSENS (*L'Institut* **1852** 306; *Jber.* **1852** 725) vorgeschlagen. Nachdem W. KNOP (*Ber.* **3** [1870] 91) die Verwendung von Alkalihypobromit zur gasvolumetr. Best. von NH_3 eingeführt hat, s. S. 40, haben E. RUPP, E. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **243** [1905] 104) als erste die Umsetzung mit Hypobromit zur maßanalyt. Best. vorgeschlagen.

Mit Hypobromit. Die Umsetzung der NH_4 -Salze und des NH_3 mit NaBrO -Lsg. verläuft nur unter bestimmten Bedingungen quantitativ im Sinne der oben angegebenen Gleichung, s. hierzu das chem. Verh. von NH_3 in wss. Lsg. und von NH_4 -Ion „Gegen Hypobromit“ auf S. 17. Bei Nichteinhaltung dieser Bedingungen finden Nebenrk. statt, die die Genauigkeit der Best. erheblich beeinträchtigen können; so stört z. B. die Ggw. der dabei entstandenen N-O-Verbb. die jodometr. Best. des Hypobromitüberschusses („Nachbläuen“), s. beispielsweise I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (*Z. anal. Ch.* **73** [1928] 178), T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 313). — Für den Verlauf der Rk. ist vor allem die Wasserstoffionkonz. wichtig; NH_3 reagiert mit Hypobromit quantitativ im Sinne der oben angegebenen Gleichung nur in schwach alkal. Lsg., s. E. RUPP, E. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **243** [1905] 107), T. TEORELL (l. c. S. 323), R. IWATSURU (*Bioch. Z.* **195** [1928] 444), J. H. VAN DER MEULEN (*Chem. Weekbl.* **27** [1930] 550), A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 258). Nach T. TEORELL (l. c. S. 323; *Bioch. Z.* **248** [1932] 247 Fußnote) muß dazu der pH-Wert der Lsg. bei 8.5 bis 9 liegen; bei höherer Alkalität reagieren bis zu etwa 8% des NH_3 anderweitig. S. hierzu auch M. TSCHPELEWETZKY [TSCHPELEWETZKI], S. POSDNIKOWA [POSDNJAKOWA], R. FEIN [FAJN] (*Z. anal. Ch.* **84** [1931] 107; *Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** [1931] 397). — Nach A. FUJITA, S. KASAHARA (l. c. S. 266, 257) sollen im Gegensatz zu anderen Angaben auch bei optimalen Bedingungen nur 94% des NH_3 unter N-Entw. zersetzt werden; das Verhältnis von Hauptrk. zu den Nebenrk. soll jedoch unabhängig von der NH_3 -Konz. der zu untersuchenden Lsg. konstant bleiben. — Die erforderliche H-Ionenkonz. wird am besten erzielt durch Zusatz von Pufferlsg. (Na-Borat) zu der zu untersuchenden Lsg., T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 323), oder auch durch Zugabe einer Br_2 -KBr-Lsg. zu der mit Alkalicarbonat, -hydrocarbonat oder am besten mit Alkaliborat alkalisch gemachten Lsg., J. H. VAN DER MEULEN (l. c.), F. RAPPAPORT (*Mikrochemie* **14** [1933/1934] 56), s. auch B. LEVY [LEWI] (*Z. anal. Ch.* **84** [1931] 99; *Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** [1931] 393). M. TSCHPELEWETZKY [TSCHPELEWETZKI], S. POSDNIKOWA [POSDNJAKOWA], R. FEIN [FAJN] (l. c.) empfehlen die Verwendung von Alkaliphosphat als Puffer-subst. — Nach T. TEORELL (l. c. S. 310), L. SOLOWJEW (*Bioch. Z.* **190** [1927] 209) soll die NaBrO -Lsg. erst einige Zeit nach ihrer Herst. verwendet werden. — Über die Beständigkeit der NaBrO -Lsg. s. T. TEORELL (l. c.), vgl. „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 294.

Für den quantitativen Verlauf der Rk. ist ferner ein Überschuß an Hypobromit nötig, s. beispielsweise E. RUPP, E. RÖSSLER (l. c.), P. ARTMANN, A. SKRABAL (*Z. anal. Ch.* **46** [1907] 9). Nach A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 263) verläuft die Rk. dann quantitativ, wenn nicht weniger als $\frac{1}{3}$ des Hypobromits unverbraucht bleibt.

*Determina-
tion Using
Hypohalo-
genites*

*With Hypo-
bromite*

Die Best. wird durch oxydierende und reduzierende Subst. empfindlich gestört, s. beispielsweise T. TEORELL (l. c. S. 329), F. RAPPAPORT (l. c. S. 52, 63). Präzisionsbest. werden bereits durch Staub usw., durch Gummi- und Korkverbb. der Destillationsapparate, ferner durch das direkte Sonnenlicht beeinträchtigt, T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 249, 250). — Über den störenden Einfluß des in Hypobromitlsg. vorhandenen Bromats s. T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 329), J. GOLSE (*Bl. Trav. Soc. Pharm. Bordeaux* **63** [1925] 12). — Über die Beseitigung des beim Aufschluß von N-haltigen Subst. verwendeten, störend wirkenden H₂O₂ mittels SO₂ s. T. TEORELL (l. c. S. 330), s. hierzu F. RAPPAPORT (l. c. S. 63). — Schwermetallsalze sind zu vermeiden, T. TEORELL (l. c. S. 329). Beseitigung der störenden Wrkg. der Fe-Verbb. durch Zusatz von H₃PO₄ oder Phosphat, H. H. WILLARD, W. E. CAKE (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 2649), M. TSCHPELEWETZKY [TSCHPELEWETZKI], S. POSDNIKOWA [POSDNJAKOWA], R. FEIN [FAJN] (*Z. anal. Ch.* **84** [1931] 115; *Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** [1931] 400), vgl. P. ARTMANN (*Ch. Ztg.* **35** [1911] 64).

Über die Störungen, die hervorgerufen werden durch den Alkoholgehalt der Methylrotlsg., die als Indicator bei der Neutralisation der zu untersuchenden Lsg. verwendet wird, und über die Verwendung alkoholfreier Methylrotlsg. s. T. TEORELL (l. c. S. 310, 327), vgl. W. ENGELHARDT, M. LJUBIMOWA-KREMLEWA (*Žurnal eksperimental'noj Biol. Med.* [russ.] **1927** Nr. 16; *C.* **1928** II 1241). — Über die Vorteile des Na-Alizarinsulfonats gegenüber Methylrot bei der Neutralisation der beim Aufschluß nach KJELDAHL mittels H₂SO₄ erhaltenen Lsg. und über die Berücksichtigung des Hypobromitverbrauches durch die Indicatoren s. A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 259).

Die Best. des Hypobromitüberschusses nach vollzogener Umsetzung kann nach verschiedenen Methth. erfolgen, vgl. „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 302. Am gebräuchlichsten ist die jodometr. Best. (Titration mit Na₂S₂O₃-Lsg. nach Zusatz von KJ und Säure). Neueste Literatur über die Durchführung der Best. unter Verwendung von 0.01- oder 0.02 n-Na₂S₂O₃-Lsg.: T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 312), A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 258), M. TSCHPELEWETZKY [TSCHPELEWETZKI], S. POSDNIKOWA [POSDNJAKOWA], R. FEIN [FAJN] (l. c.), F. RAPPAPORT (*Mikrochemie* **14** [1933/1934] 59, 66), s. auch W. ENGELHARDT, M. LJUBIMOWA-KREMLEWA (l. c.), B. LEVY [LEWI] (*Z. anal. Ch.* **84** [1931] 99; *Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** [1931] 393), M. B. DONALD (*Analyst* **49** [1924] 377). — Über makroanalyt. Best. s. R. IWATSURU (*Bioch. Z.* **195** [1928] 445), J. H. VAN DER MEULEN (*Chem. Weekbl.* **27** [1930] 550), J. GOLSE (l. c.), H. H. WILLARD, W. E. CAKE (l. c. S. 2648). — Über die ältere Literatur s. beispielsweise B. M. MARGOSCHES, H. ROSE (*Bioch. Z.* **137** [1923] 542), ferner B. POHORECKA-LELESZ (*Bl. Soc. Chim. biol.* **6** [1924] 776, **7** [1925] 1043). — Bei Abwesenheit von Pufferlsg. ist es notwendig, die hypobromithaltige Lsg. zuerst mit KJ-Lsg. und dann mit HCl-Lsg. zu versetzen, T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 327), R. IWATSURU (l. c. S. 444), vgl. I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (*Z. anal. Ch.* **73** [1928] 180). Bei Ggw. von Pufferlsg. werden die besten Ergebnisse erzielt, wenn zuerst HCl-Lsg. und danach KJ-Lsg. zugegeben wird, T. TEORELL (l. c.). — Über den Einfluß der Zeitdauer bis zu dem Titrationsbeginn, der KJ- und der HCl-Konz., der Acidität und der Verd. der Lsg. s. A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 260), s. auch I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (l. c. S. 188). — Über die Genauigkeit der Best. s. beispielsweise A. FUJITA, S. KASAHARA (l. c. S. 267). Das Verf. von T. TEORELL (l. c.) ermöglicht die Best. von 0.1 bis 2 mg N mit einer Genauigkeit von $\pm < 1\%$, T. TEORELL (l. c. S. 331). — Nach T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 247) ist die jodometr. Best. des Hypobromitüberschusses für Mengen unterhalb etwa 0.02 mg N nicht mehr geeignet.

Zur Best. von 0.001 bis 0.02 mg N empfiehlt T. TEORELL (*Bioch. Z.* **248** [1932] 247) die Umsetzung der zu untersuchenden Lsg. mit einer 0.002 n-NaBrO-Lsg. und die Best. des NaBrO-Überschusses nach Ansäuern mit HBr-Lsg. mittels einer besonders zubereiteten sauren 0.0004 n-Lsg. von Naphthylrot (Benzolazo- α -naphthylamin). Der Verbrauch an Farbstoff, der durch BrO' entfärbt wird, ist proportional der NaBrO-Menge. Fehlergrenze 1 bis 2%. Durch Änderung der Konz. der Lsgg. läßt sich das Anwendungsgebiet der Meth. auf 0.0002 bis 0.05 mg N erweitern.

Best. des Hypobromitüberschusses durch Titration mit As₂O₃-Lsg., W. MANCHOT, F. OBERHAUSER (*Ber.* **57** [1924] 29), vgl. „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 302. — Potentiometr. Best. mit As₂O₃-Lsg., I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (*Z. anal. Ch.* **73** [1928] 190).

B. M. MARGOSCHES, H. ROSE (*Bioch. Z.* **136** [1923] 119) zersetzen den Hypobromitüberschuß mit eingestellter HCl-Lsg.; nach Vertreiben des Br₂ wird der HCl-Überschuß alkalimetrisch bestimmt.

Mit **Hypochlorit**. Ältere Literatur s. bei E. RUPP, E. RÖSSLER (*Arch. Pharm.* **243** [1905] 105), P. ARTMANN, A. SKRABAL (*Z. anal. Ch.* **46** [1907] 5). — I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (*Ind. eng.*

Chem. anal. Edit. 7 [1935] 79) verwenden ein besonderes Handelspräparat von Ca(ClO)₂, das eine beim Aufbewahren beständige Lsg. liefert. In Ggw. von überschüssigem Bromid verhält sich eine Ca(ClO)₂-Lsg. wie eine Hypobromitlsg. Die zu untersuchende, KBr und NaHCO₃ enthaltende Lsg. wird mit Ca(ClO)₂-Lsg., im Überschuß gegen das NH₄-Salz, versetzt und danach eine 0.01 n-Na-Arsenitlsg. zugegeben, deren Überschuß mit der Ca(ClO)₂-Lsg. in Ggw. von Bordeaux als Indicator zurücktitriert wird. Der Farbstoff wird nach Verbrauch des Arsenits durch das überschüssige Hypohalogenit entfärbt. Das Verf. eignet sich zur Best. von 0.5 bis 20 mg NH₃ und wird durch oxydierende Subst. nicht beeinträchtigt, I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (l. c.).

Argentometrische Bestimmung.

Nach Umsetzung mit Silbernitrat und Alkalicarbonat. Die zu untersuchende NH₄-Salzlsg. wird mit AgNO₃-Lsg. bekannter Konz. und mit Na₂CO₃-Lsg. versetzt. Das dabei in Freiheit gesetzte NH₃ bildet mit AgNO₃ ein lösl. Komplexsalz mit dem Kation [Ag(NH₃)₂]⁺; der Überschuß an Ag⁺ fällt als Ag₂CO₃ aus. Nach Abfiltrieren des Nd. wird die Lsg. angesäuert und die Menge des Ag⁺ mit Rhodanid bestimmt. Daraus wird, unter Anbringen einer Korrektur für das Gleichgewicht [Ag(NH₃)₂]⁺ ⇌ Ag⁺ + 2NH₃, der NH₃-Gehalt der zu untersuchenden Lsg. berechnet. Die Meth. ist zur Best. von 1 bis 20 mg N in 25 cm³ Lsg. ausgearbeitet und führt zu ebenso genauen Ergebnissen wie die acidimetr. Best. nach Dest. des NH₃, N. W. SCHIROKOW, W. WOLOWINSKAYA (*Z. Unters. Lebensmittel* 70 [1935] 240).

Nach Fällung mit Nessler's Reagens. Abtrennung des Nd. durch Zentrifugieren, Zers. des Nd. mit HNO₃ und argentometr. Best. des entstandenen HgJ₂, J. WEBER, W. KRANE (*Z. physiol. Ch.* 165 [1927] 45).

Potentiometrische und konduktometrische Methoden.

Potentiometrische Bestimmung. Nach Vermischen einer NH₃-Lsg. mit einer HCl-Lsg. läßt sich der HCl-Überschuß durch Titration mit NaOH- oder Na₂B₄O₇-Lsg. potentiometrisch mit Hilfe einer Chinhydronelektrode bestimmen, H. BAGGESGAARD RASMUSSEN, C. E. CHRISTENSEN (*Dansk Tidsskr. Farm.* 1 [1926/1927] 79), s. auch E. B. R. PRIDEAUX (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* 48 [1929] 87). — Titration des NaOH-Überschusses mit HCl-Lsg. nach Zers. des NH₄-Salzes mit NaOH-Lsg. von bekanntem Gehalt, PINKHOF (*Dissert. Amsterdam* 1919) laut E. MÜLLER (*Die elektrometrische [potentiometrische] Maßanalyse*, 4. Aufl., Dresden-Leipzig 1926, S. 230). Titration der NH₄-Salzlsg. mit NaOH-Lsg., wobei nach Beendigung der Rk. zwischen NH₄-Salz und NaOH ein Sprung auftritt, B. HENNIG (*Dissert. Dresden T. H.* 1924, S. 44). Vgl. E. MÜLLER. (l. c.). — Über die Best. von NH₄-Salzen nach ihrer Umsetzung mit Formaldehyd durch Titration der abgeschiedenen Säure mit NaOH-Lsg. unter Verwendung eines gegengeschalteten Antimonelektrodenpaares s. A. ROCHE, J. ROCHE (*Arch. Physique biol.* 9 [1932] 274), vgl. S. 34. — Potentiometr. Best. von NH₃ oder NH₄-Salz nach Umsetzung mit Hypobromitlsg. durch Titration des Hypobromitüberschusses mit As₂O₃-Lsg. unter Verwendung einer Kalomelektrode, I. M. KOLTHOFF, A. LAUR (*Z. anal. Ch.* 73 [1928] 190), vgl. S. 36; s. auch H. CÜPPERS (*Dissert. Dresden T. H.* 1924, S. 36), E. MÜLLER (l. c. S. 179).

Konduktometrische Bestimmung. Best. sehr geringer NH₃-Mengen nach Auffangen des NH₃ in reinem Wasser durch Messung der Veränderung der elektr. Leitfähigkeit des Wassers, E. G. HILL (*J. chem. Soc.* 89 [1906] 1274). — Über konduktometr. Titration von NH₃-Lsgg. mittels Bernsteinsäurelsg. s. C. A. PETERS, V. SAUCHELLI (*Am. J. Sci.* [4] 41 [1916] 244). — Best. von NH₃ neben einer starken Base (NaOH), I. M. KOLTHOFF (*Rec. Trav. chim.* 39 [1920] 300). — Best. von NH₃ neben Salzen von schwachen Säuren (Na-Acetat), I. M. KOLTHOFF (*Z. anorg. Ch.* 111 [1920] 108).

NH₄-Salzlgg. können mit Alkali konduktometrisch titriert werden, I. M. KOLTHOFF (l. c. S. 101; *Konduktometrische Titrationsen*, Dresden-Leipzig 1923, S. 36), U. EHRHARDT (*Ch. Fabrik* 2 [1929] 456). Über die Durchführung der Best. unter Verwendung eines Galvanometers an Stelle der üblichen Messung mit Telephon s. G. JANDER, O. PFUNDT (*Z. ang. Ch.* 39 [1926] 856), M. MATSUI, M. ASAI (*J. Soc. chem. Ind. Japan Suppl.* 30 [1927] 146 B), O. PFUNDT (*Z. ang. Ch.* 46 [1933] 218). — Best. von NH₄-Salzen neben schwachen Säuren (Borsäure, Essigsäure), I. M. KOLTHOFF (*Z. anorg. Ch.* 111 [1920] 106).

*Argentometric
Determination*

*Following
Decomposition
Using
Silver
Nitrate and
Alkali
Carbonate*

*Following
Precipitation
Using
Nessler's
Reagent*

*Potentiometric and
Conductometric
Methods*

*Potentiometric
Determination*

*Conductometric
Determination*

Colorimetric
Methods

Colorimetrische Methoden.

Allgemeine Literatur:

J. H. YOE, *Photometric Chemical Analysis*, J. Wiley & Sons, New York 1928, Bd. 1. Im folgenden zitiert als: YOE (*Colorimetry*).

With
Nessler's
Reagent

Mit **Nesslers Reagens**. Die ursprünglich von J. NESSLER (*Dissert. Freiburg i. Br.* 1856, S. 27; C. 1856 538) vorgeschlagene, vielfach vervollkommnete und modifizierte Meth. ermöglicht eine Best. geringer Mengen von NH_3 und NH_4 -Salzen. Die Genauigkeit der Best. hängt sehr wesentlich von der Art ihrer Ausführung und vom Reagens ab, dessen Eigenschaften mit der Darstellungsmeth. (s. S. 25) stark variieren. Präzisionsmeth. sind in zahlreichen Fällen für die Unters. von Prodd. und Teilen der lebenden Organismen, z. B. von Blut, Urin, Pflanzenteilen, ferner zur Unters. von natürlichen Wässern ausgearbeitet worden. — Ältere Literatur s. z. B. bei A. RÜDISÜLE (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente*, Bern 1923, Bd. 6, S. 424, 500).

Störende Einflüsse. Die Best. wird oft dadurch beeinträchtigt, daß der entstandene Farbstoff, je nach der Ausflockungsschwelle des verwendeten Reagens, in Abhängigkeit von dem Salzgehalt der Lsg. mehr oder weniger leicht ausgeflockt wird, s. beispielsweise H. J. FUCHS, M. v. FALKENHAUSEN (*Bioch. Z.* **245** [1932] 305), H. J. FUCHS (*Z. physiol. Ch.* **223** [1934] 144). Ferner kann durch die Anwesenheit verschiedener Fremdstoffe das Ausflocken des Farbstoffes gefördert oder dessen Farbe abgeschwächt werden, s. beispielsweise I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57** [1920] 1255). Infolge der alkal. Rk. der Lsg. können auch verschiedene Verbb. ausgefällt werden, s. beispielsweise K. BUCH (*Conseil permanent internat. Exploration Mer Rapports* **53** [1928] 36). So erwähnt z. B. bereits J. NESSLER (l. c. S. 29), daß die Rk. zwischen dem Reagens und NH_3 bei Ggw. von Alkalicyanid oder -sulfid ausbleibt. — Die Best. wird erheblich durch J' , etwas weniger durch Br' gestört, während Cl' die Best. nicht behindert. Weiter werden Störungen durch Sulfat-, Rhodanid-, Cyanidion und durch sekundäre Phosphate hervorgerufen, I. M. KOLTHOFF (l. c.). Eine Best. im Aufschluß mit H_2SO_4 nach KJELDAHL ist jedoch bei geeigneter Arbeitsweise möglich, s. S. 39. — Das störend wirkende CO_2 läßt sich durch Dest. nach Zusatz von H_2SO_4 beseitigen, G. D. ELSDON, N. EVERS (*Analyst* **37** [1912] 173, 175), das gleiche gilt für H_2S , E. BARTOW, B. H. HARRISON (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 1256). Ferner wirken störend Mg- und Ca-Salze, metall. Hg, Reduktions- und Oxydationsmittel, S. KÜHNEL HAGEN (*Z. anal. Ch.* **83** [1931] 164), Fe-Salze, I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **54** [1917] 633), Caprylalkohol, D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (*J. biol. Chem.* **102** [1933] 500) und zahlreiche andere Verbb., s. ferner S. 26. — Über Störungen, die durch Gummistoffen sowie durch Harnstoff hervorgerufen werden, s. J. K. PARNAS, J. HELLER (*Bioch. Z.* **152** [1924] 7). — Die Durchführung der colorimetr. Best. wird dadurch erleichtert, daß das Ammoniak (NH_4 -Salz) durch Dest. oder Übertreiben im Luftstrom, durch Behandlung mit Permutit oder durch Ausfällen von störenden Verbb. getrennt werden kann; Näheres hierüber s. S. 29.

Verhinderung des Ausflockens des Farbstoffes. Das Ausflocken des Farbstoffes kann auch verhindert werden, ohne daß NH_3 von den anderen Verbb. getrennt wird. Dazu wird, nach meist älteren Vorschriften, die zu untersuchende Lsg. entsprechend verdünnt oder ein Schutzmittel zugesetzt oder ein besonders stabiles Reagens (s. S. 26) verwendet, H. J. FUCHS (*Z. physiol. Ch.* **223** [1934] 144). — Als Schutzmittel gegen das Ausflocken ist nach L. W. WINKLER (*Ch. Ztg.* **23** [1899] 454; *Z. Unters. Nahrungs- Genußmittel* **49** [1925] 164), besonders für Wasserunters., eine mit 1 g NaOH gekochte, mit 0.2 g HgJ_2 ausgeschüttelte Lsg. von 100 g Seignettesalz in 250 cm^3 Wasser brauchbar. — Vielfach wird eine Lsg. von Gummi arabicum verwendet, für deren Herst. und Reinigung verschiedene Vorschriften angegeben werden, s. H. M. CHILES (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 220), B. GROÁK (*Bioch. Z.* **209** [1929] 148), R. VON DER HEIDE JUN. (*Z. anal. Ch.* **96** [1934] 12), F. ALTEN, E. HILLE (*Ang. Ch.* **48** [1935] 138). — Nach O. FOLIN (*J. biol. Chem.* **97** [1934] 149), H. J. FUCHS, M. v. FALKENHAUSEN (*Bioch. Z.* **245** [1932] 305, 310), L. S. WALTERS (*Australian J. experim. Biol. med. Sci.* **7** [1930] 114) eignet sich als Schutzkolloid am besten eine etwa 2%ige wss. Lsg. von Ghattigummi (indisches Akaziengummi); die Lsg. wird nach O. FOLIN (l. c.) mit 0.1% Benzoesäure konserviert, nach L. S. WALTERS (l. c.), H. J. FUCHS, M. v. FALKENHAUSEN (l. c.) wird sie mit Thymol gesättigt.

Ausführung der Bestimmung. Vgl. YOE (*Colorimetry*, S. 306, 545). — Nähere Angaben über die Durchführung der Best., vorwiegend in Prodd. von lebenden Organismen, s. z. B. bei O. FOLIN, C. J. FARMER (*J. biol. Chem.* **11** [1912] 495), J. C. BOCK, S. R. BENEDICT (*J. biol. Chem.* **20** [1915] 47), R. V. STANFORD (*Z. physiol. Ch.* **86** [1913] 221; *Biochem. J.* **17** [1923] 844), L. PINCUSOHN

(*Bioch. Z.* **99** [1919] 270), C. E. MAY, H. P. ROSS (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 2574), A. R. LING, W. J. PRICE (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **41** [1922] 149), J. K. PARNAS, J. HELLER (*Bioch. Z.* **152** [1924] 8), J. K. PARNAS (*Bioch. Z.* **155** [1925] 249), im Bestimmungsbereich zwischen 0.1 und 1.6 mg N/l, H. KLEINMANN (*Bioch. Z.* **179** [1926] 296), mit einer Genauigkeit von 0.001 mg N, O. FOLIN (*J. biol. Chem.* **97** [1934] 150). — Bestst. in Wasser mit Farbkeil, K. SÜPFLE (*Arch. Hygiene* **74** [1911] 182), W. AUTHENRIETH, A. FUNK (*Z. anal. Ch.* **52** [1913] 137, 142). — Bestst. mit Hilfe eines Stufenphotometers, C. URBACH (*Bioch. Z.* **252** [1932] 292, **259** [1933] 352), für Mengen von 0.01 bis 4 mg NH₃, G. W. PUCHER, H. B. VICKERY, C. S. LEAVENWORTH (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 154), in Meerwasser s. beispielsweise K. BUCH (*Conseil permanent internat. Exploration Mer Rapports* **53** [1928] 40), H. E. WIRTH, R. J. ROBINSON (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **5** [1933] 293). — Messung der Intensität der Färbung mit Hilfe einer Kalium-Photozelle, P. RUMPF (*Bl. Soc. chim.* [4] **53** [1933] 89).

Best. des Gesamt-N ohne Dest. des NH₃ unmittelbar in der beim Aufschluß der zu untersuchenden Subst. mit H₂SO₄ und anderen Zusätzen (Meth. von KJELDAHL und ähnliche) erhaltenen Lsg., wobei das Ausflocken des entstandenen Farbstoffes durch die in beträchtlicher Menge anwesenden Salze meist durch besondere Schutzmaßnahmen, z. B. durch Hinzufügen von Schutzkolloiden (s. S. 38) verhindert wird, A. GULICK (*J. biol. Chem.* **18** [1914] 544), O. FOLIN, W. DENIS (*J. biol. Chem.* **26** [1916] 486), F. C. KOCH, T. L. McMEEKIN (*J. Am. Soc.* **46** [1924] 2066), H. M. CHILES (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 217), L. S. WALTERS (*Australian J. experim. Biol. med. Sci.* **7** [1930] 113; **C. 1931** I 492); Bestst. mit Hilfe eines speziellen Colorimeters, Fehlergrenze maximal 0.004 mg N, H. J. FUCHS, M. v. FALKENHAUSEN (*Bioch. Z.* **245** [1932] 309, 312), mit Hilfe eines Stufenphotometers, F. ALTEN, H. WEILANDT, E. HILLE (*Z. Pflanzenernährung Düngung A* **33** [1934] 129). — Vgl. YOE (*Colorimetry*, S. 449, 450, 506, 508, 510, 659). — S. ferner D. ACÉL (*Bioch. Z.* **121** [1921] 120), W. GOLUB (*Z. anal. Ch.* **70** [1927] 123), L. N. LAPIN, W. E. KILL (*Z. klin. Med.* **118** [1931] 280), vgl. die Zusammenstellung bei A. FRIEDRICH (*Mikrochemie* **13** [1933] 107). — Nach R. VON DER HEIDE JUN. (*Z. anal. Ch.* **96** [1934] 8, 12) wird die zu untersuchende Subst. in Ggw. von HgSO₄ aufgeschlossen; nach Neutralisation des größten Teiles von H₂SO₄ wird die Fl. mit der berechneten Menge von in wss. NaOH gelöstem KJ (2 Mol auf je 1 Mol HgSO₄) versetzt. Nach dieser Arbeitsweise wird Nessler's Reagens in der zu untersuchenden Fl. selbst erzeugt.

Über die Fehlerquellen bei der Best. mit Nessler's Reagens und Vergleich der colorimetr. Best. mit der acidimetr. s. beispielsweise E. R. ALLEN, B. S. DAVISSON (*J. biol. Chem.* **40** [1919] 185, 196), L. PINCUSOHN (*Bioch. Z.* **99** [1919] 271).

Über die Ungültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei sehr geringen Konz. (unter 0.02 mg N/l) s. H. E. WIRTH, R. J. ROBINSON (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **5** [1933] 293).

Verwendung von Vergleichslösungen. In den meisten Fällen wird die in der zu untersuchenden Lsg. durch Nessler's Reagens erzeugte Färbung mit der in Vergleichslsgg. von reinem NH₄-Salz (s. S. 29) erzeugten Färbung verglichen. Dagegen wird hauptsächlich zur Unters. von natürlichen Wässern die Verwendung von farbigen Standardlsgg. z. B. von B. GROÁK (*Bioch. Z.* **209** [1929] 148), R. DANET (*J. Pharm. Chim.* [8] **16** [1932] 68), W. S. DAVIS, C. B. KELLY (*J. Am. Water Works Assoc.* **26** [1934] 1196) vorgeschlagen. — Bei Verwendung solcher Standardlsgg. für Präzisionsbest. oder bei Benutzung von festgelegten Extinktionswerten, s. C. URBACH (*Bioch. Z.* **252** [1932] 292, **259** [1933] 352), können aber nach H. J. FUCHS (*Z. physiol. Ch.* **223** [1934] 144) keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden, da die Empfindlichkeit von Nessler's Reagens von Präparat zu Präparat verschieden ist und außerdem für ein und dasselbe Präparat einer dauernden Veränderung unterliegt, vgl. S. 26. Dagegen lassen sich nach G. W. PUCHER, H. B. VICKERY, C. S. LEAVENWORTH (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **7** [1935] 154) bei Verwendung des Reagens nach KOCH, McMEEKIN (s. S. 26) und festgelegter Kalibrierungskurve für das Spektrophotometer auch nach mehr als einem Jahr reproduzierbare Ergebnisse erhalten.

Mit **Kaliumjodid und Hypochlorit**. Diese von A. TRILLAT, TURCHET (*Bl. Soc. chim.* [3] **33** [1905] 310) auch für die colorimetr. Best. von NH₃ in Trinkwässern vorgeschlagene Rk. (s. S. 27) ist nach CAVALIER, ARTUS (*Bl. Soc. chim.* [3] **33** [1905] 745) bedeutend weniger geeignet als die Best. mit Nessler's Reagens.

Mit **Phenol und Hypochlorit**. Vgl. YOE (*Colorimetry*, S. 307). — Diese von P. THOMAS (*Bl. Soc. chim.* [4] **11** [1912] 797) vorgeschlagene colorimetr. NH₃-Best., die auf der Erzeugung eines

With
Potassium
Iodide and
Hypo-
chlorite
With Phenol
and Hypo-
chlorite

blauen Farbstoffes durch Phenol und Alkalihypochlorit beruht (s. S. 27), weist gegenüber der Best. mit Nessler's Reagens den Vorteil auf, daß sie auch in Ggw. solcher Stoffe durchgeführt werden kann, die die Best. mit Nessler's Reagens stören. Die Verwendung von Phenol- und Hypochloritlg. ermöglicht z. B. die NH_4 -Best. in natürlichen Wässern, P. THOMAS (l. c.), in Abwässern der Kokereibetriebe, G. E. FOXWELL (*Gas World* **64** Nr. 1654 [1916] 10; C. A. **1916** 1484), A. THAU (*Glückauf* **55** [1919] 129), in Urin, A. P. ORR (*Biochem. J.* **18** [1924] 806), in der cephalorachit. Fl., P. THOMAS (*Bl. Soc. chim.* [4] **13** [1913] 398), nach Aufschluß von organ. Substanz durch H_2SO_4 , G. A. BROSSA (*Atti Accad. Torino* **65** [1929/1930] 274), ohne daß NH_3 bei diesen Bestst. zuvor isoliert werden muß. — Ferner hat der blaue Farbstoff, auch bei größeren NH_4 -Konz., keine Neigung zum Ausflocken, im Gegensatz zu dem durch Nessler's Reagens erzeugten Farbstoff, D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (*J. biol. Chem.* **102** [1933] 499).

Zur Durchführung der Best. s. insbesondere die Arbeitsvorschrift von D. D. VAN SLYKE, A. HILLER (l. c. S. 500) und ihre Abänderung durch H. BORSOOK (*J. biol. Chem.* **110** [1935] 482, 484). Dabei werden eine Na-Phenolatlg. und eine durch Umsetzung von Ca-Hypochlorit und K_2CO_3 hergestellte Hypochloritlg. verwendet. Die von H. BORSOOK (l. c.) vorgeschlagene Mikrometh. (gelindes Erwärmen des Reaktionsgemisches, Verwendung von Spektrophotometer) erlaubt, Ammoniak in Lsgg., die bis zu 1.5 mg in 100 cm^3 davon enthalten, nach seiner Isolierung mittels der Meth. von CONWAY, BYRNE (s. S. 31) mit einer Empfindlichkeit von 0.0005 mg N/1 $\text{cm}^3 \pm 1$ bis 2% zu bestimmen.

With Silver
Nitrate and
Tannin

Mit **Silbernitrat und Tannin**. Zur colorimetr. Best. des freien NH_3 in wss. Lsg. kann die S. 23 beschriebene Rk. verwendet werden. Über die Durchführung der Best., die noch 0.05 mg NH_3 in 1 cm^3 zu ermitteln erlaubt, s. K. G. MAKRIS (*Z. anal. Ch.* **84** [1931] 241).

Nephelometric

Nephelometrische Methoden.

Methods

With

Mercury
Sodium
Chloride

Mit **Quecksilbernatriumchlorid**. Diese von S. S. GRAVES (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 1175) ausgearbeitete nephelometr. NH_4 -Best. beruht auf der quantitativen Fällung des NH_4^+ in Form einer trüben weißen Suspension beim Zufügen der alkal. HgNa_2Cl_4 -Lsg. (Darst. der Reagenslg. nach GRAVES s. S. 25) zu einer verd. NH_4 -Salzlg. Die Koagulation der Suspension wird durch frisch bereitete 1%ige Stärkelsg. verhindert. Als Vergleichslsg. wird die $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Standardlg. nach FOLIN, FARMER (s. S. 29) verwendet. Über die Durchführung der Best. s. auch P. A. KOBER (*J. ind. eng. Chem.* **10** [1918] 559), J. H. YOE (*Photometric Chemical Analysis. New York-London* 1929, Bd. 2, S. 98); abgeänderte Meth. für die Best. sehr kleiner NH_3 -Mengen, S. TASHIRO (*Am. J. Physiol.* **60** [1922] 525). — NH_4 läßt sich noch in einer $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lsg. von der Verd. 1 : 1 000 000 bestimmen. Die Meth. wird durch die Ggw. der Salze, die die colorimetr. Best. mit Nessler's Reagens erschweren, nicht beeinträchtigt; sie eignet sich für Wasserunters. sowie zur NH_4 -Best. unmittelbar nach dem Aufschluß von organ. Substanz nach dem KJELDAHL-Verf., S. S. GRAVES (l. c.). — Das Reagens eignet sich zur Best. noch von 0.1 γ NH_3 in der Luft, S. TASHIRO (l. c. S. 524). — Nach I. M. KOLTHOFF (*Pharm. Weekbl.* **57** [1920] 1257) ist das nach seiner Meth. dargestellte HgNa_2Cl_4 -Reagens (s. S. 25) ebenfalls für nephelometr. Bestst., insbesondere für die NH_4 -Best. in Urin geeignet.

Über NH_4 -Best. durch Beobachtung der Opaleszenz, die durch eine Lsg. von HgCl_2 und NaHCO_3 hervorgerufen wird, s. E. PITTARELLI (*J. Pharm. Chim.* [7] **20** [1919] 33).

Other

Weitere Methoden.

Methods

Gasometric
and Manometric
Methods

Gasvolumetrische und manometrische Methoden. Die Best. beruht auf der Messung der Menge des N_2 , das bei der Zers. von NH_4 -Salz durch alkal. Hypobromitlg. entwickelt wird. Näheres über die Rk. mit Hypobromit und die optimalen Bedingungen bei der Umsetzung s. S. 35 sowie bei dem chem. Verh. des NH_3 in wss. Lsg. und des NH_4 -Ions „Gegen Hypobromit“ S. 17. Über die Möglichkeit der Störung durch Absorption von N_2 durch die Hypobromitlg. s. beispielsweise C. A. GARCIA (*Bl. Soc. chim.* [4] **15** [1914] 574) und die Literaturzusammenstellung bei T. TEORELL (*Acta med. Scand.* **68** [1928] 314).

Ältere Literatur über die gasvolumetr. Best. s. z. B. bei P. ARTMANN, A. SKRABAL (*Z. anal. Ch.* **46** [1907] 5). — Gasvolumetr. mikroanalyt. Best., K. L. GAD-ANDRESEN (*J. biol. Chem.* **51** [1922] 369), R. FOIT (*Bioch. Z.* **169** [1926] 163), L. SOLOWJEW (*Bioch. Z.* **190** [1927] 203); Best. nach Fällung als NH_4MgPO_4 , G. D'ESTE (*Boll. chim. farm.* **73** [1934] 405). — Manometr. Mikrobest., D. D. VAN

SLYKE (*J. biol. Chem.* **71** [1926/1927] 236), D. D. VAN SLYKE, V. H. KUGEL (*J. biol. Chem.* **102** [1933] 490), A. FUJITA, S. KASAHARA (*Bioch. Z.* **243** [1931] 243), R. IWATSURU, Y. NAKAI, T. ITO, K. KOBAYASHI (*Bioch. Z.* **256** [1932] 18), W. FRÖLING (*Deutsch. tierärztl. Wochenschr.* **34** [1926] 853), P. LUY (*Bioch. Z.* **201** [1928] 178, 166).

Bestimmung durch Elektrolyse. NH₄-Halogenide und NH₄CNS lassen sich bei Einhalten bestimmter Arbeitsvorschriften wie die Salze der Alkalimetalle mit Hilfe einer Quecksilberkathode und einer rotierenden Silberanode bestimmen, vgl. „Lithium“ Syst.-Nr. 20, S. 67. Dabei wird NH₄ anscheinend als Amalgam von der Kathode aufgenommen, die ihrerseits NH₃ an die in der äußeren Kammer vorgelegte Säure abgibt; an der Anode bildet sich die entsprechende Menge Ag-Halogenid oder AgCNS, J. S. GOLDBAUM, E. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 1706).

*Electrolytic
Determination*

Radiometrische Methode. Zur Best. extrem kleiner Mengen NH₃ wird dieses in 5 cm³ einer 0.001 n-Pb(NO₃)₂-Lsg. aufgefangen, die Lsg. auf 10 cm³ aufgefüllt und das ausgefallene Pb(OH)₂ abzentrifugiert. Die Menge des umgesetzten NH₃ wird durch Best. des in der Lsg. verbliebenen Pb in folgender Weise ermittelt. 1 cm³ der Lsg. wird mit 0.5 cm³ einer mit einer bestimmten Menge Thorium B radioaktiv infizierten 0.001 n-Pb(NO₃)₂-Lsg. und mit 0.5 cm³ einer 0.001 n-K₂CrO₄-Lsg. versetzt; hierdurch wird eine bekannte Menge Pb aus der Lsg. entfernt. Nach dem Abzentrifugieren des PbCrO₄ wird 1 cm³ der Lsg. eingedampft und nach 9 Std. die Radioaktivität des Rückstandes elektrometrisch gemessen. Da das Mengenverhältnis des gewöhnl. Pb zu dem radioaktiven Pb-Isotop Th B in der Gesamtmenge der Lsg. vor dem Ausfällen mit Chromat, im Chromat-Nd. und im eingedampften Rückstand dasselbe sein muß, ergibt sich im Prinzip, daß die unbekannte Gesamtmenge des Pb vor der Chromatfällung zu der als Chromat entfernten bekannten Pb-Menge sich verhalten muß wie die zugesetzte, bekannte Gesamtaktivität zu der als Differenz aus der Gesamtaktivität und der gemessenen Aktivität des Rückstandes bekannten Aktivität des Chromat-Nd. Durch Abzug der mit dem Th B eingebrachten bekannten Pb-Menge ergibt sich die nach Einw. des NH₃ in der Lsg. verbliebenen Pb-Menge und aus dieser nach Eichung mit bekannten NH₃-Mengen die gesuchte NH₃-Menge, R. EHRENBURG (*Z. gesamte experim. Med.* **56** [1927] 466; *Mikrochemie Pregl-Festschrift* 1929, S. 61, 65), vgl. auch G. v. HEVESY (*Z. Elektroch.* **38** [1932] 506).

*Radiometric
Method*

Bestimmung in Luft und Gasen.

*Determination
in Air and
Gases*

Vgl. A. RÜDISÜLE (*Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern* 1923, Bd. 6, S. 390, 477, 493). — Über die Best. von NH₃ in der Luft durch Absorption mit H₂SO₄ und nachfolgende maßanalyt. oder colorimetr. NH₄-Best. s. beispielsweise M. HAHN (*Gesundheits-Ing.* **31** [1908] 693; *C.* **1909** I 214), P. LIECHTI, E. RITTER (*Ch. Ztg.* **33** [1909] 1265); im Leuchtgas, s. beispielsweise J. D. EDWARDS (*J. ind. eng. Chem.* **6** [1914] 468), A. SCHNEIDER (*Gas- Wasserfach* **72** [1929] 831), W. A. CURRIE JR. (*Gas World* **99** [1933] 553). — Über mikroanalyt. Best. in Gasgemischen durch Absorption mit P₂O₅ oder mit H₂SO₄ s. F. E. BLACET, G. D. MACDONALD (*Ind. eng. Chem. anal. Edit.* **6** [1934] 335). — Über die Best. sehr geringer NH₃-Mengen (bis zu 0.1 γ NH₃ abwärts), auch bei Ggw. von CO₂, auf acidimetr. oder auf nephelometr. Wege nach Absorption durch H₂SO₄ s. S. TASHIRO (*Am. J. Physiol.* **60** [1922] 525, 526). — Durch Kondensation mit fl. Luft, Auflösen des Kondensats in 1 Tropfen Wasser und colorimetr. Best. mit Nessler Reagens lassen sich noch 0.02 γ NH₃ bestimmen, E. RABINOWITSCH (*Z. phys. Ch. B* **16** [1932] 49). — Über die kontinuierliche Best. in Gasgemischen auf elektrochem. Wege s. J. H. REINCKE (D. P. 309733 [1916]; *C.* **1919** II 218), E. C. WHITE (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 2151), in Ofengasen auf elektr. Wege s. M. TH. J. LÉPINE (F. P. 750367 [1932]; *C.* **1934** I 919), durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches s. A. C. SCHMID (*Chem. met. Eng.* **36** [1929] 230), THIEDE (*Ind. chim.* **22** [1935] 172, 176).

Die Verbindungen des Ammoniums.

Ammonium
Compounds

Ammonium und Wasserstoff.

Ammonium
and
Hydrogen

Ammonium
Hydride

Ammoniumhydrid NH₄H (?). Die Bildungswärme des hypothet. Ammoniumhydrids aus NH₃ und H₂ wird berechnet zu -37 kcal entsprechend einem Zersetzungsdruck von etwa 10²⁰ Atm. bei gewöhnl. Temp., J. KASAROWSKY (*Z. anorg. Ch.* **170** [1928] 317). — Aus dem Verhältnis der Rumpfladungen von NH₄⁺ und H⁻ und der daraus folgenden Tendenz zum Protonenübergang vom NH₄⁺ zum H⁻ schließt E. WIBERG (*Z. phys. Ch.* A **143** [1929] 113), daß ein Ammoniumhydrid nicht existenzfähig ist.

Ammonium und Sauerstoff.

Ammonium
and
Oxygen
Ammonium
Oxide

Ammoniumoxyd (NH₄)₂O (?). Durch Erwärmen eines wss. äquivalenten Gemisches von NH₄-Oxalat und HMnO₄ soll nach E.-J. MAUMENÉ (*Bull. Soc. chim.* [2] **49** [1888] 850) Ammoniumoxyd (als „Protoxyd des Ammoniaks“ oder „Chydrazain“ bezeichnet) entstehen. — Eine Verb. von der gleichen Bruttoformel, das Hydrat des Ammoniaks NH₃·½ H₂O, ist bei tiefen Temp. existenzfähig, wie aus der Unters. des Systems NH₃-H₂O (s. unten) hervorgeht, jedoch kann dieser Verb. nach E. WIBERG (*Z. phys. Ch.* A **143** [1929] 113) wegen der durch das Verhältnis der Rumpfladungen von NH₄⁺ und O₂⁻ bedingten Tendenz zum Protonenübergang vom NH₄⁺ zum O₂⁻ nicht die Konstitution eines Ammoniumoxyds zukommen.

Ammonium
Hydroxide

Ammoniumhydroxyd NH₄OH. S. hierzu „NH₃·H₂O“ auf S. 43. — Über die Molsuszeptibilität s. S. 65.

Das System NH₃-H₂O.

Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen.

The
NH₃-H₂O
System
Equilibria
between
Solid and
Liquid
Phases

Im Gleichgewicht mit wss. NH₃-Lsg. treten unter einem (äußeren) Druck von 1 Atm. als Bodenkörper Eis, NH₃·H₂O, NH₃·½ H₂O und NH₃ auf; vgl. das Gefrierpunktdiagramm **Fig. 2** auf S. 43.

Zus. der Lsgg.:

Temp.	Mol-% NH ₃	Gew.-% NH ₃	Bodenkörper	Temp.	Mol-% NH ₃	Gew.-% NH ₃	Bodenkörper
-10.0 ⁰	9.2	8.75	Eis	-88.3 ⁰	57.5	56.11	NH ₃ ·H ₂ O + NH ₃ ·½ H ₂ O
-20.0 ⁰	15.2	14.49	„	-87.5 ⁰	58.0	56.63	NH ₃ ·½ H ₂ O
-40.0 ⁰	22.2	21.22	„	-85.0 ⁰	59.2	57.84	„
-60.0 ⁰	27.0	25.9	„	-82.5 ⁰	60.5	59.16	„
-80.0 ⁰	31.0	29.8	„	-80.0 ⁰	63.0	61.69	„
-90.0 ⁰	33.0	31.76	„	-78.2 ⁰	66.5	65.28	„ (Schmp.)
etwa -100.3 ⁰	34.5	33.23	Eis + NH ₃ ·H ₂ O	-80.0 ⁰	70.5	60.36	„
-95.0 ⁰	37.2	35.88	NH ₃ ·H ₂ O	-85.0 ⁰	76.0	75.00	„
-90.0 ⁰	40.0	38.6	„	-87.0 ⁰	78.0	77.05	„
-85.0 ⁰	43.0	41.61	„	-90.0 ⁰	79.7	78.83	„
-80.0 ⁰	46.5	45.1	„	-92.5 ⁰	81.5	80.05	NH ₃ ·½ H ₂ O + NH ₃
-79.0 ⁰	49.5	48.08	„ (Schmp.)	-90.0 ⁰	83.6	82.87	NH ₃
-80.0 ⁰	52.2	50.81	„	-87.5 ⁰	86.0	85.55	„
-82.5 ⁰	54.6	53.20	„	-85.0 ⁰	88.5	87.92	„
-85.0 ⁰	56.0	54.62	„	-82.5 ⁰	92.0	91.56	„
-87.5 ⁰	57.2	55.82	„	-80.0 ⁰	95.7	95.45	„
				-77.73 ⁰	100.0	100.00	„ (Schmp.)

Aus gut übereinstimmenden Werten von L. D. ELLIOTT (*J. phys. Chem.* **28** [1924] 887), A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 110), s. auch S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* **39** [1920] 516) interpoliert von A. SEIDEL (*Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, 2. Aufl., New York-Paris 1928, *Ergänzungsbd.*, S. 1026). — Angabe des Schmp. des reinen NH₃ nach L. D.

ELLIOTT (l. c.), des eutekt. Punktes Eis + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nach A. SMITS, S. POSTMA (l. c.). Die Best. dieser eutekt. Temp. wird durch die große Viscosität der Lsg. erschwert. Das Eutektikum $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ liegt nach A. SMITS, S. POSTMA (l. c.) bei -86.0° und 58.5 Mol-% NH_3 ; das Eutektikum $\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ liegt nach L. D. ELLIOTT (l. c.) bei -92.59° und 80.6 Mol-% NH_3 , nach A. SMITS, S. POSTMA (l. c.) bei -92.5° und 81.4 Mol-% NH_3 . — Weitere Unters. des Systems s. bei F. F. RUPERT (*J. Am. Soc.* **31** [1909] 866, **32** [1910] 748), A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **18** [1909/1910] 96; *Z. anorg. Ch.* **71** [1911] 252), G. BAUME, A. TYKOCINER (*J. Chim. phys.* **12** [1914] 275). Unters. der Eiskurve s. ferner bei E. L. NICHOLS, A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11** [1881] 119), F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [5] **18** [1884] 23), S. U. PICKERING (*J. chem. Soc.* **63** [1893] 181), N. KURNAKOW, M. RAWITSCH (*Izwestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 182); älteste Unters. über den Erstarrungspunkt wss. NH_3 -Lsgg. s. bei A. F. DE FOURCROY, L. N. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **29** [1799] 286).

Über die Dampfdrucke der Bodenkörper und der mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen Lsgg. (Dreiphasenkurven) s. S. 52.

Lsgg. mit etwa 30 bis 40% NH_3 sind in der Nähe des Erstarrungspunktes außerordentlich viscos und neigen zur Unterkühlung; das Gemisch hat ein gelartiges Aussehen, s. beispielsweise S. POSTMA (l. c.), L. D. ELLIOTT (l. c.).

Über die Beziehungen zwischen den eutekt. Temp., Schmp. und Molgew. der Komponenten des Systems s. A. WASSILJEW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **49** [1917] 435). — Über die Assoziation von H_2O und von NH_3 im System $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ s. K. STACHORSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **62** [1930] 1495).

Hydrate.

Zur Frage der Existenz von Hydraten des NH_3 in der Gasphase vgl. die Verss. von O. MAASS, J. H. MENNIE (*Pr. Roy. Soc. A* **110** [1926] 230) sowie die Literaturübersicht und die Verss. von E. BAARS (*Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung* in: F. B. AHRENS, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Stuttgart 1927, Bd. 29, S. 275, 314).

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tritt bei tiefen Temp. als Bodenkörper im Gleichgewicht mit wss. NH_3 -Lsgg. auf, vgl. S. 42 und Fig. 2. — Sehr kleine, farblose Krystalle, F. F. RUPERT (*J. Am. Soc.* **31** [1909] 868); nach L. D. ELLIOTT (*J. phys. Chem.* **28** [1924] 888) verhältnismäßig große Nadeln. — Schmp. -79.0° , A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 111), etwa -79.3° , F. F. RUPERT (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 749). — Über den Dampfdruck beim Schmp. (Tripelpunktsdruck) s. S. 52. — Die feste Verb. ist ihrer Bruttoformel nach identisch mit dem Ammoniumhydroxyd NH_4OH , ihrer Konstitution nach jedoch sehr wahrscheinlich ein Hydrat des NH_3 , da NH_4OH , wie beispielsweise aus theoret. Betrachtungen von E. WIBERG (*Z. phys. Ch. A* **143** [1929] 110) hervorgeht, nur in wss. Lsg. im Gleichgewicht mit Wasser (bezw. seinen Ionen) und NH_3 (oder seinen Hydraten) bestehen kann. S. ferner die wss. Lsg. des NH_3 unter „Dissoziationskonstante“ S. 74 und unter „Hydratation des Ammoniaks. Stärke der Base NH_4OH “ S. 75.

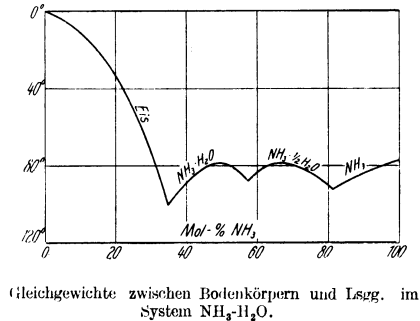
$\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Tritt bei tiefen Temp. als Bodenkörper im Gleichgewicht mit wss. NH_3 -Lsgg. auf, s. S. 42 und Fig. 2. — Krystalle bedeutend größer als die von $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, durchsichtig, nadelförmig, F. F. RUPERT (*J. Am. Soc.* **31** [1909] 868). — Schmp. -78.8° , A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 111); etwa -79.0° , F. F. RUPERT (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 749). — Über den Dampfdruck beim Schmp. (Tripelpunktsdruck) s. S. 52. — Über $\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ in wss. Lsg. s. S. 75; zur Frage der Konstitution dieser Verb. vgl. auch „Ammoniumoxyd ($\text{NH}_4)_2\text{O}$ (?)“ S. 42.

Gleichgewichte zwischen der flüssigen Phase und der Gasphase.

Teildrucke von Ammoniak.

Zahlenwerte. S. hierzu auch Fig. 4 auf S. 49 sowie unter „Zusammensetzung des Dampfes“ auf S. 49. — Teildrucke von NH_3 in mm Hg bei verschiedenen Temp. und Konz. in Gew.-% NH_3 bezw. in g $\text{NH}_3/1000$ g H_2O :

Fig. 2.



Hydrates

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Equilibria
between
Liquid and
Gas Phases
Ammonia
Partial
Pressure
Numerical
Data

% NH ₃	g NH ₃	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
50.00	1000	947	—	—	—	—	—	—
47.37	900	785	—	—	—	—	—	—
44.44	800	636	987	—	—	—	—	—
41.18	700	500	780	—	—	—	—	—
37.50	600	380	600	945	—	—	—	—
33.33	500	275	439	686	—	—	—	—
28.57	400	190	301	470	719	—	—	—
23.08	300	119	190	298	454	692	—	—
20.00	250	89.5	144	227	352	534	825	—
16.67	200	64	103.5	166	260	395	596	834
13.04	150	42.7	70.1	114	179	273	405	583
9.09	100	25.1	41.8	69.6	110	167	247	361
6.98	75	17.7	29.9	50.0	79.7	120	179	261
4.76	50	11.2	19.1	31.7	51.0	76.5	115	165
3.85	40	—	16.1	24.9	40.1	60.8	91.1	129.2
2.91	30	—	11.3	18.2	29.6	45	67.1	94.3
2.44	25	—	—	15.0	24.4	(37.6)	(55.7)	77
1.96	20	—	—	12.0	19.3	(30.0)	(44.5)	61
1.575	16	—	—	—	15.3	(24.1)	(35.5)	48.7
1.186	12	—	—	—	11.5	(18.3)	(26.7)	36.3
0.99	10	—	—	—	—	(15.4)	(22.2)	30.2

T. K. SHERWOOD (*Ind. eng. Chem.* **17** [1925] 746), interpoliert bzw. berechnet aus verschiedenen Angaben über Löslichkeit von NH₃ und über Teil- und Gesamtdrucke wss. NH₃-Lsgg.; die eingeklammerten Werte sind extrapoliert. Berücksichtigt werden die Unters. von L. CARIUS (*Lieb. Ann.* **99** [1856] 140), H. E. ROSCOE, W. DITTMAR (*Lieb. Ann.* **112** [1859] 349), T. H. SIMS (*Lieb. Ann.* **118** [1861] 346), W. M. WATTS (*J. chem. Soc.* **17** [1864] 93; *Lieb. Ann. Suppl.* **3** [1864/1865] 232), F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 265), J. W. MALLET (*Am. chem. J.* **19** [1897] 807), W. GAUS (*Z. anorg. Ch.* **25** [1900] 246), J. W. DOYER (*Z. phys. Ch.* **6** [1890] 486), E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1173), H. MOLLIER (*Z. Vereins Deutsch. Ing.* **52** [1908] 1317), A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 114), vgl. S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* **39** [1920] 520, 526), ferner die Angaben über Dampfdruck von wasserfreiem NH₃ von C. S. CRAGOE, C. H. MEYERS, C. S. TAYLOR (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 220). Vgl. hierzu die graph. Darstellung bei T. K. SHERWOOD (l. c.).

p_{NH₃} bei 0°, nach einer dynam. Meth. bestimmt; C_{val} = Äquival NH₃/l:

C _{val}	0.0078125	0.015625	0.03125	0.0625	0.125	0.25	0.5
p _{NH₃}	0.024	0.051	0.100	0.205	0.402	0.819	1.602

E. KLARMANN (*Z. anorg. Ch.* **132** [1923] 290).

Über die Teildrucke von NH₃ bei 0°, 10°, 18° und 25° und Konz. zwischen 0.2 und 36 Gew.-% NH₃ s. auch O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 190). — Teildrucke von NH₃ und von Wasser, p_{NH₃} und p_{H₂O} in mm Hg, bestimmt nach einer stat. Meth., bei höheren NH₃-Konz.; Tabelle im Auszug:

bei 0°:

Mol-% NH ₃	51.676	52.382	54.735	61.206	62.765	65.076	66.621
p _{NH₃}	915	944	1140	1409	1499	1684	1865
p _{H₂O}	1.25	1.19	0.97	0.77	0.708	0.61	0.46

bei 20°:

Mol-% NH ₃	34.886	36.508	42.077	43.731	48.175	49.941	53.940	55.970	56.923
p _{NH₃}	728	798	1140	1281	1677	1938	2655	3076	3277
p _{H₂O}	9.4	9.25	8.6	8.3	7.05	6.33	5.1	4.45	4.15

bei 40°:

Mol-% NH ₃	25.011	30.690	32.686	36.326	39.026	41.133	42.925	44.624	46.335
p _{NH₃}	752	1134	1335	1787	2180	2460	2832	3226	3640
p _{H₂O}	36.5	32.1	29.5	23.9	20.5	19.0	18.42	18.0	17.6

B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* **25** [1921] 710), vgl. die Interpolation auf g NH₃ je g H₂O und cm³ NH₃ je cm³ H₂O in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 259.

Über p_{NH₃} bei 10°, 20° und 30° und Konz. zwischen etwa 30 und 53 Gew.-% NH₃ s. ferner H. W. FOOTE (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1033), vgl. *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 259.

p_{NH₃} bei 25°, Konz. C_{val} in Äquival/l; Tabelle im Auszug:

C _{val}	0.0618	0.1433	0.1883	0.339	0.601	0.898	1.242	1.618
p _{NH₃}	0.791	1.83	2.41	4.41	7.96	11.91	16.94	22.38

F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 658).

p_{NH₃} bei 25°, Konz. C in g NH₃/1000 g H₂O:

C . . . 5.21	8.7	12.46	17.5	22.25	30.65	35.80	41.25	51.7	59.8	127	176
p _{NH₃} . 3.76*	6.5	9.34*	13.5	17.17*	23.7*	28.0*	31.75*	40.6*	48.5	120.1	173.2

O. A. HOUGEN (*Chem. met. Eng.* **32** [1925] 704); die mit * bezeichneten Werte sind Mittelwerte nach Messungen von W. E. BREITENBACH laut O. A. HOUGEN (l. c.). — Über p_{NH₃} bei einer Konz. von 17.5 g NH₃/1000 g H₂O zwischen 14.6° und 35° s. O. A. HOUGEN (l. c.). — Weitere Bestst. von p_{NH₃} bei 25° und Konz. zwischen C_{val} = 0.096 und C_{val} = 0.993 s. J. LOCKE, J. FORSSALL (*Am. chem. J.* **31** [1904] 286).

Über p_{NH₃} bei 60° s. D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **30** [1898] 369, **31** [1899] 917). — Über die Löslichkeit von NH₃ bei 100° und verschiedenen Drucken s. T. H. SIMS (*Lieb. Ann.* **118** [1861] 346).

Bestst. an stark verd. Lsgg. bei 100° (Sdp.; Gesamtdruck 1 Atm.); C' bedeutet die mittlere Konz. der Lsg. (aus der Anfangs- und der Endkonz. ermittelt) in g NH₃/1000 g Lsg., a (Konstante des HENRY-DALTONSchen Gesetzes, s. S. 50) ist das Verhältnis des NH₃-Gehaltes des Dampfes zu dem NH₃-Gehalt der Lsg.; Tabelle im Auszug:

C'	1.251	0.633	0.152	0.0386	0.0101	0.0046
a	12.72	12.67	12.44	12.06	11.43	11.05

G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 916).

Formelmäßige Beziehungen. Aus den Messungen von E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1173) leitet W. G. WHITMAN laut D. S. DAVIS (*Chem. met. Eng.* **38** [1931] 576) die Formel p_{NH₃} = a · C/(b - C) ab, in der C die Konz. der Lsg. in Gew.-% NH₃, a und b von der Temp. abhängige Konstanten sind. — Aus thermodynam. Überlegungen entwickelte, für Konz. bis etwa 4 Mol NH₃/1000 g H₂O und Temp. in der Nähe von 25° gültige Formel, in der M die Konz. in Mol NH₃/1000 g H₂O, T die absol. Temp. und p_{NH₃} der Druck in Atm. ist: ln (p_{NH₃}/M) = 10.82 - 4425/T, O. L. KOWALKE, O. A. HOUGEN, K. M. WATSON (*Chem. met. Eng.* **32** [1925] 443), O. A. HOUGEN (*Chem. met. Eng.* **32** [1925] 704); über die Anwendbarkeit dieser, bei NH₃-Konz. unterhalb etwa 1 Mol NH₃/1000 g H₂O ungenau werdenden Formel, geprüft an der Zusammenstellung von T. K. SHERWOOD (vgl. die Tabelle auf S. 44), s. T. K. SHERWOOD (*Chem. met. Eng.* **32** [1925] 704), D. S. DAVIS (l. c.). — Für verd. NH₃-Lsgg. bei 25° gilt für p_{NH₃} in mm Hg die Formel p_{NH₃} = 12.9 C_{val} (1 + 0.046 C_{val}); C_{val} = Äquival NH₃/Lsg., F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 658). Für die gleichen Bedingungen finden J. LOCKE, J. FORSSALL (*Am. chem. J.* **31** [1904] 286) die Beziehung p_{NH₃} = 0.18 C_{val}² + 13.34 C_{val}. — Formel zur Ermittlung der Löslichkeit q (g NH₃/1000 g H₂O), die für Temp. zwischen 0° und 60° und auch für NH₃-Konz. oberhalb 4,5 Mol NH₃/1000 g H₂O praktisch genau ist: q = K · p_{NH₃}ⁿ - 83 + 1.27 t; p_{NH₃} in mm Hg, K und n sind von der Temp. t abhängige Konstanten, die graphisch abzulesen sind, T. K. SHERWOOD (l. c. S. 704, 879). Die Löslichkeit wird für q < 100 gut wiedergegeben durch die Formel

$$q = p_{\text{NH}_3} / [0.0015 p_{\text{NH}_3} + 6.989 (100 + t)^{5.7369} \times 10^{-13}]$$

für q > 100 durch die Formel

$$q = [e^{(-0.02512 t + 3.542)} + 1] \sqrt{p_{\text{NH}_3} - 100} \sinh^{-1} \text{tg} [-21.844 \ln(t + 25) + 76.264]$$

Die Ermittlung der Löslichkeit läßt sich durch Ablesen aus den Nomogrammen vereinfachen, D. S. DAVIS (l. c. S. 577).

Nach B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* **25** [1921] 715, 720) läßt sich die Löslichkeit von NH₃ (vgl. Tabelle S. 44) durch die Formel V = 0.49 (pγ/p₀)^{0.69} ausdrücken, wobei V das Vol. des aufgelösten NH₃ im fl. Zustande in 1 g H₂O, p der Gleichgewichtsdruck, γ die Oberflächenspannung des fl. NH₃ und p₀ der Dampfdruck des fl. NH₃ ist; über γ und p₀ vgl. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 452 bezw. 432. Eine ähnliche Formulierung s. bei L. Y. DAVIDHEISER, W. A. PATRICK (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 7).

Über die Abhängigkeit des Teildruckes von der Konz. und von der Temp. s. auch E. P. PERMAN (l. c. S. 1175), M. WREWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **54** [1923/1925] 304, 397; *Z. phys. Ch.* **112** [1924]

*Empirical
Formulae*

121, 123). — Über die Beziehung zwischen Gesamtdruck von wss. NH₃ und p_{NH_3} , s. H. W. FOOTE (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1037) — Über die Beziehung zwischen der Temp. einer wss. NH₃-Lsg. bei gegebenem Druck und dem Sdp. des Wassers bei dem gleichen Druck s. A. BRICHAUX (*Bl. Soc. chim. Belg.* **25** [1911] 145), s. hierzu E. HERZEN (*Bl. Soc. chim. Belg.* **25** [1911] 154).

Total Vapor
Pressures.
Water
Vapor
Partial
Pressures.
Vapor
Composition
Total Vapor
Pressures

Gesamtdampfdrucke. Wasserdampfdrucke. Zusammensetzung des Dampfes. **Gesamtdampfdrucke.** Älteste Zusammenstellung über die Dampfdrucke von NH₃-Lsgg. s. bei J. DALTON (*Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft*, aus dem Englischen übersetzt von F. WOLFF, Berlin 1813, Bd. 2, S. 233).

Neuere Messungen des Gesamtdruckes wss. NH₃-Lsgg. (Angaben über Temp. und Konz. teilweise abgerundet): zwischen 0° und 60°, 4 bis 35 Gew.-% NH₃, E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **79** [1901] 721), s. ferner die Summe der Teildrucke von NH₃ und von H₂O für Lsgg. bis 23 Gew.-% NH₃ bei E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1173); zwischen 1° und 120°, 12 bis 50 Gew.-% NH₃, H. MOLLIER (*Z. Vereins Deutsch. Ing.* **52** [1908] 1318; *Mitt. Forschungsarb. Vereins Deutsch. Ing.* Nr. 63/64 [1909] 85); zwischen -76.6° und 13°, 25 bis 88 Mol.-% NH₃, A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 114), S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* **39** [1920] 526); zwischen 0° und 91°, 10 bis 85 Mol.-% NH₃, T. A. WILSON (*Univ. Illinois engg. Experim. Stat.* **22** Bl. Nr. 146 [1925] 15, 26, 38); zwischen 0° und 60°, 21 bis 51 Gew.-% NH₃, A. MITTASCH, E. KUSS, H. SCHLUETER (*Z. anorg. Ch.* **159** [1926] 21); Zus. des Dampfes und Dampfdruck von Lsgg. mit 0.5 bis 25 Gew.-% NH₃ zwischen 60° und 147°, I. L. CLIFFORD, E. HUNTER (*J. phys. Chem.* **37** [1933] 107); Bestst. der isobaren NH₃-Konz. der fl. und der dampfförmigen Phasen im Sättigungszustand bei 0.2 bis 20 Atm. Druck zwischen -50° und 210°, J. WUCHERER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* **39** [1932] 98, 137). — Über die Dampfdrucke von gesätt. wss. NH₃-Lsgg. im Gleichgewicht mit den Bodenkörpern (Dreiphasenkurven) s. S. 52.

Gesamtdrucke in mm Hg bei den Temp. t und Konz. in Mol.-% NH₃, zusammengestellt und interpoliert unter Zugrundelegung der Bestst. von E. P. PERMAN (l. c.), A. SMITS, S. POSTMA (l. c.) und H. MOLLIER (l. c.) und Berücksichtigung anderer Daten über Dampfdrucke der NH₃-Lsgg. und über die Löslichkeit von NH₃:

Mol.-% NH ₃	5	10	15	20	25	30
-70°	—	—	—	—	—	1.4 ₀
-60°	—	—	—	—	—	3.5 ₈
-50°	—	—	—	—	4.65	9.1 ₅
-40°	—	—	—	—	10.3	17.6
-30°	—	—	6.9	12.5	21.1	35.0
-20°	—	—	14.2	24.7	40.6	65.7
-10°	—	15.4 ₀	27.2	46.2	73.8	88.0
0°	14.6 ₁	28.7 ₉	49.5 ₅	81.7 ₅	127.5	195.8
10°	27.0 ₆	51.4 ₂	85.9 ₅	138.8	209.5	317.5
20°	51.7 ₈	87.8	142.9	224.7	335.5	494.5
30°	81.0	143.9	228.7	351.6	515.3	745.0
40°	131.8	227.5	353.5	543.0	766.9	1143.5
50°	207.5	348.0	530.2	783.5	1109	1554.5
60°	316.5	517.2	772.5	1123.5	1566	2163
70°	468.7	748.0	1099	1571.4	2161	2944
80°	676.9	1057.7	1527	2154	2920	3928
90°	955.4	1462.3	2079	2891	3874	5151
100°	1321.0	1982	2777	3814	5053	6651
110°	1790.4	2640	3671	4953	6495	8460
120°	2386	3457	4724	6337	8231	10624
130°	3129	4465	6028	8000	10300	—
140°	4042	5683	7592	9978	—	—
150°	5151	7142	9446	—	—	—
160°	6487	8881	—	—	—	—
170°	8073	10920	—	—	—	—

Mol-% NH ₃	35	40	45	50	55	60
—90°	0.3 ₁	—	—	—	—	—
—80°	0.9 ₅	1.7 ₃	3.2 ₂	—	7.9 ₇	11.6 ₁
—70°	2.5 ₈	4.5 ₃	8.0 ₁	12.2 ₇	18.8 ₁	26.8 ₀
—60°	6.2 ₉	10.6 ₉	18.3 ₀	27.2 ₁	43.9 ₆	61.0 ₅
—50°	14.0 ₆	23.1 ₂	38.3 ₅	55.5 ₅	80.8	110.4
—40°	29.1	46.5	74.7	105.9	150.6	201.9
—30°	56.2	87.3	136.6	189.8	264.9	349.5
—20°	102.4	155.1	236.5	323.3	442.3	575.2
—10°	176.9	262.2	391.2	525.5	707.0	907.5
0°	292.3	425.2	619.7	819.7	1087	1379
10°	463.0	660.4	947.0	1234	1615	2024
20°	708.5	992.6	1401	1801	2328	2887
30°	1050	1448.6	2010	2556	3265	4010
40°	1513	2055	2810	3538	4472	5446
50°	2152	2847	3301	4788	5998	7241
60°	2195	3319	5143	6353	7882	9454
70°	3919	5128	6760	8778	10188	—
80°	5170	6703	8737	10616	—	—
90°	6712	8609	11120	—	—	—
100°	8580	10899	—	—	—	—
110°	10812	—	—	—	—	—

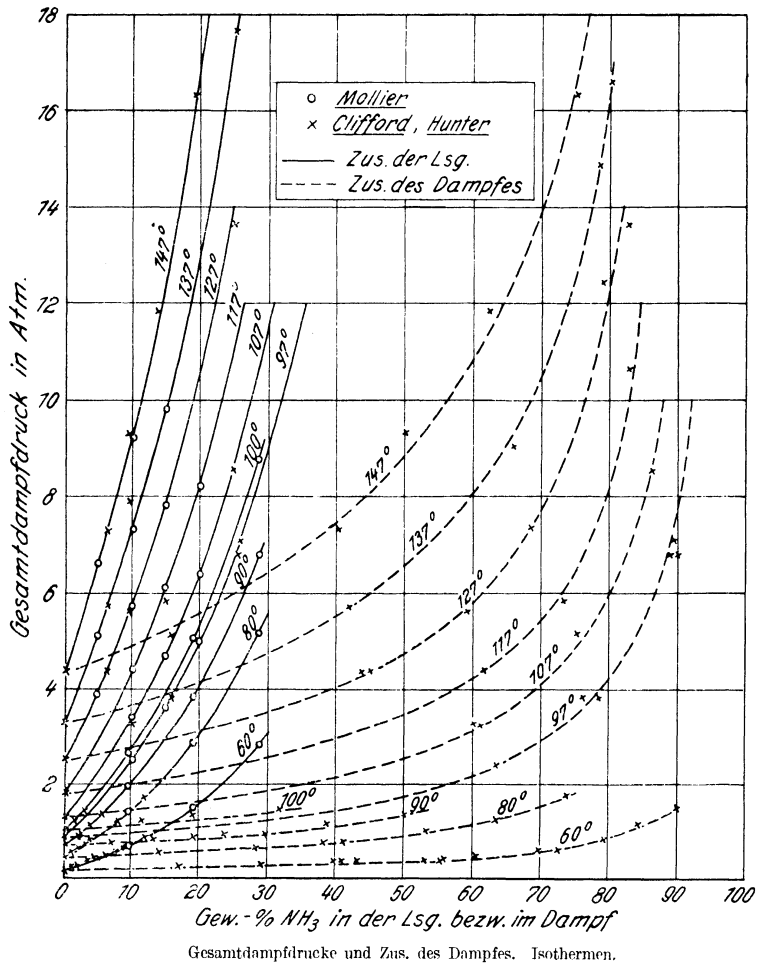
Mol-% NH ₃	65	70	75	80	85	90	95
—90°	—	—	—	11.7 ₁	—	—	—
—80°	—	—	24.5 ₄	28.2 ₂	31.2 ₉	33.8 ₁	35.9 ₈
—70°	36.0 ₄	45.4 ₄	54.0 ₅	61.7 ₅	68.3 ₀	73.5 ₅	78.1 ₂
—60°	74.6 ₈	92.6 ₄	109.3	124.1	136.4	147.0	156.3
—50°	143.3	175.9	205.8	231.9	254.4	274.0	291.6
—40°	258.9	314.1	364.2	409.0	447.3	480.8	511.5
—30°	441.5	530.3	611.0	682.6	744.6	798.8	850.3
—20°	718.7	854.5	978.5	1089	1185.7	1271	1353
—10°	1120	1322	1505.5	1669	1812	1942	2066
0°	1685	1974	2235	2469	2677	2685	3048
10°	2452	2852	3215	3541	3829	4101	4359
20°	3468	4010	4502	4941	5336	5710	6073
30°	4781	5500	6148	6731	7265	7764	8261
40°	6448	7375	8216	8977	9675	—	—
50°	8522	9703	—	—	—	—	—

F. C. KRACEK (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 514; *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 362).

Die Ergebnisse der Bestst. der Gesamtdrucke der gesätt. Lsgg. und der Zus. des mit der Lsg. im Gleichgewicht stehenden Dampfes von I. L. CLIFFORD, E. HUNTER (*J. phys. Chem.* **37** [1933] 107) werden, ergänzt durch die Angaben von H. MOLLIER (*Z. Vereins Deutsch. Ing.* **52** [1908] 1318; *Mitt. Forschungsarb. Vereins Deutsch. Ing.* Nr. 63/64 [1909] 85), als Isothermen in Fig. 3 auf S. 48 nach I. L. CLIFFORD, E. HUNTER (l. c. S. 110) und, ergänzt durch die Angaben von E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **79** [1901] 721, **83** [1903] 1173) sowie durch die Werte aus der Zusammenstellung von F. C. KRACEK (l. c.), als Isobaren in Fig. 4 auf S. 49 nach I. L. CLIFFORD, E. HUNTER (l. c. S. 111) graphisch dargestellt; zur Ergänzung sind in diese Fig. die Isobaren für 14 und 20 Atm. nach J. WUCHERER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* **39** [1932] 102) eingezeichnet. Soll aus Fig. 4 die Zus. des Dampfes ermittelt werden und ist z. B. die NH₃-Konz. der Lsg. und ihre Temp. bekannt, so wird die durch den Schnittpunkt der Konz. und der Temp. verlaufende (ausgezogene) Flüssigkeitsisobare festgestellt

und danach aus dem Schnittpunkt der (gestrichelten) Dampfisobare für den gleichen Druck mit der Linie gleicher Temp. der NH_3 -Gehalt des Dampfes auf der Abszisse abgelesen. Beispiel:

Fig. 3.



Eine 14%ige NH_3 -Lsg. hat bei 80° einen Dampfdruck von 2 Atm.; der gesätt. Dampf enthält 80.3% NH_3 . In ähnlicher Weise ist Fig. 3 zu benutzen.

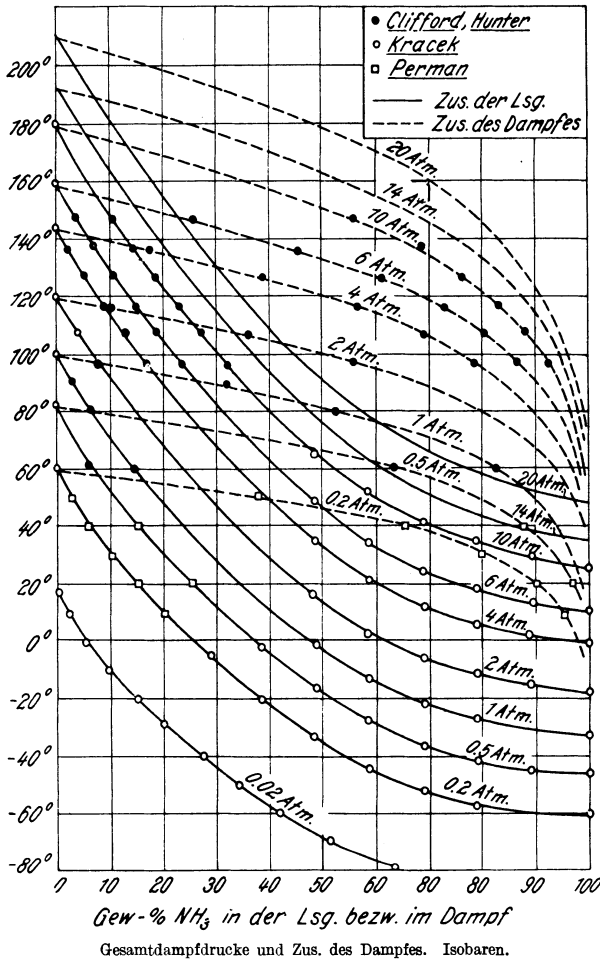
Die Ergebnisse der Bestst. von J. WUCHERER (l. c.) werden von diesem, unter Berücksichtigung der Angaben von E. P. PERMAN (l. c.), H. MOLLIER (l. c.), T. A. WILSON (*Univ. Illinois engg. Experim. Stat.* **22** Bl. Nr. 146 [1925] 15, 26, 38), in ausführlichen Tabellen (Sättigungstemp. von Fl. und von Dampf in Abhängigkeit von der Zus. und vom Druck; Dampfzus. in Abhängigkeit von der Zus. der Fl. und vom Druck) und graphisch als Isobaren zusammengestellt.

Interpolationsformel s. bei T. A. WILSON (l. c. S. 18), s. auch *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 290. — Über die Berechnung von Gleichgewichtsisobaren s. V. FISCHER (*Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwesens A* **6** [1935] 63). — Nomogramm zur Ermittlung des Dampfdruckes von Lsgg. der Konz. von 0 bis 12% NH_3 bei 0° bis 150° s. bei E. HERZEN (*Bl. Soc. chim. Belg.* **25** [1911] 156). — Über die Beziehungen zwischen Dampfdruck, Sdp. der NH_3 -Lsg. und Sdp. des Wassers unter gegebenem Druck s. A. BRICHAUX (*Bl. Soc. chim. Belg.* **25** [1911] 146, 149).

Wasserdampfdrucke. Zusammensetzung des Dampfes. Zahlenmäßige Angaben über die Zus. des Dampfes sind den Figg. 3 und 4 zu entnehmen.

*Water Vapor
Partial
Pressures.
Vapor
Composition*

Fig. 4.



Teildruck von Wasser in mm Hg bei verschiedenen Temp. und Konz. der NH₃-Lsgg. in Gew.-% NH₃; Tabelle im Auszug:

Gew.-% NH ₃	2.5	5.0	7.5	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0	22.5
0°	4.5	4	4	4	3.5	3.5	3.5	3	3
10°	9	9	8.5	8	7.5	7.5	7.5	6.5	6
20°	17	16.5	15.5	15	14.5	14	14	13	11.5
30°	30.5	30	28.5	28	26.5	25.5	24.5	23	20.5
40°	54	53	51.5	49.5	47.5	45	42.5	39.5	36
50°	90	87.5	85.5	82.5	79.5	75.5	—	—	—
60°	146.5	143	139	134	128.5	—	—	—	—

E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* 88 [1903] 1175). — Unter Anwendung einer dynam. Meth., die derjenigen von E. P. PERMAN (l. c. S. 1170) analog ist, findet E. BAARS (*Über den Zustand des Ammoniakts* Gmelin, Handbuch.

in wäßriger Lösung in: F. B. AHRENS, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart* 1927, Bd. 29, S. 309, 313) um etwa 10 bis 15% kleinere Werte für den Teildruck des Wassers, p_{H_2O} , als die von E. P. PERMAN (l. c. S. 1175) angegebenen; die Werte sind so klein, daß sie auch durch weitgehendste Hydratation von NH₃ nicht erklärt werden können.

Weitere systemat. Bestst. der Dampfzus. s. bei T. A. WILSON (*Univ. Illinois engg. Experm. Stat.* 22 Bl. Nr. 146 [1925] 26, 41). — Über die Zus. des Dampfes s. ferner A. NAUMANN, A. RÜCKER (*J. pr. Ch.* [2] 74 [1906] 259), Einzelangaben s. auch bei S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* 39 [1920] 518). Über p_{H_2O} von Lsgg. höherer Konz. bei 0°, 20° und 40° s. auch die auf S. 44 angegebenen Werte von B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* 25 [1921] 704, 710); über p_{H_2O} der gesätt. Lsgg. bei 0° bis 40° s. B. NEUMANN, R. DOMKE, E. ALTMANN (*Z. ang. Ch.* 42 [1929] 280).

Die Änderung von p_{H_2O} mit der Konz. der Lsg. gehorcht dem Gesetz von RAOULT-VAN'T HOFF; danach ist $p_{H_2O} = Px$, wobei P den Dampfdruck des reinen Wassers bei der gegebenen Temp. und x den Molenbruch der H₂O-Konz. im Dampf bedeutet, E. P. PERMAN (l. c. S. 1177). — Die Temperaturabhängigkeit von p_{H_2O} ist gleich derjenigen des Dampfdruckes von reinem Wasser, M. WREWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* 64 [1923/1924] 393; *Z. phys. Ch.* 112 [1924] 121). — Berechnung von p_{H_2O} bezw. der Dampfzus. nach dem RAOULTSchen Gesetz s. bei T. A. WILSON (l. c.), J. WUCHERER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* 39 [1932] 101, 103), s. ferner M. WREWSKI (l. c. S. 390, 395; l. c. S. 122).

Über die Änderung der Gesamt- und Teildrucke äquimolarer Mischungen von Wasserdampf und NH₃ mit der Temp. zwischen etwa 98° und 180° s. O. MAASS, J. H. MENNIE (*Pr. Roy. Soc. A* 110 [1926] 230).

Critical Curve **Kritische Kurve** (Faltenpunktkurve). Krit. Punkte (Faltenpunkte) einiger NH₃-H₂O-Gemische:

Mol-% H ₂ O	0	0	6.82	13.7	25.91
Krit. Temp.	132.4°	132.3°	157.4°	180.0°	216.4°
Krit. Druck in Atm. . .	111.4	111.2	133.6	151.6	175.3

S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* 39 [1920] 534). — Die Druck-Temperatur-Kurven (Grenzkurven fl.-gasförmig) im krit. Gebiet gehören dem in Fig. 39 bei H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Die heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig* 1904, Heft 2, Tl. I, S. 83) abgebildeten Typus an, bei dem retrograde Kondensation auftritt.

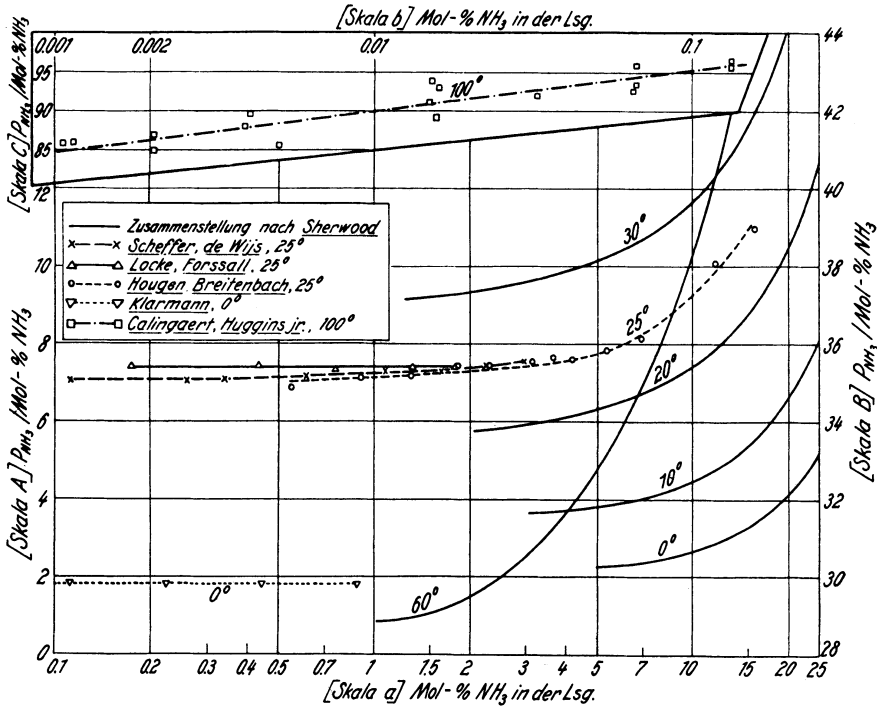
Validity of the Henry-Dalton Law

Gültigkeit des Gesetzes von HENRY-DALTON. Die wss. Lsgg. von NH₃ folgen dem Gesetz von HENRY-DALTON, nach dem bei konstanter Temp. Proportionalität zwischen dem Teildruck eines Gases und seiner Konz. in der Lsg. besteht, nur in beschränktem Umfang. Bei 25° ergibt sich Gültigkeit des Gesetzes für Lsgg. der Konz. bis zu etwa 0.3 Mol NH₃/l in der wss. Phase, s. beispielsweise F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* 44 [1925] 658), bei höheren Konz. zeigen sich Abweichungen vom Verteilungssatz zugunsten höherer NH₃-Konz. in der Gasphase. Mit steigender Temp. wird der Konzentrationsbereich, für den das Gesetz gilt, im Gegensatz zu der in der älteren Literatur vielfach geäußerten Ansicht, im zunehmenden Maße verengert. Während der Gang des Verteilungsquotienten (Definition s. weiter unten), wie aus der Fig. 5 auf S. 51 hervorgeht, beispielsweise bei 0° gegen etwa 4 Mol-% NH₃ und bei 25° gegen etwa 2 Mol-% NH₃ von der Proportionalität stärker abzuweichen beginnt, findet dies bei 60° bei etwa 1 Mol-% NH₃ statt. — Bei 100° wird der Quotient selbst für Konz. zwischen 0.0005 und 0.13 Mol-% NH₃ noch nicht konstant, s. G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (*J. Am. Soc.* 45 [1923] 916). Bei 0° ist das Gesetz für Lsgg. bis zu 0.9 Mol-% NH₃ voll gültig, E. KLARMANN (*Z. anorg. Ch.* 132 [1923] 290). — Der Verteilungsquotient wird mit steigender Temp. größer, entsprechend der abnehmenden Löslichkeit des NH₃.

Da sich die Frage der Gültigkeit des Gesetzes von HENRY-DALTON für konz. Lsgg. streng thermodynamisch nur durch eine Beziehung zwischen Teildruck und Molenbruch (bezw. Mol-%) beantworten läßt, vgl. G. N. LEWIS, M. RANDALL (*Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen*, aus dem Englischen übersetzt von O. REDLICH, Wien 1927, S. 197), sind in Fig. 5 auf S. 51 die Verteilungsquotienten einheitlich durch den Ausdruck $p_{NH_3}/\text{Mol-\% NH}_3$ in der Lsg. dargestellt; p_{NH_3} bedeutet den Teildruck von NH₃ in mm Hg. Hierbei sind die 60°-Kurve nach Skala a und B, die 100°-Kurve nach Skala b und C, alle übrigen nach Skala a und A abzulesen. Der Berechnung liegen zugrunde die Angaben über den Teildruck bezw. die Verteilung von NH₃ für 0° von E. KLARMANN (l. c.), für 25° von F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (l. c.), O. A. HOUGEN, W. E. BREITENBACH (*Chem. met. Eng.* 32 [1925] 704), J. LOCKE, J. FORSSALL (*Am. chem. J.* 31 [1904] 286), für 100° von G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (l. c.) und für 0°, 10°, 20°, 30°, 60° diejenigen der Zusammen-

stellung von T. K. SHERWOOD (*Ind. eng. Chem.* 17 [1925] 746), vgl. S. 44. Zur Umrechnung sind ferner Angaben über die Dichte, s. S. 60, verwendet worden.

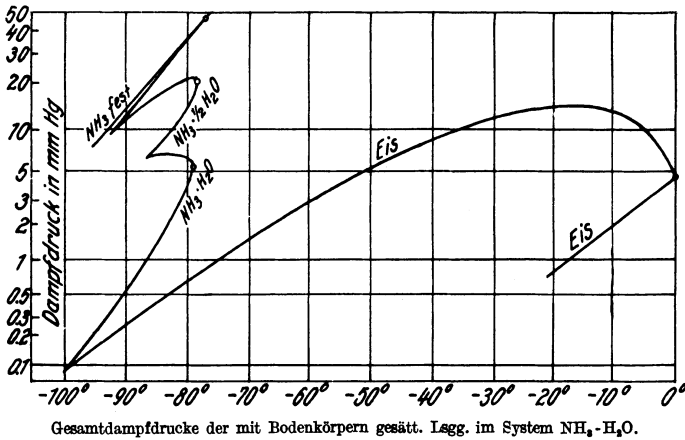
Fig. 5.



Verteilung von NH₃ zwischen Lsg. und Gasphase.

Nach G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (l. c.) sollen die Abweichungen (Versuchstemp. 100°) durch elektrolyt. Dissoz. der wss. NH₃-Lsg. zu erklären sein. Hierüber sowie über andere Erklärungsverss. s. E. BAARS (*Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung* in: F. B. AHRENS, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Stuttgart 1927, Bd. 29, S. 270, 281) und die dort an-

Fig. 6.



Gesamtdampfdrucke der mit Bodenkörpern gesätt. Legg. im System NH₃-H₂O.

geführte Literatur; s. außerdem D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* 31 [1899] 917), M. WREWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* 54 [1923/1924] 390; *Z. phys. Ch.* 112 [1924] 119).

*Equilibria
between
Solid and
Liquid
Phases and
the Vapor
Phase*

Gleichgewichte zwischen festen und flüssigen Phasen und der Dampfphase.

Der Dampfdruck wss. NH₃-Lsgg. bei tiefen Temp. wird von A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 114), vgl. S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* **39** [1920] 533), untersucht. Die Dampfdrucke für die Dreiphasenkurven und die eutekt. Punkte des Systems NH₃-H₂O (vgl. das Temperatur-Konzentrations-Diagramm Fig. 2 auf S. 43) werden von S. POSTMA (l. c. S. 532) angegeben. Danach und unter Berücksichtigung der Unters. von S. U. PICKERING (*J. chem. Soc.* **63** [1893] 181) über die Eiskurve des Systems werden die Dampfdrucke für die mit festen Phasen koexistierenden NH₃-Lsgg. von F. C. KRACEK (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 517, 518) tabellarisch sowie graphisch in Fig. 6, S. 51, zusammengestellt:

Mol-% NH ₃ in der fl. Phase	Temp.	Druck in mm Hg	Koexistierende Phasen
0.0	0°	4.579	Eis + fl. H ₂ O + H ₂ O-Dampf
a) 13.0	-17.0°	14.3	Druckmaximum der Dreiphasenkurve Eis + Lsg. + Dampf
34.6	-100.3°	0.083	Eis + festes NH ₃ ·H ₂ O + Lsg. + Dampf (Eutektikum)
50.0	-79.2°	5.4	Festes NH ₃ ·H ₂ O + fl. NH ₃ ·H ₂ O + Dampf
b) 56.5	-83.0°	6.7	Druckmaximum der Dreiphasenkurve festes NH ₃ ·H ₂ O + Lsg. + Dampf
58.55	-86.35°	6.5	Festes NH ₃ ·H ₂ O + festes NH ₃ ·½H ₂ O + Lsg. + Dampf (Eutektikum)
66.67	-78.8°	20.2	Festes NH ₃ ·½H ₂ O + fl. NH ₃ ·½H ₂ O + Dampf
c) 69.0	-79.0°	21.1	Druckmaximum der Dreiphasenkurve festes NH ₃ ·½H ₂ O + Lsg. + Dampf
81.20	-93.0°	9.03	Festes NH ₃ + festes NH ₃ ·½H ₂ O + Lsg. + Dampf (Eutektikum)
100.0	-77.60°	45.8	Festes NH ₃ + fl. NH ₃ + NH ₃ -Dampf

Jede der drei gesätt. Lsgg. mit einem maximalen Dampfdruck (a, b, c in der obigen Tabelle) ist reicher an der flüchtigen Komponente (NH₃) als der koexistierende Bodenkörper, F. C. KRACEK (l. c. S. 516). — Über die Dampfdrucke der Lsgg. mit Eis als Bodenkörper s. auch G. TAMMANN, H. J. ROCHA (*Z. anorg. Ch.* **209** [1932] 258).

Über die Anwendbarkeit der RAMSAY-YOUNG'Schen Regel auf das gesamte System NH₃-H₂O und die Möglichkeit, dadurch die Dampfdrucke bis zu etwa 10000 mm Hg für beliebige Konz. und Temp. zu berechnen, s. F. C. KRACEK (l. c. S. 499).

*Solubility of
Ammonia*

Löslichkeit von Ammoniak.

Über die Löslichkeit in nichtwss. Lösungsm. s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 494.

*Absorption of
Ammonia
by Water*

Aufnahme von Ammoniak durch Wasser. Theoret. Betrachtungen über die Absorption von Gasen durch Fil. und die Abhängigkeit der Absorption von der Diffusion des Gases durch die Oberflächenhäutchen (films) des Gases und der Fl. an ihrer Grenzfläche, wobei im Falle von NH₃ die Diffusion durch den Flüssigkeitsfilm zu vernachlässigen ist, s. W. K. LEWIS, W. G. WHITMAN (*Ind. eng. Chem.* **16** [1924] 1215), vgl. hierzu O. L. KOWALKE, O. A. HOUGEN, K. M. WATSON (*Chem. met. Eng.* **32** [1925] 506), s. ferner W. G. WHITMAN, J. L. KEATS (*Ind. eng. Chem.* **14** [1922] 186). — Auf Grund der Zweifilm-Theorie von W. K. LEWIS, W. G. WHITMAN (l. c.) werden die Ergebnisse folgender Unters. an NH₃-Luft-Gemischen und Wasser bzw. wss. NH₃-Lsgg. gedeutet: Über die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Geschwindigkeit des strömenden Gases und der Temp., R. T. HASLAM, R. L. HERSHEY, R. H. KEEN (*Ind. eng. Chem.* **16** [1924] 1224), über die Absorption durch die freie Flüssigkeitsoberfläche, wenn die Fl. umgerührt wird, W. G. WHITMAN, D. S. DAVIS (*Ind. eng. Chem.* **16** [1924] 1233), über die Geschwindigkeit der Absorption aus Luft oder Leuchtgas, H. HOLLINGS, L. SILVER (*Trans. Inst. chem. Eng.* **12** [1934] 58), über die Geschwindigkeit der Absorption aus Gasblasen, P. G. LEDIG (*Ind. eng. Chem.* **16** [1924] 1231). — Weitere Auslegungen der Unters. von W. G. WHITMAN, D. S. DAVIS (l. c.) s. bei H. S. DAVIS, G. S. CRANDALL (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 3773, 3780). — Über die Absorption von NH₃ durch fallende Wassertropfen und

die Abhängigkeit der Absorption von der Diffusion des NH₃ durch den Gasfilm s. W. G. WHITMAN, L. LONG JR., H. Y. WANG (*Ind. eng. Chem.* **18** [1926] 365), S. HATTA, T. UEDA, A. BABA (*J. Soc. chem. Ind. Japan Suppl.* **37** [1934] 164 B). — Im Anschluß an die Zweifilm-Theorie von W. K. LEWIS, W. G. WHITMAN (l. c.) stellen W. V. HANKS, W. H. McADAMS, W. L. HEMMON, W. ULRICH (*Ind. eng. Chem.* **21** [1929] 1034) für die Geschwindigkeit der Gasabsorption, die an der Absorption von NH₃ aus Gasgemischen geprüft ist, eine Formel auf, wobei die Stärke des Gasfilms, die Geschwindigkeit und die innere Reibung des Gases berücksichtigt werden.

Die Geschwindigkeit der Absorption von NH₃ durch Wasser wird ferner von A. SCHTSCHUKAREW, M. BONDAREWA (*Ukrainskij chem. Žurnal* [ukrain.] **7** [1932] wiss. Tl., S. 6; **C. 1933** I 3272) untersucht; durch Zusatz von HNO₃, HCl oder H₂SO₄ zum Wasser läßt sich die Absorptionsgeschwindigkeit bis zu einem Grenzwert erhöhen.

Über die Absorption von NH₃ in Türmen und theoret. Auslegungen der Vorgänge s. O. L. KOWALKE, O. A. HOUGEN, K. M. WATSON (l. c. S. 443, 506), vgl. W. G. WHITMAN, J. L. KEATS (l. c.), s. ferner E. M. BAKER (*Chem. met. Eng.* **22** [1920] 122). — Über die Absorption von NH₃ in Mehrstufengaswäschern s. D. G. BAGG (*Trans. Inst. chem. Eng.* **12** [1934] 223), L. SILVER (*Trans. Inst. chem. Eng.* **12** [1934] 75). — Die Absorptionskraft von Absorptionsapparaten wird auch am System NH₃-H₂O untersucht von E. ÖMAN (*Tekn. Tidskr. [Kemi]* **58** [1928] 89).

Über die Geschwindigkeit der Absorption von NH₃ durch Wasser, das sich unter einer Schicht einer gesätt. wss. NH₃-Lsg. befindet, s. J. A. WANKLYN (*Phil. Mag.* [6] **3** [1902] 498). Nach B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* **25** [1921] 715), L. Y. DAVIDHEISER, W. A. PATRICK (*J. Am. Soc.* **44** [1927] 7) ist der Vorgang der Absorption von NH₃ durch Wasser als analog der Oberflächenverdichtung an Gelen anzusehen, vgl. die Formel für die Löslichkeit, S. 45.

Über die Adsorption von NH₃ an der Oberfläche der Lsg. s. unter „Oberflächenspannung“ S. 62.

Über die Absorption von NH₃ durch verd. Säuren und Wasser im Zusammenhang mit der analyt. Best. s. die unter „Isolierung des Ammoniaks“ S. 30 angeführte Literatur.

Verflüchtigung von Ammoniak aus der Lösung. Das Entweichen von NH₃ aus wss. Lsgg. beim Durchleiten eines Luftstromes läßt sich nach E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **67** [1895] 870, 983, **73** [1898] 511, 526) in Abhängigkeit von der Zeit, der Temp., der Konz. der Lsg., der Geschwindigkeit des Luftstromes und dem Druck durch die Formel $\log q = a - bV$ wiedergeben; ferner ist $dq/dV = bq$. Dabei bedeutet q den Gehalt der Lsg. in g NH₃ nach Durchleiten von V Liter Luft. Die Konstante a ist gleich dem Logarithmus des NH₃-Gehalts vor dem Durchleiten der Luft. Die Konstante b , die den „Entweichungsgrad“ ausdrückt, bedeutet die Menge NH₃, die je Gramm gelöstes NH₃ von 1 l Luft entfernt wird, unter der Annahme, daß die Lsg. einen konstanten NH₃-Gehalt behält. — Über die Beziehung zwischen b und den Teildrucken von NH₃ und H₂O s. E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1180).

Vaporization
of Ammonia
from
Solution

Lsgg., die mehr als 6.3% NH₃ enthalten, verlieren beim Stehen an der Luft bei gewöhnl. Temp. infolge Verdunstung fast nur NH₃; unterhalb 6.1% NH₃ verdunstet gleichzeitig Wasser, E. B. AUERBACH, L. MILLBRADT (*Z. ang. Ch.* **34** [1921] 95). — Über den Evasionskoeff. des in Wasser gelösten NH₃ und seine Abhängigkeit von der Konz. der Lsg., der Temp. und vom Alkalizusatz s. A. GUYER, B. TOBLER (*Ch. Fabrik* **7** [1934] 145).

Über die Trennung der NH₃-Wasser-Gemische durch Dest. s. beispielsweise H. HAUSEN (in: A. EUCKEN, M. JAKOB, *Der Chemie-Ingenieur*, Leipzig 1935, Bd. 1, 3. Tl., S. 105, 121, 126). — Über die Flüchtigkeit des NH₃ bei der Dest. der wss. Lsg. s. auch A. I. VIRTANEN, L. PULKKI (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 3145). — Über die Verdampfung von NH₃ und ihre Abhängigkeit von der H-Ionenkonz. der Lsg. s. P. TUORILA (*Wissensch. Veröffentl. Finn. Moorkulturvereins* Nr. 9 [1929] 13; **C. 1930** I 1730). — Über das Austreiben von NH₃ aus wss. Lsgg. im Zusammenhang mit der analyt. Best. s. die unter „Isolierung des Ammoniaks“ S. 30 angeführte Literatur.

Löslichkeit in Wasser. NH₃ löst sich in Wasser sehr leicht und schnell unter Wärmeerw. (s. Lösungswärme, S. 57). Eis löst NH₃ ebenfalls schnell auf und wird dabei verflüssigt. — Zahlenwerte für die Löslichkeit bei sehr tiefen Temp., bei denen die Löslichkeit durch Gleichgewichte zwischen der Lsg. und den Bodenkörpern (NH₃·H₂O, NH₃· $\frac{1}{2}$ H₂O oder festes NH₃) begrenzt ist, s. S. 42. — Bei höheren Temp., bei denen feste Stoffe (außer Eis) nicht auftreten, ist die Löslichkeit ausschließlich eine Funktion des NH₃-Teildrucks und der Temp. Zahlenwerte für die Löslichkeit bei den verschiedensten Teildrucken und Temp. sind den Abschnitten „Teildrucke von Ammoniak“ auf S. 44, „Gesamtdampfdrucke“ auf S. 46, „Wasserdampfdrucke. Zusammensetzung des

Solubility in
Water

Dampfes“ auf S. 49, namentlich aber der Tabelle auf S. 44 sowie den Figg. 3, 4 auf S. 48, 49 zu entnehmen. — Interpolationsformeln zur Berechnung der Löslichkeit in Abhängigkeit vom NH₃-Teildruck und von der Temp. s. auf S. 45.

Ältere Zusammenstellungen der Löslichkeit bei atmosphär. Druck und Temp. oberhalb 0° s. beispielsweise bei H. E. ROSCOE, W. DITTMAR (*Lieb. Ann.* **112** [1859] 355), T. H. SIMS (*Lieb. Ann.* **118** [1861] 348), F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 262); vgl. L. B. V, S. 768. — Absorptionskoeff. q (Gramm NH₃ aufgenommen von 100 g H₂O) bei einem Gesamtdruck von 743 bis 744.5 mm Hg und den Temp. t:

t	—40°	—30°	—25°	—20°	—10°	—3.9°
q	294.6	278.1	255.4	176.8	111.5	94.7

J. W. MALLETT (*Am. chem. J.* **19** [1897] 807).

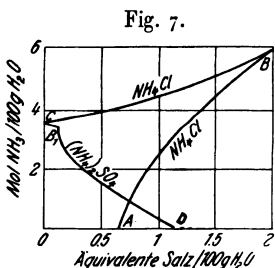
Über Volumenänderung beim Lösen s. S. 61.

Factors
Influencing
Solubility
Salts

Löslichkeitsbeeinflussung.

Durch Salze. Nähere zahlenmäßige Angaben hierüber s. bei den Systemen der entsprechenden Salze mit NH₃ und H₂O, s. beispielsweise „Das System (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O“ oder für NaCl „Natrium“ Syst.-Nr. 21, S. 360. — Die nachfolgenden Angaben von H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926), E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 546; *Ber.* **61** [1928] 1144) beziehen sich auf 15.5° und einen NH₃-Druck von etwa 1 Atm. als Versuchsbedingungen.

Die Löslichkeit von NH₃ in Wasser wird durch Zusatz eines Salzes in zwei einander entgegengesetzten Richtungen beeinflusst: Die „Aussalz“-Wrkg. (Wasserbindung) vermindert sie, während die Affinität des betreffenden Salzes zu NH₃ (Amminbildg.) sie erhöht. Die Gesamtwrkg. kann je nach dem Größenverhältnis dieser beiden Teilwrkkg. entweder eine Erhöhung oder eine Verminderung der Löslichkeit des NH₃ sein. In analoger Weise wird auch die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch NH₃ beeinflusst. Die gegenseitige Einw. von NH₃ und Salz in wss. Lsgg. kann nach zwei Typen verlaufen, die durch die Systeme NH₄Cl-NH₃-H₂O und (NH₄)₂SO₄-NH₃-H₂O bei 15.5° in Fig. 7



Gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von NH₃ und Salzen in Wasser.

nach H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 34) veranschaulicht sind. Die Kurven AB und DB₁ geben die Zus. der Lsgg. wieder, die mit festem Salz, die Kurven CB und CB₁ die Zus. derjenigen Lsgg., die mit gasförmigem NH₃ unter Atmosphärendruck im Gleichgewicht sind. Im ersten System nimmt die Löslichkeit von NH₃ und von NH₄Cl bis zu einem endlichen Wert zu; die beiden Kurvenäste treffen sich im Tripelpunkt (Sättigung an NH₃ und an Salz) unter einem spitzen Winkel. Im zweiten System nimmt die Löslichkeit beiderseitig ab, die Kurvenäste bilden beim Tripelpunkt einen stumpfen Winkel. Manchmal ändert sich das Vorwiegen des einen oder des anderen Effekts mit der Änderung der Konz. Salze wie NH₄NO₃, NH₄ClO₄, die bereits bei gewöhnl. Temp. mit gasförmigem NH₃ Lsgg. bilden, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sind, bilden mit NH₃ und Wasser Systeme, bei denen

der Tripelpunkt ins Unendliche verschoben ist; die Löslichkeit von NH₃ in Wasser kann also durch Zusatz solcher Salze unbegrenzt erhöht werden, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 10), E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 546; *Ber.* **61** [1928] 1144).

Durch Alkali- und NH₄-Salze der einbasischen Säuren wird die Löslichkeit von NH₃ im allgemeinen erhöht, durch Salze der mehrbasischen Säuren wird sie im allgemeinen erniedrigt. Von den Salzen der formelmäßig einbas. Säuren dürften die Fluoride, Jodate, Perjodate und Borate die Löslichkeit des NH₃ herabsetzen, da die Löslichkeit dieser Salze in Wasser durch NH₃ erniedrigt wird. Von den Salzen der formelmäßig mehrbas. Säuren erhöhen die Dithionate und Persulfate die Löslichkeit des NH₃, H. STAMM (l. c. S. 8), E. WEITZ, H. STAMM (l. c.).

Über die Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Alkali- und NH₄-Salze in wss. NH₃, ihrem Koagulationsvermögen, ihrer Löslichkeit in Alkoholen, der Löslichkeit der entsprechenden Ba-Salze in Wasser und der Ionen-Hydratation s. E. WEITZ, H. STAMM (*Ber.* **61** [1928] 1147).

Ammoniumsalze. Die Löslichkeit des NH₃ in Wasser kann durch Zusatz von NH₄NO₃, NH₄ClO₄, NH₄CNS beliebig gesteigert werden. Auch im System mit NH₄-Persulfat liegt der Tripelpunkt (vgl. oben) praktisch im Unendlichen. Die NH₃-Löslichkeit wird durch NH₄Br sehr stark,

durch NH₄ClO₃, NH₄-Dithionat und NH₄Cl bedeutend, durch (NH₄)₂SO₃, das NH₄-Salz der Methan-disulfosäure, NH₄-Benzoat wenig erhöht. Erniedrigt wird die Löslichkeit durch NH₄-Sulfat, -Chromat, -Molybdat, -Oxalat und die NH₄-Salze der höheren aliphat. Dicarbonsäuren. Ferner wird qualitativ festgestellt, daß durch NH₃ die Löslichkeit von NH₄-Amidosulfonat NH₄SO₃NH₂, und der NH₄-Salze der Pikrinsäure, Benzolsulfosäure, Benzol-m-disulfosäure und m-Phthalsäure beträchtlich, die Löslichkeit der NH₄-Salze der Pikrin-, Salicyl- und Trimesinsäure etwas erhöht wird, während diejenige von NH₄-Hypophosphit, der NH₄-Salze der o- und p-Phthalsäuren und der Maleinsäure unverändert bleibt. Durch NH₃ wird aus seiner Lsg. (NH₄)₃PO₄ quantitativ ausgefällt; (NH₄)₂CO₃, NH₄-Arsenat, (NH₄)₄[Fe(CN)₆], NH₄-Tartrat und -Fumarat werden weitgehend, (NH₄)₂S₂O₃, NH₄-Phosphit, NH₄-Arsenit, die NH₄-Salze der Capryl-, Phenylessig-, Phenylpropion-, Zimt- und Mellithsäuren teilweise ausgefällt, H. STAMM (l. c. S. 8, 33), E. WEITZ, H. STAMM (l. c.).

Bestst. der Änderung des Teildruckes von NH₃ in n-NH₃-Lsgg. bei 25° durch Zusatz von 0.4 Äquivalenten NH₄NO₃, NH₄Cl, NH₄J, (NH₄)₂SO₄, NH₄CNS, NH₄-Oxalat und NH₄-Tartrat s. W. GAUS (*Z. anorg. Ch.* **25** [1900] 249, 263), bei 60° durch NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ s. D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **31** [1899] 990). — Beeinflussung des Gesamtdruckes von NH₃-Lsgg. bei 23° bis 58° durch NH₄Cl s. E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **81** [1902] 486). — Über die Löslichkeit von NH₃ in NH₄NO₃- und NH₄Cl-Lsgg. bei 0°, 8°, 16° s. F. M. RAOULT (*C. r.* **77** [1873] 1079; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 269). — Aus den exakten Messungen des Teildruckes von NH₃ bei 25° an Lsgg. mit 0.0023 bis 0.839 Mol NH₃/l und 0.15 bis 2.86 Mol NH₄NO₃/l bezw. mit 0.0024 bis 0.654 Mol NH₃/l und 2.4 Mol NH₄Cl/l geht hervor, daß die bei wss. NH₃-Lsgg. beobachtete Abweichung vom HENRY-DALTONSchen Gesetz (vgl. S. 50) durch die genannten Salze nicht oder kaum beeinflusst wird; pNH₃, der Teildruck von NH₃, kann für NH₄NO₃-haltige NH₃-Lsgg. ausgedrückt werden durch

$$p_{\text{NH}_3} = 12.9 C_{\text{NH}_3} (1 + 0.019 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0.0085 C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}^2)$$

C_{NH_3} und $C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ bedeuten die Konz. an NH₃ bzw. NH₄NO₃ in Mol/l, F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 660); vgl. die entsprechende Formel für reine wss. NH₃-Lsgg. auf S. 45. — Über die Gesamtdrucke im System mit NH₄CNS s. H. W. FOOTE (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1033), vgl. hierzu „Das System NH₄CNS-NH₃-H₂O“; über die Dampfdrucke von Lsgg., die NH₄NO₃ und NH₄CNS enthalten, bei verschiedenen Temp. und über die Anwendbarkeit dieser Salzlsgg. als Absorptionsmittel für NH₃ s. R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1581). — Über den Aktivitätskoeff. des NH₃ in wss., NH₄Cl enthaltender Lsg. s. S. 77.

Alkalisalze. Die Löslichkeit des NH₃ wird durch Na-, K-, Rb-, Cs-Salze im allgemeinen schwächer, durch Li-Salze stärker als durch NH₄-Salze beeinflusst. Die Sättigungskonz. der Alkaliclорide und des NH₃ bei den Tripelpunkten (s. Fig. 7 auf S. 54) bei 15.5° betragen:

Salz	LiCl	NH ₄ Cl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
Mol NH ₃ /100 g H ₂ O .	12.31	5.895	3.729	3.500	3.394	3.218
Mol Salz/100 g H ₂ O .	3.490	2.005	0.609	0.172	0.311	0.528

Löslichkeit von NH₃ in reinem Wasser bei 15.5° und Atmosphärendruck: 3.506 Mol NH₃/100 g H₂O. Bei den Tripelpunkten der Systeme mit Li₂SO₄, NaJO₃, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na-Oxalat, Na-Benzoat, Na-o- und -m-Phthalat, Na₂CrO₄ ist die Sättigungskonz. des NH₃ niedriger als in reinem Wasser. Die Sättigungskonz. an NH₃ in Lsgg. von K₂SO₄, K-Oxalat, K₂CrO₄, Rb₂SO₄, Cs₂SO₄ (die Salze werden durch NH₃ aus ihren Lsgg. weitgehend ausgefällt) ist fast gleich derjenigen in reinem Wasser. Kaum höher als in reinem Wasser ist die Sättigungskonz. des NH₃ bei den Tripelpunkten in den Systemen mit K₂S₂O₈, RbBr, wenig höher in denjenigen mit NaBrO₃, KNO₃, KClO₄, KBr, beträchtlich höher in Systemen mit NaNO₂, CsJ, viel höher in denjenigen mit NaNO₃, NaClO₃, KJ, NaClO₄ und NaJ bilden mit gasförmigem NH₃ bei gewöhnl. Temp. Lsgg.; infolgedessen läßt sich die Löslichkeit von NH₃ in Wasser durch Zusatz dieser Salze unbegrenzt erhöhen. Qualitativ wird festgestellt, daß durch NH₃ die Verbb. Na-Hyponitrit, NaF, NaJO₄, Na₃PO₄, Na₃PO₃ weitgehend, NaN₃, Na-Hypophosphit, KClO₃ teilweise aus ihren wss. Lsgg. ausgefällt werden. Unverändert bleibt die Lsg. von Cs₂CO₃; die Löslichkeit von Na-Dithionat wird durch NH₃ etwas erhöht, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 22, 43).

Beim Auflösen von NH₃ bei gewöhnl. Temp. in mehr oder weniger stark konzentrierten Lsgg. von K₂CO₃, K₂PO₄, K-Arsenat, K₃VO₄, ZnSO₄, unterhalb der gewöhnl. Temp. auch in Lsgg. von Rb₂CO₃ und Cs₂CO₃, bilden sich, teilweise unter Abscheidung von Bodenkörpern, zwei fl. Schichten; nach Sättigung mit NH₃ enthält die eine Schicht die Hauptmenge des NH₃, die andere die Haupt-

menge des Salzes, s. beispielsweise H. PAULY (*Ber.* **56** [1923] 1454), H. STAMM (l. c. S. 23), E. JÄNECKE (*Z. Elektroch.* **33** [1927] 519), U. HEUBAUM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1929), Näheres s. bei den entsprechenden Systemen. — Entmischungen lassen sich ferner beobachten beim Auflösen von NH₃ in wss. Lsgg. von K-Hyponitrit, K-Metaborat, K-Silicat, K-Phosphit, K₃PSO₃, K₃PS₄, K-Arsenit, nicht aber mit Lsgg. von K₂S, K₂CS₃, K₃AsS₃. Von den Na-Salzen zeigen Entmischungen mit wss. NH₃ nur die Lsgg. von Na-Metaborat und Na-Silicat. Im allgemeinen treten zwei Schichten dann auf, wenn das Salz in konz. NH₃-Lsg. kaum, in Wasser dagegen sehr leicht lösl. ist und eine Neigung zur Bildg. von übersätt. Lsgg. hat, U. HEUBAUM (l. c. S. 28, 33, 35).

In verd. Salzlsgg. beträgt die Löslichkeit von NH₃ bei 25°, berechnet aus Messungen der Teildrucke von NH₃ (p_{NH₃}) der wss.-ammoniakal. Salzlsgg. und ausgedrückt als Mol NH₃/l Salzlsg. bei p_{NH₃} = 13.45 mm Hg (Löslichkeit in reinem Wasser gleich 1):

Normalität der Salzlsgg.	0.5 n	1 n	1.5 n	Normalität der Salzlsgg.	0.5 n	1 n	1.5 n
LiCl	0.980	1.008	1.045	KJ	0.970	0.942	0.900
LiBr	1.001	1.040	1.090	K ₂ SO ₃	0.865	0.768	0.675
LiJ	1.030	1.094	1.190	K ₂ SO ₄	0.875	0.772	0.678
NaCl	0.938	0.889	0.843	KBO ₂	0.814	0.677	0.560
NaBr	0.965	0.916	0.890	K ₂ CO ₃	0.788	0.650	0.554
NaJ	0.995	0.992	0.985	KCN	0.926	0.858	0.802
Na ₂ S	0.887	0.795	0.726	KCNS	0.932	0.868	0.814
KNO ₂	0.920	0.855	0.798	K-Formiat	0.868	0.760	0.678
KNO ₃	0.923	0.862	0.804	K-Acetat	0.866	0.765	0.685
KF	0.839	0.722	0.626	K-Oxalat	0.866	0.771	0.675
KCl	0.930	0.866	0.809	K ₂ HPO ₄	0.860	0.749	0.664
KBr	0.950	0.904	0.857	K ₂ CrO ₄	0.866	0.771	0.675

In 0.25 n-Lsgg. von KClO₃, KBrO₃, KJO₃ lösen sich 0.927, 0.940 bzw. 0.951 Mol NH₃/l Lsg., R. ABEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 89, 100). — Einige weitere Angaben über die Löslichkeit von NH₃ bzw. über den Teildruck von NH₃ in verd. Alkalisalzlsgg.: in 0.4 n-NaCl-, KCl-Lsgg. bei 25°, W. GAUS (*Z. anorg. Ch.* **25** [1900] 249, 263); in 0.5 n-Lsgg. von LiCl und KNO₃ bei 35°, R. ABEGG, H. RIESENFELD (l. c. S. 104); in 0.5 n-Lsgg. von NaCl, KCl, K-Acetat, K-Oxalat und in 0.426 n-Lsgg. von Na₂CO₃ und K₂CO₃ bei 35°, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **45** [1903] 462); in zur Hälfte gesätt. Lsgg. von KF, KBO₂, K₂CO₃, K-Oxalat, K₂HPO₄ bei 38°, E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* **27** [1933] 423); in zumeist n-Lsgg. von LiCl, Li-Acetat, NaCl, Na₂CO₃, Na-Formiat, Na-Acetat, KNO₃, KCl, KBr, KJ, K₂SO₄, K₂CO₃, K-Acetat, K-Oxalat bei 60°, D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **31** [1899] 986). — Gegenüberstellung der Ergebnisse der zitierten Arbeiten und über die Temperaturabhängigkeit der relativen Erniedrigung bzw. Erhöhung der NH₃-Löslichkeit durch je 1 Äquivalent Salz s. R. ABEGG, H. RIESENFELD (l. c.), H. RIESENFELD (l. c.).

Über die Gesamtdrucke von wss. LiNO₃-NH₃- und NaJ-NH₃-Lsgg. und die Möglichkeit einer Verwendung dieser Lsgg. als Absorptionsmittel für NH₃ s. R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1578, 1580); vgl. „Lithium“ Syst.-Nr. 20, S. 105, „Natrium“ Syst.-Nr. 21, S. 450. — Über den Einfluß von NaCl auf den Teildruck von NH₃ in wss. Lsgg. bei tiefen Temp. s. G. TAMMANN, H. J. ROCHA (*Z. anorg. Ch.* **209** [1932] 260). — Über die Erhöhung des Teildruckes von NH₃ durch Na₂SO₄ bei verschiedenen Konz. und Temp. s. E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **79** [1901] 726); über die Löslichkeit von Na₂SO₄ in NH₃-Lsgg. s. G. JAKOWKIN (*S.S.S.R. Naučno-techn. Upravlenie V.S.N.Ch.* [russ.] Nr. 214 [1927] 5; *C.* **1930** II 1594). — Über den Teildruck von NH₃ in wss. NH₃-NH₄NO₃-KNO₃- und NH₃-NH₄Cl-KCl-Lsgg. bei 18° s. H. FREDHOLM (*Z. anorg. Ch.* **218** [1934] 179). — Über den Einfluß von K₂SO₄ auf den Gesamtdruck von wss. NH₃-Lsgg. s. E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **81** [1902] 485).

Über die Beeinflussung des Aktivitätskoeff. des NH₃ durch Salze s. S. 76.

Magnesium- und Erdalkalisalze erhöhen die Löslichkeit von NH₃ infolge ihrer Neigung zur Bildg. von Amminen. — Über die Beeinflussung des NH₃-Teildruckes von wss. NH₃-Lsgg. durch MgCl₂ und CaCl₂ bei tiefen Temp. s. G. TAMMANN, H. J. ROCHA (*Z. anorg. Ch.* **209** [1932] 261), durch die Chloride von Mg, Ca, Sr, Ba bei 25° s. W. GAUS (*Z. anorg. Ch.* **25** [1900] 254, 263), durch CaCl₂, Sr(NO₃)₂, SrCl₂, BaCl₂, Ba-Formiat, Ba-Acetat bei 60° s. D. KONOWALOW (*J. Russ.*

Ges. [chem.] **31** [1899] 987). Über die Löslichkeit von NH₃ in Ca(NO₃)₂-Lsgg. bei 0°, 8°, 16° s. F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 269). Über die Herabsetzung des Teildruckes von NH₃ in wss. NH₃-NH₄NO₃-Lsgg. durch Mg(NO₃)₂ und in NH₃-NH₄Cl-Lsgg. durch MgCl₂ bei 18° und über die Gültigkeit des HENRY-DALTONSchen Gesetzes s. H. FREDHOLM (*Z. anorg. Ch.* **218** [1934] 174). Über die Gesamtdrucke wss.-ammoniakal. Lsgg. von Ca(NO₃)₂ und CaCl₂ bei verschiedenen Temp. und die Möglichkeit der Verwendung der Lsgg. dieser Salze als Absorptionsmittel für NH₃ s. R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1580).

Schwermetallsalze, die vielfach mit NH₃ stark komplexe Ammine bilden, erhöhen die Löslichkeit von NH₃ in Wasser. Näheres s. bei den Systemen der Schwermetallsalze mit NH₃ und H₂O bzw. bei den Amminen der entsprechenden Schwermetallsalze.

Durch Alkalihydroxyde. Löslichkeit von NH₃ bei 25°, berechnet aus Messungen des Teildruckes von NH₃ (p_{NH₃}) der wss.-ammoniakal. Alkalihydroxydlsgg., ausgedrückt in Mol NH₃/l Hydroxydlsg. bei p_{NH₃} = 13.45 mm Hg (Löslichkeit in reinem Wasser gleich 1):

Alkali
Hydroxides

	LiOH	NaOH	KOH
0.5 n	0.865	0.876	0.852
1 n	0.808	0.789	0.716
1.5 n	0.768	0.716	0.607

R. ABEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 90, 100). — Vgl. hierzu E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* **27** [1933] 423). — Über die Löslichkeit von NH₃ in NaOH-Lsg. s. ferner F. M. RAOULT (*C. r.* **77** [1873] 1078); über das System NH₃-NaOH-H₂O s. beispielsweise U. HEUBAUM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1929, S. 19), S. MIŁOSLAWSKI (*Żurnal obščej Chim.* [russ.] **1** [1931] 902); über das System KOH-NH₃-H₂O s. „Kalium“ Syst.-Nr. 22. — Über den Einfluß der Alkalihydroxyde auf den Aktivitätskoeff. des NH₃ s. S. 76.

Durch Nichtelektrolyte. Über Beeinflussung des Gesamtdruckes wss. NH₃-Lsgg. durch Mannit und Harnstoff s. E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **81** [1902] 484). S. hierzu auch das System NH₃-Harnstoff-H₂O bei E. JÄNECKE, E. RAHLFS (*Z. Elektroch.* **36** [1930] 648). — Über das System NH₃-Thioharnstoff-H₂O s. E. JÄNECKE, A. HOFFMANN (*Z. Elektroch.* **38** [1932] 880). — Über die Löslichkeit von NH₃ in wss. Äthylalkohol und in wss. Nitrobenzol s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 495, 497.

Nonelectro-
lytes

Wässrige Lösung von Ammoniak.

Wärmetönungen.

Aqueous
Solution of
Ammonia
Thermal
Data
Heat of
Solution of
Gaseous
Ammonia

Lösungswärme von gasförmigem Ammoniak. Erste Lösungswärme L (beim Auflösen von 1 Mol NH₃ in einer unendlich großen Menge Wasser) in kcal bei verschiedenen Temp.:

Temp.	0°	20°	40°	60°	100°
L	8.53 ₉	8.34 ₀	8.11 ₆	7.85 ₃	(7.3 ₂)

umgerechnet nach den aus verschiedenen Angaben über die integrale Lösungswärme, s. unten, und die Verdünnungswärme, s. S. 59, von F. R. BICHOWSKY in *Internat. crit. Tables*, Bd. 5, S. 213 zusammengestellten und extrapolierten Werten für die Bildungswärme von wss. NH₃-Lsgg.

Integrale Lösungswärme L_i (beim Auflösen von 1 Mol NH₃ in x Mol H₂O). Bestst. bei 3° (x = 1.4 bis 125), 19.9° (x = 1.6 bis 91), 41° (x = 3 bis 147), 61° (x = 6.7 bis 103), M. WREWSKI N. SAWARIZKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **54** [1923/1924] 357; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 94). — Hieraus und aus anderen Angaben über Lösungs- und Verdünnungswärmen zusammengestellte und interpolierte Werte für L_i in kcal bei verschiedenen Temp.:

x	1	1.5	2.333	4	9	19	49	99
0°	7.3 ₃	7.9 ₃	8.17 ₉	8.39 ₉	8.54 ₉	8.64 ₉	8.70 ₉	8.61 ₉
20°	6.5 ₄	7.4 ₄	7.85 ₀	8.04 ₀	8.23 ₉	8.28 ₀	8.32 ₀	8.34 ₀
40°	5.8 ₆	7.2	7.63 ₆	7.85 ₆	8.02 ₆	8.08 ₆	8.10 ₆	8.11 ₆
60°	—	6.8 ₇	7.40 ₃	7.62 ₃	7.78 ₃	7.82 ₃	7.83 ₃	7.84 ₃
100°	—	—	(7.0 ₇)	(7.2 ₂)	(7.2 ₂)	(7.2 ₂)	(7.2 ₂)	(7.3 ₂)

F. R. BICHOWSKY in *Internat. crit. Tables*, Bd. 5, S. 213.

Die Wärmetönung beim Auflösen von y Mol NH₃ in $1-y$ Mol H₂O entspricht für $y=0$ bis 0.166 bei 3° : $8.50 \times y$ kcal, bei 19.9° : $8.20 \times y$ kcal, bei 41° : $8.00 \times y$ kcal, bei 61° : $7.75 \times y$ kcal¹⁾, M. WREWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **54** [1923/1924] 391; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 120).

Neuere Bestst. s. ferner H. RAMSTETTER, G. HANTKE (*Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband* 1931, S. 665); weitere Bestst. und Literaturzusammenstellungen s. bei F. RÜHLEMANN (*Dissert. Jena* 1908), H. MOLLIER (*Lösungswärme von Ammoniak in Wasser* in: *Mitt. Forschungsarb. Vereins Deutsch. Ing.* Nr. 63/64 [1909] 109; *Z. Vereins Deutsch. Ing.* **53** [1909] 423).

Aus der Hydratationskonstante und Dampfdruckmessungen berechnete Lösungswärme s. bei T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1667); s. hierzu die Kritik bei E. BAARS (*Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung* in: F. B. AHRENS, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Stuttgart 1927, Bd. 29, S. 287, 276).

Über die Beziehung zwischen der Lösungswärme und dem Teildruck von NH₃ s. M. WREWSKI (l. c. S. 397; l. c. S. 123).

Differentiale Lösungswärme für gasförmiges NH₃ wird von H. MOLLIER (l. c. S. 111; l. c. S. 423) aus der differentialen Lösungswärme von fl. NH₃, s. S. 59, abgeleitet.

Heat of
Solution of
Liquid
Ammonia

Lösungswärme von flüssigem Ammoniak. Nach H. MOLLIER (*Lösungswärme von Ammoniak in Wasser* in: *Mitt. Forschungsarb. Vereins Deutsch. Ing.* Nr. 63/64 [1909] 107; *Z. Vereins Deutsch. Ing.* **53** [1909] 422) ist die Wärmetönung beim Auflösen von 1 Mol fl. NH₃ in Wasser oder wss. NH₃-Lsg. um 5.11 kcal niedriger als die molare Lösungswärme des gasförmigen NH₃.

Erste Lösungswärme (beim Auflösen von NH₃ in einer unendlich großen Menge Wasser) wird von H. MOLLIER (l. c. S. 111; l. c. S. 423) aus der differentialen Lösungswärme (vgl. Fig. 9 auf S. 59) extrapoliert.

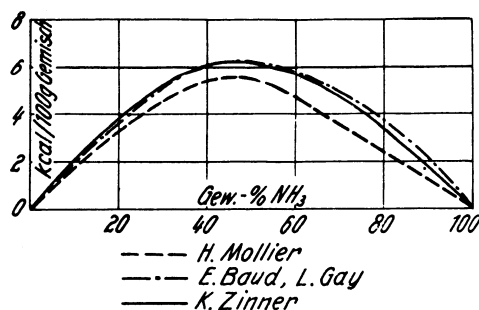
Integrale Lösungswärme L_1 (beim Auflösen von 1 Mol NH₃ in x Mol H₂O). Bei 12° bis 13° und $x=150$ bis 200 ist $L_1=3.485$ kcal, E. BAUD, L. GAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17** [1909] 410). S. auch H. MOLLIER (l. c. S. 109; l. c. S. 423), H. v. STROMBECK (*J. Franklin Inst.* **131** [1891] 76). —

Beim Auflösen von 1 Mol NH₃ von der Temp. -75° in 94 Mol H₂O von der Temp. 10° ist $L_1=1.77$ kcal, G. MASSOL (*C. r.* **134** [1902] 654); vgl. die Berechnung der Lösungswärme von in der Nähe des Erstarungspunktes befindlichem NH₃ bei R. DE FORCRAND, G. MASSOL (*C. r.* **134** [1902] 744).

Mischungswärme (Wärmetönung beim Vermischen von a Gramm fl. NH₃ mit $100-a$ Gramm H₂O). — Eine Übersicht über die Bestst. verschiedener Autoren gibt Fig. 8 nach K. ZINNER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* **41** [1934] 28). — Die Mischungswärmen bei 12° bis 13° werden von E. BAUD, L. GAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17** [1909] 410, 413 Fußnote) aus der

Verdünnungswärme berechnet. Das Maximum beträgt 6.268 kcal/100 g Gemisch und liegt bei 49% NH₃, also dicht in der Nähe des Mischungsverhältnisses 1 Mol NH₃fl. : 1 Mol H₂O. Damit gut übereinstimmende Ergebnisse erhält K. ZINNER (l. c.) bei der Berechnung der Mischungswärmen bei 10° aus der Temperaturabhängigkeit des Wärmeinhaltes von NH₃-Lsgg. Vgl. hierzu die Berechnung der Mischungswärmen bei V. FISCHER (*Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwesens A* **6** [1935] 61). — Zu abweichenden Ergebnissen gelangt man bei der Berechnung der Mischungswärme aus den von H. MOLLIER (l. c.) bestimmten differentialen Lösungswärmen bei 13° , K. ZINNER (l. c.). — Die Abhängigkeit der Mischungswärme von der Temp. ist sehr gering, K. ZINNER (l. c. S. 27).

Fig. 8.



Mischungswärme von fl. NH₃ mit Wasser.

¹⁾ Die Angabe des Originals $8.2 \times y$ kcal für 61° stimmt mit den experimentellen Befunden des Verfassers, aus denen sich der oben angegebene Wert ergibt, nicht überein.

Differentiale Lösungswärme l_d in kcal, bezogen auf das Auflösen von 100 g fl. NH₃ bei 10° in einer unendlich großen Menge wss. NH₃-Lsg., wird von K. ZINNER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* 41 [1934] 26, 29) aus Wärmetönungen, die beim Mischen von NH₃ mit Wasser im Durchflußcalorimeter gemessen werden, errechnet und in Fig. 9 (ausgezogene Kurve l_d) graphisch dargestellt. — Ein-gezeichnet in die Fig. 9 ist eine abweichend verlaufende Kurve (l_d gestrichelt), die die Ergebnisse der Bestst. bei 13° von H. MOLLIER (l. c.) darstellt; Wieder-gabe der Zahlenwerte s. auch in L. B. V. *Erg.-Bd.* 1, S. 850. — Über die möglichen Fehlerquellen in der Versuchsanordnung von H. MOLLIER (l. c.) s. K. ZINNER (l. c. S. 28).

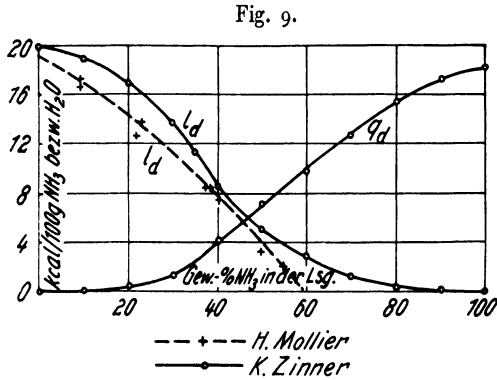


Fig. 9.

Lösungswärme von festem Ammoniak.

Die Wärmetönung bei der Auflösung von 1 Mol NH₃ von etwa -77° (Schmp.) in 102 Mol H₂O von 10° beträgt -0.068 kcal, G. MASSOL (*C. r.* 134 [1902] 654).

Freie Lösungsenergie ΔF. Unter der Annahme, daß NH₃-Lsgg. bei 25° innerhalb eines größeren Konzentrationsbereiches dem HENRY-DALTONSchen Gesetz folgen, wird für das Auflösen von gasförmigem NH₃ in Wasser ΔF_{298°} absol. zu -2.390 kcal berechnet. Für die Rk. NH₃ gelöst + H₂O_{fl.} = NH₄OH_{gelöst} wird ΔF = 0 gesetzt. G. N. LEWIS, E. Q. ADAMS (*J. Am. Soc.* 37 [1915] 2309).

Verdünnungswärme Q in kcal/Mol NH₃ bei 14° beim Verdünnen der Lsg. von der ursprünglichen Konz. 1 Mol NH₃/x Mol H₂O bzw. der Konz. in Gew.-% NH₃ auf die Konz. 1 Mol NH₃/200 Mol H₂O bzw. 0.4705 Gew.-% NH₃:

x	3	3.55	5.77	9.5	54.2
Gew.-% NH ₃ . . .	23.96	21.03	14.08	9.05	1.71
Q	0.398	0.330	0.194	0.115	0.022

M. WREWSKI, N. SAWARIZKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* 54 [1923/1924] 353; *Z. phys. Ch.* 112 [1924] 92); vgl. ältere Bestst. von M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 4 [1875] 526). — Q bei 12° bis 13° beim Verdünnen der Lsg. von der ursprünglichen Konz. (Gew.-% NH₃) auf die Konz. 1 Mol NH₃/150 bis 200 Mol H₂O; die Werte für Q sind aus den Angaben über die Verdünnungswärme von 100 g NH₃ umgerechnet (mit Mol.-Gew. von NH₃ = 17); Tabelle im Auszug:

% NH ₃ . . .	100	80.34	66.20	55.50	52.17	48.00	38.77	36.30	32.09	24.82	18.08
Q	3.485	2.734	2.175	1.594	1.476	1.270	0.945	0.798	0.706	0.534	0.353

E. BAUD, L. GAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] 17 [1909] 410).

Q bei gewöhnl. Temp. beim Verdünnen einer Lsg. von der Konz. 1 Mol NH₃/x Mol H₂O auf die Konz. 1 Mol NH₃/(x + m) Mol H₂O:

x . . .	3.2	3.2	3.2	15	15	25	50
x + m .	15	25	50	25	50	50	100
Q . . .	0.319	0.350	0.372	0.031	0.053	0.022	0

J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen, Leipzig* 1883, *Bd.* 3, S. 86). — Über die Verdünnungswärme s. ferner H. RAMSTETTER, G. HANTKE (*Z. phys. Ch. Bodenst.-Festband* 1931, S. 665).

Differentiale Verdünnungswärme (Wärmetönung beim Hinzufügen von Wasser zu einer praktisch unendlich großen Menge NH₃-Lsg.) bei 10° in kcal/100 g H₂O, wird von K. ZINNER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* 41 [1934] 29) aus Wärmetönungen, die beim Vermischen von NH₃ mit Wasser auftreten, berechnet und ist in Fig. 9 (Kurve q_d) graphisch wiedergegeben.

Heat of Solution of Solid Ammonia
Free Energy of Solution

Heat of Dilution

Physical
Properties
Density

Physikalische Eigenschaften.

Dichte D von wss. NH₃-Lsgg. bei verschiedenen Temp. — Auf Wasser von 4° bezogene und auf Vak. reduzierte Werte:

Gew.-% NH ₃	-15°	-10°	-5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°
1	—	0.9943	0.9954	0.9959	0.9958	0.9955	0.9948	0.9939	0.993
2	—	0.9906	0.9915	0.9919	0.9917	0.9913	0.9905	0.9895	0.988
4	—	0.9834	0.9840	0.9842	0.9837	0.9832	0.9822	0.9811	0.980
6	0.977	0.9766	0.9769	0.9767	0.9760	0.9753	0.9742	0.9730	0.972
8	0.970	0.9701	0.9701	0.9695	0.9686	0.9677	0.9665	0.9651	0.964
10	0.964	0.9638	0.9635	0.9627	0.9616	0.9604	0.9591	0.9575	0.956
12	0.958	0.9576	0.9571	0.9561	0.9548	0.9534	0.9519	0.9501	0.948
14	0.952	0.9517	0.9510	0.9497	0.9483	0.9467	0.9450	0.9430	0.941
16	0.947	0.9461	0.9450	0.9435	0.9420	0.9402	0.9383	0.9362	0.934
18	—	0.9406	0.9392	0.9375	0.9357	0.9338	0.9317	0.9295	—
20	—	0.9353	0.9335	0.9316	0.9296	0.9275	0.9253	0.9229	—
22	—	0.9300	0.9280	0.9258	0.9237	0.9214	0.9190	0.9164	—
24	—	0.9249	0.9226	0.9202	0.9179	0.9155	0.9129	0.9101	—
26	—	0.9199	0.9174	0.9148	0.9123	0.9097	0.9069	0.9040	—
28	—	0.9150	0.9122	0.9094	0.9067	0.9040	0.9010	0.8980	—
30	—	0.9101	0.9070	0.9040	0.9012	0.8983	0.8951	0.8920	—
Gew.-% NH ₃		32	34	36	38	40			
D ₄ ¹⁵		0.8892	0.8832	0.8772	0.8712	0.8651			

L. J. GILLESPIE in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 59, nach krit. Prüfung zahlreicher Angaben umgerechnet und interpoliert aus den Werten von W. C. FERGUSON (*J. Soc. chem. Ind.* **24** [1905] 786), N. J. PRICE, C. S. L. HAWKINS (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **43** [1924] 116), unter Mitbenutzung der Angaben über die therm. Ausdehnung von E. L. NICHOLS, A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11** [1881] 115) und der Dichtebestst. von E. BAUD, L. GAY (*Ann. Chim. Phys.* [8] **17** [1909] 410, 413). — Über die Änderung der Dichte für je 1° in der Nähe von 20° s. L. B. V., *Erg.-Bd.* 2, S. 254.

Umrechnung der obigen Angaben über D₄¹⁵ und D₄²⁰ auf Konz. in Mol NH₃/l Lsg. s. I. I. SASLAWSKY, E. G. STANDEL (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 173), vgl. L. B. V., *Erg.-Bd.* 2, S. 272. — Über D₄²⁰ von Lsgg. mit etwa 5 bis 33 Gew.-% NH₃ s. ferner P. CARSTENS (*Dissert. Kiel* 1924, S. 17), vgl. L. B. V., *Erg.-Bd.* 1, S. 203.

Krit. Zusammenstellungen der älteren Dichtebestst. für gebräuchliche Konz. und Temp. und eigene Bestst. s. bei G. TH. GERLACH laut H. GRÜNEBERG (*Ch. Ind.* **12** [1889] 97, 99), G. LUNGE, T. WIERNIK (*Z. ang. Ch.* **2** [1889] 182).

Dichte bei höheren Konzentrationen, bezogen auf Wasser von 4°:

Gew.-% NH ₃	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°
20	0.9313	0.9272	0.9226	0.9175	0.9119	0.9058	0.8993
25	0.9178	0.9128	0.9073	0.9015	0.8950	0.8881	0.8808
30	0.9042	0.8983	0.8920	0.8853	0.8781	0.8705	0.8625
35	0.8902	0.8833	0.8762	0.8688	0.8610	0.8528	0.8441
40	0.8758	0.8684	0.8607	0.8526	0.8441	0.8351	0.8256
45	0.8615	0.8534	0.8450	0.8363	0.8272	0.8176	0.8074
50	0.8466	0.8381	0.8294	0.8203	0.8106	0.8002	0.7890

A. MITTASCH in L. B. V., *Erg.-Bd.* 2, S. 265; vgl. die Bestst. von A. MITTASCH, E. KUSS, H. SCHLUETER (*Z. anorg. Ch.* **159** [1927] 18, 24).

D bei 20° ± 0.01°; Tabelle im Auszug:

Gew.-% NH ₃	47.45	54.40	61.16	64.51	72.56	75.07	80.95	89.81	96.66	100.00
D ₄ ²⁰	0.8363	0.8111	0.7850	0.7705	0.7354	0.7240	0.6984	0.6577	0.6263	0.61029

H. H. KING, J. L. HALL, G. C. WARE (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 5132).

Weitere Bestst. bei höheren Konz.: D₁₅¹⁵, E. BAUD, L. GAY (l. c.), vgl. die Interpolation und Extrapolation im Intervall zwischen 45 bis 95 Gew.-% NH₃ in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 59; D₁⁰ für 51.7 bis 66.6 Mol.-% NH₃, D₁²⁰ für 34.9 bis 56.9 Mol.-% NH₃, D₁⁴⁰ für 25.2 bis 46.3 Mol.-% NH₃, B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* **25** [1921] 710), vgl. L. B. V, *Erg.-Bd.* I, S. 203.

Dichte der gesättigten Lösungen bei -30° und -40°, J. W. MALLET (*Am. chem. J.* **19** [1897] 809).

Dichte verdünnter Lösungen:

Mol NH ₃ /l Lsg.	0.125	0.25	0.5	1	2
D ⁵	0.9988	0.9979	0.9959	0.9922	0.9851

N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 627). — Spezif. Vol. der 0.125 n-Lsg. bei 0° bis 65°, I. FREUND (*Z. phys. Ch.* **66** [1909] 585). — D₂₅²⁵ von 0.005 n- bis 0.1 n-Lsgg., F. K. CAMERON, W. O. ROBINSON (*J. phys. Chem.* **14** [1910] 572).

Über die Berechnung der Dichte wss. NH₃-Lsgg. nach der Mischungsregel s. G. G. LONGINESCU, I. N. LONGINESCU (*Soc. Română Bl.* **26** Nr. 1/3 [1923] 2).

Dichtemaximum. Temp. des Dichtemaximums t_m:

Gew.-% NH ₃	1	2	4	6	8
t _m	2.2°	0.3°	-3.3°	-7.0°	-10.6°

E. L. NICHOLS, A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11** [1881] 119), nach der Umrechnung in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 107.

Erniedrigung Δ_m der Temp. des Dichtemaximums von Wasser durch NH₃:

Mol NH ₃ /l Lsg.	0.125	0.25	0.5	1	2
Δ _m	0.2°	0.4°	1.1°	2.4°	5.4°

N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 627).

Über t_m und seine Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. und vom Binnendruck s. G. TAMMANN, E. SCHWARZKOPF (*Z. anorg. Ch.* **174** [1928] 217).

Volumenänderung beim Lösen und Verdünnen. Beim Lösen von fl. NH₃ in Wasser tritt eine Kontraktion bis zu 9% auf; das Maximum wird bei 56 Gew.-% NH₃ erreicht, E. BAUD, L. GAY (*C. r.* **148** [1909] 1328; *Ann. Chim. Phys.* [8] **17** [1909] 415), s. hierzu V. FISCHER (*Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwesens A* **6** [1935] 62). Volume
Change on
Solution and
Dilution

Angaben über die Volumenänderung beim Auflösen von gasförmigem NH₃ in Wasser sowie beim Verdünnen wss. NH₃-Lsgg. s. beispielsweise bei A. URE (*Phil. Mag.* **57** [1821] 192), E. L. NICHOLS, A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11** [1881] 120), G. TH. GERLACH laut H. GRÜNEBERG (*Ch. Ind.* **12** [1889] 98), J. N. RAKSHIT (*Pr. Indian Assoc. Cultiv. Sci.* **3** [1917] 79).

Thermische Ausdehnung. Änderung des spezif. Vol. von NH₃-Lsgg. mit der Temp.; die spezif. Vol. bei 4° sind für jede Konz. gleich 1 gesetzt; Tabelle im Auszug: Thermal
Expansion

Gew.-% NH ₃	2.12	5.61	7.96	16.19	29.00
-10°	—	0.99928	0.99874	0.99564	0.99177
0°	0.99995	0.99950	0.99941	0.99855	0.99788
10°	1.00043	1.00094	1.00122	1.00217	1.00387
20°	1.00204	1.00323	1.00436	1.00636	1.01051

E. L. NICHOLS, A. W. WHEELER (*Phil. Mag.* [5] **11** [1881] 117).

Ausdehnungskoeff. γ_{Lsg.} von NH₃-Lsgg. zwischen 12.5° und 15° und molare Zunahme des Ausdehnungskoeff. Δ_γ = (γ_{Lsg.} - γ_{H₂O})/C_{val} (Abweichung vom Gesetz von DESPRETZ), wobei C_{val} die Konz. in Äquival NH₃/l Lsg. und γ_{H₂O} der Ausdehnungskoeff. des Wassers ist:

C _{val}	0.125	0.25	0.5	1	2
γ _{Lsg.} · 10 ³	0.1375	0.1415	0.1480	0.1610	0.2310
Δ _γ · 10 ⁴	0.200	0.260	0.260	0.260	0.480

N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 627).

Kompressibilität. Kompressibilitätskoeff. β je Atm. bei 20°:

Gew.-% NH ₃	0	5.05	10.37	15.34	21.49	24.33	26.64	30.71	32.89
β · 10 ⁶	49.1	46.4	44.8	43.3	42.3	42.2	42.0	42.4	42.7

Compressi-
bility

P. CARSTENS (*Dissert. Kiel* 1924, S. 17; *Phys. Ber.* **1924** 735). — Älteste Angaben über die Kompressibilität wss. NH₃-Lsgg. s. bei D. COLLADON, J. CH. F. STURM (*Ann. Chim. Phys.* [2] **36** [1827]

149). — Über die Berechnung von β aus der Differenz ΔK zwischen den Binnendrucken der Lsg. und dem des Wassers s. G. TAMMANN, R. HASSELBLADT (*Z. phys. Ch.* **17** [1895] 624, 631), vgl. „Natrium“ Syst.-Nr. 21, S. 222.

Angaben über den Binnendruck s. bei P. CARSTENS (l. c.). — Über ΔK s. G. TAMMANN, R. HASSELBLADT (l. c.). — Über die Beziehung zwischen Binnendruck und der Temp. des Dichtemaximums s. G. TAMMANN, E. SCHWARZKOPF (*Z. anorg. Ch.* **174** [1928] 218).

Schallgeschwindigkeit in der gesätt. Lsg. bei 16°, K. DÖRSING (*Ann. Phys.* [4] **25** [1908] 247); in verschiedenen Konz. Lsgg. bei 12.7° bis 19.5°, W. SCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* **114** IIa [1905] 970), s. auch *Internat. crit. Tables*, Bd. 6, S. 464.

*Surface
Tension*

Oberflächenspannung γ in dyn/cm. Mit steigender Konz. der NH₃-Lsg. nimmt γ ab. γ für 18°, bestimmt nach der Meth. der schwingenden Strahlen:

Gew.-% NH ₃ . . .	0	4.48	9.30	13.48	19.90
γ	72.56	67.39	63.76	61.31	57.73

H. STOCKER (*Z. phys. Ch.* **94** [1920] 166). — Die Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Messungen von DOMKE (*Abh. Normal-Aichungs-Kommission* **3** [1902] 63) nach der Steighöhenmeth., während die Messungen nach der Meth. der stehenden Capillarwellen, s. K. LOEWENFELD (*Dissert. Rostock* 1905, S. 29, 38), zu beträchtlichen Abweichungen führen, vgl. die graph. Darstellung bei H. STOCKER (l. c. S. 177). Die Unters. von DOMKE (l. c.) wird wegen der Verwendung von offenen Capillarröhren von O. K. RICE (*J. phys. Chem.* **32** [1908] 583) bemängelt. — γ (Steighöhenmeth., geschlossenes Capillarrohr) bei 20° \pm 0.01°; Tabelle im Auszug:

Gew.-% NH ₃ . . .	0.45	7.72	24.14	44.56	53.48	64.51	75.07	89.81	96.68	100.00
γ	72.55	65.74	58.02	48.08	42.65	35.87	30.57	25.11	23.09	22.03

H. H. KING, J. L. HALL, G. C. WARE (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 5132). — Best. von γ bei 15° nach der Meth. der schwingenden Strahlen, P. O. PEDERSEN (*Phil. Trans. A* **207** [1908] 385). — Älteste Angabe bei G. QUINCKE (*Pogg. Ann.* **160** [1877] 351, 367).

Best. von γ_{H_2O} — $\gamma_{Lsg.}$ nach einer modifizierten Steighöhenmeth. für Konz. von 0 bis 14 Mol NH₃/l bei 18.5° s. O. K. RICE (l. c. S. 587); vgl. die Kritik bei H. H. KING, J. L. HALL, G. C. WARE (l. c. S. 5129). — Über γ_{H_2O} — $\gamma_{Lsg.}$ s. auch *Internat. crit. Tables*, Bd. 4, S. 464.

Die Werte für die Oberflächenspannungen der NH₃-H₂O-Gemische entsprechen nahezu der Mischungsregel; bei mittleren NH₃-Konz. zeigen sich jedoch Abweichungen bis zu etwa 6 dyn. S. hierzu und über einen Versuch, diese Abweichungen durch Adsorption von NH₃ an der Oberfläche der Fl. zu erklären, H. H. KING, J. L. HALL, G. C. WARE (l. c. S. 5134). Die Konzentrationsänderung an der Oberfläche infolge NH₃-Adsorption ist jedoch nach Berechnungen von H. H. KING, J. L. HALL, G. C. WARE (l. c.), O. K. RICE (l. c.) klein.

Über spezif. Kohäsion s. G. QUINCKE (l. c.), DOMKE (l. c.), H. STOCKER (l. c.).

NH₃-Lsgg. bilden beim Schütteln keinen Schaum, E. BIESALSKI, W. v. KOWALSKI, A. WACKER (*Ber.* **63** [1930] 1701 Fußnote).

Über Binnendruck s. oben unter „Kompressibilität“.

Viscosity

Innere Reibung. Ausflußzeiten von NH₃-Lsgg. verschiedener Konz. und Temp. s. bei POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21** [1847] 91). — Relative Viscosität η/η_{H_2O} bei 25°; Konz. C_{val} = Äquival/l:

C_{val}	0.125	0.25	0.5	1	2	2	4	6	8
η/η_{H_2O}	1.0030	1.0058	1.0105	1.0245	1.0490	1.040	1.081	1.121	1.169

Werte für C_{val} 0.125 bis 2 nach A. KANITZ (*Z. phys. Ch.* **22** [1897] 340), für C_{val} 2 bis 8 nach A. A. BLANCHARD, H. B. PUSHEE (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 30). S. auch A. A. BLANCHARD (*J. Am. Soc.* **26** [1904] 1322), F. GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Ch.* **28** [1901] 120). — Koeff. der inneren Reibung η bei 30°

C_{val}	1.08	2.16	5.1
η	0.008211	0.008360	0.008694

K. MOHANLAL, N. R. DHAR (*Z. anorg. Ch.* **174** [1928] 4).

Über den Einfluß von Drucken bis zu 3000 kg/cm² auf die innere Reibung s. G. TAMMANN, W. TOFAUTE (*Z. anorg. Ch.* **182** [1929] 378).

Diffusion

Diffusion. Über die Diffusion des NH₃ in Wasser s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 455.

Sorption. Von reiner, aschefreier, aktivierter Zuckerkohle wird NH₃ aus wss. Lsg. nach F. E. BARTELL, E. J. MILLER (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 1109) nicht adsorbiert; dagegen findet I. M. KOLTHOFF (*Rec. Trav. chim.* **46** [1927] 563) bei Benutzung derselben aschefreien Kohle eine deutliche positive Adsorption, die sich gut mit Hilfe der gewöhl. Adsorptionsisotherme wiedergeben läßt. — Über Adsorption an Holzkohle s. N. SCHLOW, L. LEPIN (*Z. phys. Ch.* **94** [1920] 43). — Über Adsorption von NH₃ aus KOH-, Ba(OH)₂- und NH₄JO₃-haltigen Lsgg. durch Blutkohle s. K. ESTRUP (*Koll. Z.* **14** [1914] 19). — An SiO₂-Gel wird wss. NH₃ schwächer adsorbiert als NaOH oder KOH; NH₄-Salze sind ohne Einfluß auf die Adsorption, I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 251). Ähnliches beobachtet A. RAKOWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **44** [1912] 589, 603, **45** [1913] 10; *Koll. Z.* **12** [1913] 129) bei der Adsorption von NH₃ an Stärke und H. SALLINGER (*Kollch. Beih.* **25** [1927] 373) bei der Adsorption an Quarzsuspensionen. — Über Adsorption an ZrO₂-Gel s. E. WEDEKIND, H. RHEINBOLDT (*Ber.* **47** [1914] 2145), an poliertem Eisen s. W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **105** [1914] 104). Über irreversible Sorption an Willstätter-Lignin s. E. WEDEKIND, G. GARRE (*Z. ang. Ch.* **41** [1928] 109). Über das Bindungsvermögen von verschiedenen Torfarten s. P. TUORILA (*Wissensch. Veröffentl. Finn. Moorkulturvereins* Nr. 9 [1929] 17; *C.* **1929** I 1730), von Braunkohle s. K. WINZER (*Brennstoff-Chemie* **16** [1935] 169), W. FUCHS, R. GAGARIN, H. KOTHNY (*Bioch. Z.* **259** [1933] 89, 91).

Dampfdruck. S. „Das System NH₃-H₂O“ auf S. 46.

Verhalten beim Durchleiten von Luft. S. „Verflüchtigung von Ammoniak aus der Lösung“ S. 53.

Siedepunkt. Sdp. von wss. NH₃-Lsgg. beim Druck von 760 mm Hg; Konz. C in Mol-% NH₃:

C . .	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Sdp. .	83.29°	70.44°	59.55°	49.16°	39.76°	30.48°	21.71°	13.35°	4.70°	-1.76°
C . .	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
Sdp. .	-8.39°	-14.00°	-18.79°	-22.56°	-25.49°	-27.79°	-29.51°	-31.05°	-32.30°	-33.35°

F. C. KRACEK (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 512), zusammengestellt und interpoliert aus den Werten über den Dampfdruck und den Sdp. von wss. NH₃-Lsgg. von E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **79** [1901] 721, **83** [1903] 1169), A. SMITS, S. POSTMA (*Akad. Amsterdam Versl.* **23** [1914/1915] 114), S. POSTMA (*Rec. Trav. chim.* **39** [1920] 520, 526), H. MOLLIER (*Z. Vereins Deutsch. Ing.* **52** [1908] 1318), unter Berücksichtigung zahlreicher anderer Angaben. Vgl. „Gesamtdampfdruck. Wasserdampfdrucke. Zusammensetzung des Dampfes“ S. 46. Über den Sdp. s. auch die (ausgezogene) Flüssigkeitsisobare für 1 Atm. in Fig. 4 auf S. 49 und die Tabelle S. 46; dort auch über die Zus. des Dampfes beim Sdp. — Älteste Zusammenstellung über den Sdp. der Lsgg. verschiedener Konz. s. J. DALTON (*Ein neues System des chemischen Theiles der Naturwissenschaft*, aus dem Englischen übersetzt von F. WOLFF, Berlin 1813, Bd. 2, S. 230).

Konstant siedende Lösung. Da der Dampfdruck von NH₃ bedeutend größer ist als derjenige von Wasser, nehmen D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **16** [1884] 59; *Ber.* **17** [1884] 1538), B. S. NEUHAUSEN, W. A. PATRICK (*J. phys. Chem.* **25** [1921] 712) an, daß wss. NH₃-Lsgg. kein Siedepunktmaximum oder -minimum aufweisen können. Dagegen führt nach G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 918) die rechnerische Auswertung der Unters. über die Zus. der fl. und der dampfförmigen Phase von stark verd. NH₃-Lsgg., vgl. S. 45, zu dem Schluß, daß das System NH₃-H₂O ein Siedepunktmaximum hat ähnlich wie wss. HCl- oder HBr-Lsg. Wegen der geringen elektrolyt. Dissoz. der wss. NH₃-Lsgg. (vgl. S. 73) muß aber das konstant sd. Gemisch eine sehr geringe Konz. haben, die sich zu 0.000010 g NH₃/l Lsg. errechnen läßt, G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (l. c.).

Molare Gefrierpunkterniedrigung Δ_{mol}. Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val} . .	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00	1.4036
Δ _{mol} . .	1.92	1.92	1.92	1.97	1.98	1.98	1.98	1.995	2.04

H. C. JONES, H. P. BASSETT (*Am. chem. J.* **34** [1905] 340). — S. ferner S. U. PICKERING (*J. chem. Soc.* **63** [1893] 185) und die Angaben über die Gefrierpunkte wss. NH₃-Lsgg. auf S. 42.

Verdampfungswärme. Experimentelle Bestst. der Verdampfungswärme von 1.9- bis 2.5%igen NH₃-Lsgg. unter vermindertem Druck bei 17.3° bis 19.1° s. F. RÜHLEMANN (*Dissert. Jena* 1908, S. 34). Die Wärmemenge L in cal, die verbraucht wird bei der Entstehung von 1 Mol Dampf, das aus

Sorption

*Vapor
Pressure
Behavior on
Passage of
Air
Boiling Point*

*Molar Freezing Point
Depression*

*Heat of
Vaporization*

a Mol NH₃ und 1—a Mol H₂O besteht, aus einer unendlich großen Menge Lsg. von der Konz. c Mol-% NH₃, berechnet mit Hilfe der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung, beträgt bei 25°:

C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
a	0	0.8146	0.9330	0.9762	0.99105	0.99585	0.9977	0.9986	0.9992	0.99965	1.0000
L	10494	8579	7682	6935	6299	5754	5337	5060	4888	4797	4750.6

In guter Übereinstimmung mit diesen Werten sind auch die unter Anwendung der RAMSAY-YOUNGschen Regel berechneten, F. C. KRACEK (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 520). Vgl. die Berechnung nach der CLAUDIUS-CLAPEYRONschen Gleichung für 11.80- bis 50.36%ige Lsgg. und Temp. von 20° bis 120° bei H. MOLLIER (*Mitt. Forschungsarb. Vereins Deutsch. Ing.* Nr. 63/64 [1909] 102); s. ferner E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* **83** [1903] 1182), F. RÜHLEMANN (l. c. S. 42).

Specific Heat**Spezifische Wärme c.** Bei 18°:

Gew.-% NH ₃	0.93	1.82	2.96
c	0.999	0.999	0.997

J. THOMSEN (*Pogg. Ann.* **142** [1871] 369; *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 1, S. 48). — Spezif. Wärme einer Lsg. der Zus. NH₃ + 41.25 H₂O im Temperaturintervall zwischen 22° und 99°: 0.99913, F. RÜHLEMANN (*Dissert. Jena* 1908, S. 50). — c bei verschiedenen Temp.; Fehlergrenze ±1/2%:

2.4°		20.6°		41°		60.9°	
Gew.-% NH ₃	c	Gew.-% NH ₃	c	Gew.-% NH ₃	c	Gew.-% NH ₃	c
1.39	1.0067	1.47	0.9880	1.47	0.9993	2.87	1.0064
2.88	1.0038	2.87	1.0011	3.98	1.0034	8.2	1.0176
3.78	1.0027	4.02	1.0013	8.18	1.0109	12.26	1.0269
15.80	0.9772	8.53	1.0005	14.78	1.0214		
23.70	0.9674	15.07	0.9946	20.97	1.0274		
30.12	0.9659	24.05	0.9988				
40.10	0.9949	30.11	1.0084				
		32.3	1.0128				

M. WREWSKI, A. KAIGORODOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **54** [1923/1924] 343; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 86); vgl. die Umrechnung auf Mol-% und auf Mol NH₃/Mol H₂O in *Internat. crit. Tables*, Bd. 5, S. 115. — Über den verschiedenen Verlauf der Isothermen und die Abweichung der gefundenen Werte für c von den nach der Mischungsregel berechneten s. M. WREWSKI, A. KAIGORODOW (l. c.). — Aus theoret. Erörterungen folgt, daß c für verdünntere NH₃-Lsgg. eine lineare Funktion des Molenbruches ist, M. WREWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **54** [1923/1924] 400; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 126).

Heat Content.
Entropy

Wärmeinhalt. Entropie. Auf Grund von Messungen der Wärmetönungen, die beim Vermischen von fl. NH₃ mit Wasser bzw. beim Verdünnen von NH₃-Lsgg. auftreten, werden von K. ZINNER (*Z. gesamte Kälte-Ind.* **41** [1934] 26) Wärmeinhaltendiagramme aufgestellt. — Über die Änderung der Entropie beim Mischen s. V. FISCHER (*Forschungsarb. Gebiete Ingenieurwesens A* **6** [1935] 63).

Thermal
Conducti-
vity

Wärmeleitfähigkeit einer 26%igen NH₃-Lsg. bei 18°: 0.00109 cal/cm·sec·grad, C. H. LEES (*Phil. Trans. A* **191** [1898] 432).

Optical
Refraction

Lichtbrechung. Brechungszahl n für Na-Licht bei 17.5°; Konz. in g NH₃ auf 100 cm³ Lsg., im Auszug:

Konz.	0.80	3.88	7.29	10.51	13.56	16.41	19.07	21.62	25.00
n	1.33358	1.33513	1.33705	1.33896	1.34086	1.34275	1.34463	1.34650	1.34910

B. WAGNER (*Tabellen zum Eintauchrefraktometer*, 2. Aufl., Sondershausen 1928, S. 9); dort auch Umrechnungstabellen für Temp. zwischen 10° und 30°. — Brechungszahlen für Na-Licht bei 15° und NH₃-Gehalten von 6.05 bis 31.83 Gew.-% s. bei C. CHÉNEVEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12** [1907] 217).

Molrefraktion R_{mol} (GLADSTONE-DALE) und R'_{mol} (LORENTZ-LORENZ). Bei Temp. zwischen 17.2° und 24.3° und für Na-Licht (5890 Å) ergibt sich für Lsgg. mit 5.46 bis 21.80 Gew.-% NH₃ für R_{mol} 8.89 bis 9.10, für R'_{mol} 5.43 bis 5.60, F. ZECCHINI (*Gazz.* **35** II [1905] 75). — Für Lsgg. mit 13.40 bis 34.80 Gew.-% NH₃ beträgt nach J. H. GLADSTONE (*J. chem. Soc.* **59** [1891] 595) R_{mol} 8.78

bis 9.09 für die A-Linie (7594 Å), 9.04 bis 9.36 für die F-Linie (4862 Å), 9.29 bis 9.60 für die H-Linie (3969 Å). — Molrefraktion bei 20° für Na-Licht (5890 Å), bezogen auf NH₃OH:

7.39 Gew.-% NH ₃ OH	R _{mol} = 15.82 (7.68)	R' _{mol} = 9.72 (4.72)
12.05 Gew.-% NH ₃ OH	R _{mol} = 15.98 (7.76)	R' _{mol} = 9.81 (4.76)

In Klammern sind zum Vergleich mit den vorangehenden Werten die Molrefraktionen bezogen auf NH₃ angegeben, M. LE BLANC, P. ROHLAND (*Z. phys. Ch.* **19** [1896] 272).

Magnetische Drehung der Polarisationssebene. Molekulare magnet. Drehung [M]_w für 10.25%ige NH₃-Lsgg. bei 0°, bezogen auf [M]_w für H₂O gleich 1; Wellenlängen λ in μ:

λ	436	546	578
[M] _w	2.61	3.00	2.95

*Magnetic
Rotation of
Polarization
Plane*

E. BUCH ANDERSEN, R. W. ASMUSSEN (*Medd. Danske Selsk.* **8** Nr. 9 [1928] 15; *J. phys. Chem.* **36** [1932] 2823). — Ältere Bestst. von [M]_w, W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 690), F. SCHWERS (*Bl. Soc. chim.* [4] **7** [1910] 1075; *Bl. Acad. Belg.* **1910** 863; *Rec. Trav. chim.* **30** [1911] 105; *J. Chim. phys.* **9** [1911] 335; *Z. phys. Ch.* **75** [1911] 618).

Absorptionsspektrum. Von einer für gasförmiges NH₃ bei der Wellenzahl ν' = 3336 (etwa 3 μ) gelegenen ultraroten Grund-Rotationsschwingungsbande, s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 469, werden in wss. Lsg. noch die 3. (ultrarote), 4. (rote) und 5. (grüne) Oberschwingung beobachtet, deren Lage konzentrationsabhängig ist. Die Extrapolation auf unendlich verd. Lsg. ergibt für die ersten beiden Banden ν' = 12574 (ν'_{Gas} = 12624) und 15364 (ν'_{Gas} = 15442), während die Extrapolation für die grüne Bande nicht durchgeführt ist, G. JUNG, H. GUDE (*Z. Elektroch.* **37** [1931] 547; *Z. phys. Ch.* **B 18** [1932] 393). — Die 2. Oberschwingung besteht aus mehreren benachbarten Linien zwischen 0.8 und 1.2 μ, was durch Polymerisation der NH₃-Molekel in Lösung erklärt wird, G. COSTEANU, R. FREYMANN, A. NAHERNIAC (*C. r.* **200** [1935] 819). — Beziehung zwischen den ultraroten Absorptionsbanden und der Dissoziationskonstanten von NH₃OH in wss. Lsg., F. VLÈS (*C. r.* **200** [1935] 547). — Über die Absorption in Ultrarot s. auch C. FRIEDEL (*Wied. Ann.* **55** [1895] 471).

*Absorption
Spectrum*

Absorptionsbanden im sichtbaren Gebiet s. J. L. SCHÖNN (*Pogg. Ann. Erg.-Bd.* **8** [1878] 673; *Wied. Ann.* **6** [1879] 268). — Schwache kontinuierliche Absorption im Ultraviolett zwischen 2267 und 2573 Å beobachten W. N. HARTLEY, J. J. DOBBIE (*J. chem. Soc.* **77** [1900] 319). — Die kurzwellige Grenze der nahezu vollständigen Lichtdurchlässigkeit liegt nach G. P. DROSSBACH (*Ber.* **35** [1902] 92) bei 272 μ. — Lsgg. mit 0.06 bis 16 Mol NH₃/l zeigen mit wachsender Konz. zunehmende Absorption im Ultraviolett, die aber nie den Wert des fl. NH₃ oder des Gases bei entsprechender molarer Konz. erreicht, A. BRIOT, B. VODAR (*C. r.* **201** [1935] 501).

Absorption von Röntgenstrahlen, A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bl. Soc. chim.* [3] **21** [1899] 396).

Ramanspektrum. Das Ramanspektrum von NH₃-Lsgg. ist unabhängig vom Lösungsm. und stimmt mit dem des fl. NH₃ überein; es ist daher beim wasserfreien NH₃ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 471 abgehandelt. Nachzutragen ist die eingehende Unters. der Tripletbande Δν = 3300 cm⁻¹ durch J. W. WILLIAMS, A. HOLLAENDER (*Phys. Rev.* [2] **42** [1932] 382). — Von den Ramanfrequenzen wss. NH₃-Lsgg. ist wegen ihrer Übereinstimmung mit denen von fl. NH₃ keine dem NH₃ zuzuordnen, V. RICCA (*Atti Linc.* [6] **14** [1931] 197). Aus diesem Grunde sowie auch wegen der Unterschiede des Ramanspektrums von wss. NH₃-Lsgg. gegenüber demjenigen von wss. Ammoniumsalzlgg., vgl. H. NISI (*Japan. J. Phys.* **5** [1929] 123), wird angenommen, daß NH₃ in wss. Lsg. nicht als Ammoniumhydroxyd NH₃OH, sondern als Hydrat NH₃·xH₂O vorliegt, P. JOB, M. FREYMANN, R. FREYMANN (*C. r.* **200** [1935] 1044).

*Raman
Spectrum*

Magnetische Suszeptibilität. Über die Suszeptibilität des NH₃ in wss. Lsg. s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 472¹⁾. — Die Molsuszeptibilität des NH₃OH, additiv berechnet aus der Molsuszeptibilität des OH⁻ (−8.5 × 10⁻⁶) und derjenigen des NH₄⁺ (Mittelwert −12.4 × 10⁻⁶, errechnet aus der Suszeptibilität verschiedener NH₄-Salze durch Abzug der Suszeptibilitätswerte der Anionen), beträgt −20.9 × 10⁻⁶, K. KIDO (*Sci. Rep. Tôhoku* **21** I [1932] 165, 161).

*Magnetic
Susceptibility*

Lichtmagnetischer Effekt. Messung der Änderung der Suszeptibilität von wss. NH₃-Lsgg. bei Belichtung, D. M. BOSE, P. K. RAHA (*Phil. Mag.* [7] **20** [1935] 145).

Dielektrizitätskonstante einer gefrorenen Lsg. von der Dichte 0.88 und einer gefrorenen 0.01 n-Lsg. bei Temp. unterhalb −130°, J. A. FLEMING, J. DEWAR (*Pr. Roy. Soc.* **61** [1897] 308).

*Dielectric
Constant*

¹⁾ Bei dem von K. KIDO (*Sci. Rep. Tôhoku* **21** I [1932] 161) in wss. Lsg. bestimmten, auf S. 472 nicht aufgenommenen Wert für die Suszeptibilität des NH₃ dürfte ein Druckfehler vorliegen.

Photoelectric
Effect

Lichtelektrischer Effekt. NH₃-Lsg. zeigt bei frischer und reiner Oberfläche keinen merklichen lichtelektr. Effekt, W. ZIMMERMANN (*Ann. Phys.* [4] **80** [1926] 335).

Electro-
chemical
Behavior
Phase
Boundary
Potential

Elektrochemisches Verhalten.

Phasengrenzpotential. In der Kette

N. E. | gesätt. KCl in H₂O | NH₃ in H₂O | NH₃ in Amylalkohol | gesätt. HCl in Amylalkohol | KCl in Amylalkohol | n-KCl in H₂O | N. E.

beträgt das Potential der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze
— 0.1 n-NH₃ wss. Phase | NH₃ nichtwss. Phase + E = 0.005 V
N. E. bedeutet Normalelektrode, S. WOSNESSENSKY, K. ASTACHOW (*Z. phys. Ch.* **128** [1927] 367).

Electric Con-
ductivity

Elektrische Leitfähigkeit. Ältere Literatur: W. OSTWALD (*J. pr. Ch.* [2] **33** [1886] 358), D. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24** [1891] 23), G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 294).

Im folgenden bedeuten:

κ = spezif. Leitfähigkeit (in rez. Ohm),

Λ = äquivalente Leitfähigkeit (in rez. Ohm, wenn nicht anders vermerkt),

C_{val} = Äquival./l.

Unterhalb 0°.

κ von Lsgg. mit 26 bis 82 Gew.-% NH₃ bei —30°, —20° und —10°, M. DEK. THOMPSON, R. B. ATKINSON (*Trans. Am. electrochem. Soc.* **56** [1929] 196). — Elektr. Widerstand einer gefrorenen Lsg. von der Dichte 0.88 und einer gefrorenen 0.01 n-Lsg. bei Temp. unterhalb —115°, J. A. FLEMING, J. DEWAR (*Pr. Roy. Soc.* **61** [1897] 308).

Bei 0°.

Λ in Siemenseinheiten; $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival.}$

V_{val}	1.0	1.25	1.66	2.50	3.33	5.00	10.00	20.00
Λ	0.41	0.59	0.76	0.93	1.08	1.34	1.84	2.56

H. C. JONES, H. P. BASSETT (*Am. chem. J.* **34** [1905] 340).

C_{val}	18.64	17.06	15.26	13.20	10.84	8.095	5.970	4.827	3.583	2.249	0.628	0.246
Gew.-% NH ₃	35.60	32.28	28.58	24.42	19.76	14.51	10.56	8.474	6.241	3.882	1.072	0.419
$\kappa \cdot 10^4$	0.488	0.741	1.138	1.754	2.791	4.327	5.584	6.152	6.421	5.992	4.167	2.721

O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 190), vgl. Fig. 10 auf S. 68. — Weitere Messungen an Lsgg. mit 26 bis 82 Gew.-% NH₃ s. bei M. DEK. THOMPSON, R. B. ATKINSON (l. c.); innerhalb des vergleichbaren Konzentrationsbereiches sind die gefundenen Werte niedriger als diejenigen von O. M. MORGAN, O. MAASS (l. c.).

Bei 10°.

C_{val}	18.74	16.03	13.42	8.511	5.491	3.149	1.835	0.714	0.263	0.125
Gew.-% NH ₃	36.12	30.38	25.00	15.35	9.705	5.475	3.162	1.221	0.448	0.213
$\kappa \cdot 10^4$	0.727	1.343	2.329	5.373	7.795	8.837	8.313	6.198	3.943	2.732

Tabelle im Auszug, O. M. MORGAN, O. MAASS (l. c.), vgl. Fig. 10 auf S. 68. — Weitere Messungen an Lsgg. mit 26 bis 72.3 Gew.-% NH₃ s. bei M. DEK. THOMPSON, R. B. ATKINSON (l. c.); innerhalb des vergleichbaren Konzentrationsbereiches liegen die gefundenen Werte tiefer als diejenigen von O. M. MORGAN, O. MAASS (l. c.).

Bei 18°.

C_{val}	16.01	8.87	4.55	2.307	0.933	0.467	0.234	0.059
Gew.-% NH ₃	30.5	16.15	8.03	4.01	1.60	0.80	0.40	0.10
$\kappa \cdot 10^4$	1.93	6.32	10.38	10.95	8.67	6.57	4.92	2.51

C_{val}	10	7	5	3	1	0.5	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005	0.0002
Λ	0.054	0.116	0.202	0.364	0.89	1.35	3.3	4.6	9.6	13.2	28.0	38.0	53

nach Messungen von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 22, **26** [1885] 197) umgerechnet von F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 160, 168), die zweite Tabelle im Auszug.

C_{val}	0.500	0.300	0.100	0.080	0.030	0.010
Λ	1.325	1.752	3.103	3.47	5.66	9.66

A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 163; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 6), vgl. auch R. B. SOSMAN (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 225), A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 339; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 508). — Weitere Messungen an Lsgg. mit 0.397 bis 34.73 Gew.-% NH₃ s. bei O. M. MORGAN, O. MAASS (l. c.), vgl. Fig. 10 auf S. 68.

Bei 20°.

C_{val}	2.07	1.035	0.1	0.01	0.001
Λ	0.548	0.93	3.42	10.1	30.0

G. TAMMANN, W. TOFAUTE (*Z. anorg. Ch.* **182** [1929] 377). — Messungen an Lsgg. mit 26 bis 72.3 Gew.-% NH₃ s. bei M. DEK. THOMPSON, R. B. ATKINSON (*Trans. Am. electrochem. Soc.* **56** [1929] 196).

Bei 25°.

C_{val} 16.15 14.42 12.42 10.13 8.389 6.436 5.364 4.238 3.016 2.154 0.608 0.237
 Gew.-% NH₃ 30.97 27.30 23.20 18.61 15.22 11.51 9.517 7.456 5.259 3.732 1.042 0.404
 $\kappa \cdot 10^4$ 1.965 2.857 4.193 6.254 8.100 10.35 11.42 12.36 12.75 11.76 8.207 5.290
 O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 190), vgl. Fig. 10 auf S. 68.

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$ 774.20 528.37 331.70 191.50 121.72 92.582 59.379 33.807 16.793 8.5501 2.4406 0
 $\kappa \cdot 10^5$ 31.818 26.215 20.705 15.820 12.479 10.798 8.643 6.400 4.368 2.961 1.257 0.112
 Λ 4.110 4.982 6.242 8.261 10.25 11.66 14.56 18.93 26.01 34.63 51.50 —

W. M. BURKE (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 2503). — Damit gut übereinstimmende, im gleichen Konzentrationsbereich liegende Werte s. bei R. FRICKE, K. MEYRING (*Z. anorg. Ch.* **176** [1928] 330). — Außerdem: $\kappa = 3.27 \times 10^{-4}$ für eine 0.0830 n-Lsg., $\kappa = 5.70 \times 10^{-4}$ für eine 0.249 n-Lsg., R. FRICKE, K. MEYRING (l. c.); $\Lambda = 3.62$ für eine 0.100 n-NH₃-Lsg., A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (l. c.).

Präzisionsbestst. im Quarzapp.; κ' bedeutet die für die Eigenleitfähigkeit des Wassers korrigierte spezif. Leitfähigkeit:

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	513.6	153.8	43.02	10.85	2.767	0.6681	0.1596
$\kappa \cdot 10^5$	29.53	15.79	8.174	3.380	1.826	0.8716	0.3033
Λ	5.75	10.25	19	35.75	66	130.5	190
$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	0.03382	0.007283	0.001519	0.0003169	0.00006564	0.0000139	
$\kappa \cdot 10^5$	0.07632	0.01864	0.006736	0.006654	0.006629	0.0066	
$\kappa' \cdot 10^5$	0.07550	0.01767	0.003894	0.000835	0.000180	—	
Λ	223.2	242.6	256.3	263.5	—	—	

M. HŁASKO, A. SALITÓWNA [SALIT] (*Roczniki Chemji* [poln.] **14** [1934] 1045), s. ferner Bestst. in einem App. aus Pyrexglas, die bei sehr niedrigen NH₃-Konz. durch das aus dem App. herausgelöste NaOH beeinflusst sind.

Bei 30° und 40°.

κ bei 30° von Lsgg. mit 26 bis 72.3 Gew.-% NH₃, M. DEK. THOMPSON, R. B. ATKINSON (l. c.).
 Λ bei 40°:

C_{val}	2.07	1.035	0.1	0.01	0.001
Λ	0.805	1.37	4.87	14.0	42.1

G. TAMMANN, W. TOFAUTE (l. c.).

Bei höheren Temperaturen.

$C_{\text{val}} = 0.100$; $\Lambda_{50^\circ} = 5.35$, $\Lambda_{75^\circ} = 6.70$, $\Lambda_{125^\circ} = 7.76$.

C_{val}	0.300	0.100	0.080	0.030	0.010
Λ_{100°	—	7.47	—	13.58	23.25
Λ_{156°	—	7.17	—	12.99	22.31
Λ_{218°	—	4.82	5.39	—	15.56
Λ_{306°	0.785	1.329	—	—	—

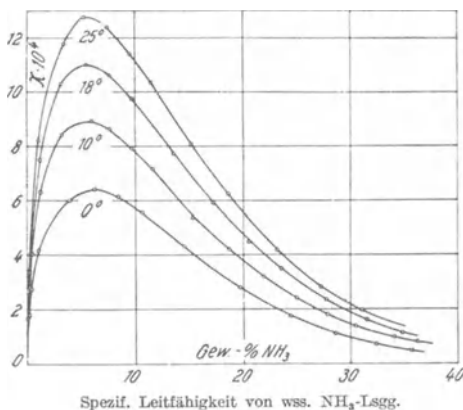
A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 163; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 6), vgl. auch R. B. SOSMAN (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 215, 223, 225), A. A. NOYES, Y. KATO (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 167, 174), A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 339; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 508).

Weitere Messungen: bei 0°, 18°, 25°, C. W. KANOLT (*J. Am. Soc.* **29** [1907] 1408; *Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 290); 0.0625 n-NH₃-Lsg. bei 0° bis 45°, A. HANTZSCH, F. SEBALDT (*Z. phys. Ch.* **30** [1899] 296); verd. Lsgg. bei 10°, 15°, 18°, 25°, 40°, 50°, H. LUNDÉN (*J. Chim. phys.* **5** [1907] 152, 579); sehr verd. Lsgg. bei 18°, E. G. HILL (*J. chem. Soc.* **89** [1906] 1278); sehr verd. Lsgg. bei 18°,

25°, 32.5°, T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1659); Einzelbest. bei 18° und 95°, D. KONOWALOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **26** [1894] 48); verschiedene Konz. bei 25°, F. GOLDSCHMIDT

(*Z. anorg. Ch.* **28** [1901] 122); sehr verd. Lsgg. bei 25°, G. BRUNI, C. SANDONNINI (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 224).

Fig. 10.



Maximum der spezifischen Leitfähigkeit. Die Änderung von κ mit der Konz. der Lsg. und die Lage des Maximums bei verschiedenen Temp. ist aus der von O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 189) nach eigenen Messungen gezeichneten **Fig. 10** ersichtlich. — Bei 18° liegt das Maximum von κ nach F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 43) bei 5.3 Gew.-% NH_3 .

Allgemeine Beziehungen. Über die Ähnlichkeit zwischen der Leitfähigkeit von NH_3 -Lsgg. und der Leitfähigkeit von Essigsäurelsgg. s. beispielsweise F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 190). — Über die Beziehung zwischen der Konzentrationsabhängigkeit von κ und der Viscosität s. F. GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Ch.* **28** [1901] 120).

Über den Einfluß von Drucken bis zu 3000 kg/cm² auf die Leitfähigkeit s. G. TAMMANN, W. TOFAUTE (*Z. anorg. Ch.* **182** [1929] 377).

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit A_∞ in rez. Ohm bei verschiedenen Temp.:

Temp.	A_∞	Art der Berechnung	Autor und Literatur
0°	156.0	aus Ionenbeweglichkeiten bei 18°	E. KLARMANN (<i>Z. anorg. Ch.</i> 132 [1924] 293)
18°	237.7	aus Ionenbeweglichkeiten	T. S. MOORE, T. F. WINMILL (<i>J. chem. Soc.</i> 101 [1912] 1659)
25°	270.3		
25°	274.05	aus Ionenbeweglichkeiten	M. HEASKO, A. SALITÓWNA [SALIT] (<i>Roczniki Chemji</i> [poln.] 14 [1934] 1049)
25°	274.15	nach KOHLRAUSCH aus Werten für A , Mittelwert	
32.5°	303.8	aus Ionenbeweglichkeiten	T. S. MOORE, T. F. WINMILL (l. c.)
100°	647	aus A_∞ für NH_4Cl , NaOH und NaCl	A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (<i>J. Am. Soc.</i> 32 [1910] 163; <i>Z. phys. Ch.</i> 73 [1910] 5), R. B. SOSMAN (<i>Carnegie Inst.</i> Nr. 63 [1907] 225)
156°	908		
218°	1141		
306°	1406		

Mit den angegebenen Werten gut übereinstimmende werden für 18° von A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (l. c.), M. PRUD'HOMME (*J. Chim. phys.* **5** [1907] 391, 502), für 25° von R. B. SOSMAN (l. c.) berechnet. Weitere Angaben s. bei H. C. JONES, H. P. BASSETT (*Am. chem. J.* **34** [1905] 340), F. GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Ch.* **28** [1901] 122), A. HANTZSCH, F. SEBALDT (*Z. phys. Ch.* **30** [1899] 296), G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 294). — Über den Grenzwert bei 51°, 75.2°, 124.8° s. A. A. NOYES, Y. KATO (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 174).

Temperaturkoeffizienten von A für 18°, 218°, 306° s. bei R. B. SOSMAN (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 220).

WIEN-Effekt. Bei hohen Feldstärken zeigt wss. NH_3 -Lsg. wie alle schwachen Basen und Säuren einen starken Spannungseffekt (Erhöhung der Leitfähigkeit). Bei einer Feldstärke von 240 kV/cm beträgt der Spannungseffekt für eine 0.031 n- NH_3 -Lsg. etwa 12.5% (gegen HCl), J. SCHIELE (*Phys. Z.* **34** [1933] 60). Vgl. hierzu auch die Bemerkungen von H. FALKENHAGEN (*Elektrolyte*, Leipzig 1932, S. 234), wonach der starke Effekt auf einer Vermehrung der Ionen beruht und als „Dissoziationsspannungseffekt“ bezeichnet wird.

Überführungszahl. In einer 0.18%igen wss. NH_3 -Lsg. ergibt sich bei 21° die Überführungszahl des NH_4^+ zu 0.438, W. BEIN (*Z. phys. Ch.* **27** [1898] 48, 52).

Zersetzungsspannung. Die Zersetzungsspannung einer n-NH₃-Lsg. beträgt bei 20° (Platindrahtelektroden) 1.74 V, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* 8 [1891] 315). S. ferner E. BAUR (*Z. anorg. Ch.* 29 [1902] 315, 319), C. FRENZEL (*Z. anorg. Ch.* 32 [1902] 329).

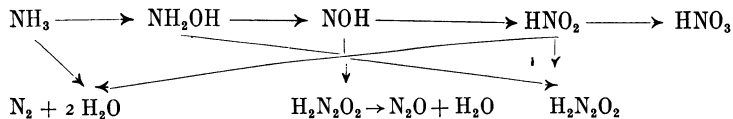
Elektrolyse und elektrolytische Ammoniakoxydation.

Allgemeines und Theorie der elektrolytischen Ammoniakoxydation. Da wss. NH₃-Lsgg. wegen ihrer geringen Leitfähigkeit zur Unters. des Verlaufs der elektrolyt. Oxydation von NH₃ nicht besonders geeignet sind, werden im allgemeinen gutleitende Elektrolyte zugesetzt; als geeignete Zusätze kommen NaCl sowie besonders Alkalien und Ammoniumsalze in Betracht. Häufig werden die Unters. auch auf die Elektrolyse rein wss. Ammoniumsalze ohne NH₃-Zusatz ausgedehnt; der Zusatzstoff, in diesem Fall das Ammoniumsalz, tritt somit mehr und mehr in den Vordergrund und wird schließlich allein zum Elektrolyten. Aus diesem Grunde sind Angaben über die Elektrolyse von rein wss. und ammoniakal. Ammoniumsalzlsgg., soweit sie lediglich für die Oxydation des NH₃ und nicht für die Elektrolyse des Ammoniumsalzes an sich von Interesse sind, hier bei der Elektrolyse des wss. NH₃, Angaben der zuletzt genannten Art jedoch bei den einzelnen Ammoniumsalzen zu finden.

Die Art des Anions des Ammoniumsalzes ist im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung, eine Ausnahme bilden die Ammoniumsalze der Halogenwasserstoffsäuren.

Die bei der Elektrolyse entstehenden Prodd. werden durch die Zus. des Elektrolyten, durch das Anodenmaterial sowie die sonstigen Versuchsbedingungen bestimmt. Folgende Elektrolysenprodd. sind erhalten worden: H₂, N₂, O₂, N₂O, Nitrit, Nitrat, Harnstoff, in Cl⁻-haltigen Lsgg. auch Hydrazin und NCl₃.

An der Kathode findet Entw. von H₂ statt; die Unterss. befassen sich im allgemeinen jedoch nicht mit den Vorgängen an der Kathode, sondern fast ausschließlich mit denen an der Anode, namentlich mit der Feststellung der Art und Menge der Reaktionsprodd.; theoretisch sind die anod. Vorgänge noch nicht völlig geklärt. Aus der Verschiedenartigkeit der Prodd., die je nach den Versuchsbedingungen zu erhalten sind, kann geschlossen werden, daß NH₃ stufenweise bis zum Nitrat oxydiert wird. Von G. OESTERHELD (*Z. anorg. Ch.* 86 [1914] 124, 127, 139) sowie von F. FICHTER (*Z. Elektroch.* 18 [1912] 649), F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (*Verh. naturf. Ges. Basel* 23 [1912] 233), ist folgender Reaktionsmechanismus entwickelt worden: Bei der Oxydation des NH₃ zu Nitrat werden NH₂OH, NH(OH)₂ bzw. NOH sowie HNO₂ als Zwischenstufen durchlaufen. Je nach den Versuchsbedingungen können zwischen diesen Verb. Rkk. eintreten. NH₃ kann mit HNO₂ unter Bildg. von N₂ und H₂O reagieren. NH₂OH kann ferner mit HNO₂ zu H₂N₂O₂ zusammentreten; NOH polymerisiert sich momentan zu H₂N₂O₂, dieses zerfällt in N₂O und H₂O. Folgendes Schema ergibt einen Überblick über sämtliche Oxydationsstufen und möglichen Rkk.:



Die Ermittlung der Anodenpotentiale ergibt, daß NH₂OH und NOH bzw. H₂N₂O₂ nicht in meßbarer Konz. im Elektrolyten erhalten bleiben können. NH₂OH zeigt das unedelste Potential, es folgen H₂N₂O₂, HNO₂, NH₃ und HNO₃. Die Anodenpotentiale von NH₂OH und N₂O₂'' liegen wesentlich tiefer als das von NH₃. Dagegen ist das Anodenpotential von NO₂' nur wenig unedler als das von NH₃; bei geeigneten Versuchsbedingungen läßt sich Nitrit als Endprod. mit guter Stromausbeute gewinnen, G. OESTERHELD (l. c. S. 127).

Zur Erklärung der Bildg. des bei geeigneten Versuchsbedingungen in geringer Menge entstehenden Harnstoffs sind verschiedene Theorien aufgestellt worden, die jedoch meist wieder aufgegeben worden sind. Nach der zuletzt vertretenen Ansicht der im folgenden zitierten Autoren soll der Harnstoff aus dem als Elektrolyten dienenden Ammoniumcarbonat oder -carbamat unter der Wrkg. der bei der Oxydation des NH₃ freiwerdenden Wärme entstehen. Einzelheiten hierüber s. F. FICHTER (*Helv. chim. Acta* 13 [1930] 91; *Z. Elektroch.* 24 [1918] 41), F. FICHTER, H. STEIGER, TH. STANISCH (*Verh. naturf. Ges. Basel* 28 [1917] 66, 79), F. FICHTER (*Z. Elektroch.* 18 [1912] 647), F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (*Verh. naturf. Ges. Basel* 23 [1912] 239), F. FICHTER (*Z. Elektroch.* 16 [1910] 612, 613).

Decomposition Potential

Electrolysis and Electrolytic Oxidation of Ammonia

General Discussion and Theory of Electrolytic Oxidation of Ammonia

*Pure
Aqueous
Ammonia
Solutions*

Rein wässrige Ammoniaklösungen. Bei der Elektrolyse von wss. NH₃-Lsgg., die wegen der geringen Leitfähigkeit des wss. NH₃ nur schwer durchführbar ist, bilden sich an der Kathode H₂, an der Anode N₂, wobei das N₂-Vol. kaum $\frac{1}{5}$ des H₂-Vol. beträgt. Im Anodenraum bilden sich geringe Mengen Nitrit und Nitrat, s. hierzu S. M. LOSANITSCH, M. Z. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **29** [1896] 2438), F. C. G. MÜLLER (*Z. phys. ch. Unterr.* **23** [1910] 355). — Nach C. FRENZEL (*Z. anorg. Ch.* **32** [1902] 339) erhält man bei mittleren Stromdichten N₂, beim Übergang zu hohen Stromdichten außerdem eine kleine Menge O₂. — An Achesongraphitanoden entsteht NH₄NO₃ mit einer Stromausbeute von 11,6%; die Anoden werden stark korrodiert, A. BROCHET, G. BOITEAU (*Bl. Soc. chim.* [4] **5** [1909] 669). — A. MILLOT (*C. r.* **101** [1885] 432, **103** [1886] 153) konnte mit Kohleanoden (Retortenkohle) geringe Mengen Harnstoff sowie Derivate des Harnstoffs (Guanidin, Biuret, Ammelid) erhalten. — Die ersten Angaben über die Elektrolyse von wss. NH₃-Lsgg. an Eisendrahtelektroden finden sich bei W. HISINGER, J. BERZELIUS (*Ann. Chim.* **51** [1804] 167, 168; *Gilb. Ann.* **27** [1807] 273, 274).

*Ammonia
Solutions
Containing
Sodium
Chloride*

Natriumchloridhaltige Ammoniaklösungen. Auch in NaCl-haltigen NH₃-Lsgg. entstehen, wie in rein wss. NH₃-Lsgg., an der Kathode H₂ und an der Anode N₂, wobei auf 3 Vol. H₂ höchstens 0,9 Vol. N₂ kommen, S. M. LOSANITSCH, M. Z. JOVITSCHITSCH (*Ber.* **29** [1896] 2436), F. C. G. MÜLLER (*Z. phys. ch. Unterr.* **23** [1910] 355). — Bei Anwendung einer Graphitanode und einer Platindrahtkathode entstehen an der Anode Hypochlorit und Chlorstickstoff. Nitrite, Nitrate und Chlorate können nicht nachgewiesen werden, S. M. LOSANITSCH, M. Z. JOVITSCHITSCH (l. c.).

Nach G. BREIDIG in Diskussion zu F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **18** [1912] 653) bilden sich bei der Elektrolyse von NaCl-haltigen NH₃-Lsgg. Spuren von Hydrazin. — Über die Bildg. von Hydrazin bei der Elektrolyse von NaCl-haltigen NH₃-Lsgg. s. auch „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4 bei Hydrazin unter „Bildung und Darstellung“ S. 312.

*Ammonia
Solutions
Containing
Alkali
Hydroxide*

Alkalihydroxydhaltige Ammoniaklösungen. Platinanoden. Mit Platinanoden und Diaphragma bilden sich bei Anwendung von NaOH-haltiger NH₃-Lsg. als Anodenlsg. und 20%iger NaOH-Lsg. als Kathodenlsg. bei hohem Anodenpotential neben sehr geringen Mengen Nitrit und O₂ im wesentlichen Nitrat und N₂. Stickstoffoxyde können nicht nachgewiesen werden, E. MÜLLER, F. SPITZER (*Z. Elektroch.* **11** [1905] 917, 918). — Bei Überlagerung des Gleichstroms mit Wechselstrom wird bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 Tl. 20%igem NaOH und 15 Tl. 10%igem NH₃ Nitrit mit einer Stromausbeute von 36 bis 40% gebildet. Nitrat kann nicht festgestellt werden. Die Platinelektroden lösen sich bei der Elektrolyse stark auf, O. REITLINGER (*Z. Elektroch.* **20** [1914] 268.)

Durch Zusatz von gewissen Metallsalzen, wie Cu-, Ni-, Co-, Ag-Salzen, zum Elektrolyten wird das Anodenpotential sehr stark herabgedrückt, so daß sich die Anodenvorgänge ändern und denen ähnlich werden, die an den betreffenden Metallen auftreten. Bei der Elektrolyse dieser metallsalz-haltigen alkal. NH₃-Lsgg. scheiden sich Cu, Ni, Ag als Oxyde an der Anode ab. Gleichzeitig mit der Depolarisation findet erhebliche Nitritbildg. statt, E. MÜLLER, F. SPITZER (l. c. S. 922). — Bei Zusatz von Kupferhydroxyd zum Elektrolyten bildet sich vorwiegend Nitrit. Die Platinelektroden werden stark angegriffen, W. TRAUBE, A. BILTZ (*Ber.* **37** [1904] 3131, 3132; *Arb. pharm. Inst. Berlin* **2** [1904] 4). — Bei Ggw. von Cu-Salz wird die Oxydation des NH₃ zu Nitrit durch anodisch gebildetes Cu-Peroxyd bewirkt, E. MÜLLER, H. WIEBOLS, H. EGGERSGLÜS, F. UHLIG (*Z. Elektroch.* **32** [1926] 117). — Bei der Elektrolyse von KOH-haltiger NH₃-Lsg., der Ag₂SO₄ zugesetzt wird, bilden sich Nitrit und Nitrat; als Kathodenfl. dient dabei NH₃-Lsg. derselben Konz. wie im Anodenraum. Mit steigender NH₃-Konz. nimmt die Bildg. von Nitrit ab, während mit steigender KOH-Konz. die Ausbeute an Nitrit wächst. Bei hoher Alkalikonz. findet ausschließlich der Vorgang NH₃ → HNO₂ statt; bei kleinen Alkalikonz. herrscht dagegen der Vorgang HNO₂ → HNO₃ vor. Mit steigender Temp. (2°, 30°, 52°, 78°) steigt die Ausbeute an Nitrit und erreicht bei 52° einen maximalen Wert; bei 78° beträgt sie nur noch $\frac{1}{4}$ derjenigen bei 52°. Steigende Mengen Ag₂SO₄ (0,5, 1,0, 1,5, 2 g Ag₂SO₄ zugesetzt zu einer Lsg. von 200 cm³ 3%igem NH₃, enthaltend 30 cm³ 25%iges KOH) steigern die Nitritausbeute, jedoch sind Mengen über 1,5 g Ag₂SO₄ ohne Einfluß, G. SCAGLIARINI (*Gazz.* **44** I [1914] 543; *C.* **1914** II 1024).

Eisenanoden. An Fe entstehen bei niedrigerem Anodenpotential als an Pt Nitrit, N₂ und O₂; die Nitritausbeute ist wesentlich höher als an Pt, E. MÜLLER, F. SPITZER (*Z. Elektroch.* **11** [1905] 920, 922). — Bei Überlagerung des Gleichstroms mit Wechselstrom wird bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 Tl. 20%igem NaOH und 15 Tl. 10%igem NH₃ Nitrit nur spurenweise gebildet; Nitrat kann nicht nachgewiesen werden. Die Eisenelektroden werden aufgelöst, O. REITLINGER (*Z. Elektroch.* **20** [1914] 268).

Bei Zusatz von Kupferhydroxyd zum Elektrolyten entstehen Nitrit und Nitrat. Mit zunehmender Elektrolysendauer steigt die Ausbeute an Nitrit auf einen Maximalwert an und nimmt dann wieder ab, da Nitrit zu Nitrat weiteroxydiert wird, W. TRAUBE, A. BILTZ (*Ber.* **37** [1904] 3132; *Arb. pharm. Inst. Berlin* **2** [1904] 5). — Nach E. MÜLLER, F. SPITZER (*Ber.* **38** [1905] 779) hängt die Oxydation des Nitrits zu Nitrat von der Alkalität des Elektrolyten ab; mit sinkender Alkalität tritt die Oxydation von Nitrit zu Nitrat immer mehr in den Vordergrund, wobei in Lsgg., die kein freies Alkali mehr enthalten, in gleichen Zeiten mehr Nitrit in Nitrat übergeht als durch den Vorgang $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$ gebildet wird. Die Oxydation von Nitrit zu Nitrat findet an Eisenanoden auch ohne Ggw. von Kupferhydroxyd statt, jedoch darf in diesem Fall eine bestimmte Alkalität nicht unterschritten werden. Vgl. hierzu auch die Diskussion zwischen W. TRAUBE (*Ber.* **38** [1905] 828) und E. MÜLLER, F. SPITZER (*Ber.* **38** [1905] 1188). S. ferner W. TRAUBE, A. BILTZ (*Ber.* **39** [1906] 166; *Arb. pharm. Inst. Berlin* **3** [1905] 5), die im wesentlichen die Angaben von E. MÜLLER, F. SPITZER (l. c.) bestätigen.

Achesongraphit als Elektrodenmaterial wird bei der Elektrolyse einer Lsg. von 20 Tl. 20%igem NaOH und 15 Tl. 10%igem NH₃ mit wechselstromüberlagertem Gleichstrom zerstäubt; es wird weder Nitrit noch Nitrat gebildet. Bei Anwendung von Zinkelektroden kann ebenfalls weder Nitrit noch Nitrat erhalten werden, O. REITLINGER (*Z. Elektroch.* **20** [1914] 268). — Blei geht in alkal. NH₃-Lsg. bei Gleichstromelektrolyse stark in Lsg.; dagegen ist Nickel fast völlig unlöslich, es erhält während der Elektrolyse bräunliche Anlauffarben, die nach Unterbrechung des Stromes verschwinden. Das Anodenpotential liegt wesentlich tiefer als an Pt, und Nitrit ist mit höherer Ausbeute zu erhalten. Kobalt wird stark angegriffen, jedoch wird wesentlich mehr Nitrit gebildet als an Pt, außerdem entsteht Nitrat. Kupfer geht zu Beginn der Elektrolyse in sehr kleinen Mengen in Lsg.; die Ausbeute an Nitrit ist höher als bei Anwendung von Fe, Ni oder Co als Elektrodenmaterial. Silber geht ähnlich wie Pb stark in Lsg., E. MÜLLER, F. SPITZER (*Z. Elektroch.* **11** [1905] 921, 922).

Nickel-, Kobalt-, Kupfer-, Silberoxydanoden zeigen ebenfalls ein niedrigeres Anodenpotential in alkal. NH₃-Lsg. als Pt und bewirken reichliche Nitritbildg., E. MÜLLER, F. SPITZER (l. c. S. 925). — Hammerschlag wird bei Anwendung von wechselstromüberlagertem Gleichstrom kaum angegriffen; es ist jedoch keine Bildg. von Nitrit und Nitrat zu beobachten. Das Anodengas enthält nur geringe Mengen O₂ und besteht im wesentlichen aus N₂, O. REITLINGER (l. c.).

Ammoniumsalzhaltige Ammoniaklösungen. (Ammoniumnitrat, -sulfat, -borat, -carbonat, -carbammat). Platinanoden. Bei der Elektrolyse von gesätt. ammoniakal. Ammoniumcarbammatlsg. (19 Äquival NH₃, 7 Äquival CO₂ im Liter) mit Diaphragma erhält man bei einer Stromdichte von 0.06 Amp./cm² und einer Temp. von 22° bis 24° folgende Zus. des Anodengases: 89.8 Vol.-% N₂, 10.2 Vol.-% N₂O; O₂ entsteht nicht. Das Platin wird erst nach längerer Zeit etwas angegriffen. Die prozent. Stromverteilung auf die einzelnen Anodenprodd. bei der Elektrolyse von n-(NH₄)₂CO₃-Lsg., der steigende Mengen NH₃ zugesetzt werden, bei einer Stromdichte von 0.044 Amp./cm² und einer Temp. von 29° bis 31° zeigt folgende Tabelle:

Äquival NH ₃ /l . . .	1	2	3	4	5	6	7	9	13.3
O ₂	83.8	76.4	48.0	20.7	0.5	0.3	0.2	0.0	0.0
N ₂ O	—	—	—	2.7	4.0	7.9	9.6	12.6	16.3
N ₂	0.7	2.5	5.8	9.2	18.1	32.1	40.5	59.5	71.5
Nitrat	14.6	20.5	43.7	66.1	75.9	58.6	47.5	25.4	10.3

Die Stromverluste von etwa 2% erklären sich daraus, daß eventuell entstandener Harnstoff nicht bestimmt worden ist, sowie daß Verluste an N₂O nicht zu vermeiden sind. Bei Anwendung eines Elektrolyten, der 14 Äquival NH₃ und 2 Äquival NH₄NO₃ im Liter enthält, sowie einer Stromdichte von 0.06 Amp./cm² und einer Temp. von 25° ergeben sich ähnliche Stromausbeuten. Der Einfluß der Temp. auf die Zus. des Anodengases ist komplizierter Art: bei NH₃-Konz. etwa unter 3 Äquival/l und über 10 Äquival/l ist die Temp. in weiten Grenzen ohne Einfluß, während bei etwa 3 bis 10 Äquival/l schon eine Temperaturänderung von wenigen Graden sich sehr stark bemerkbar macht. Die Abhängigkeit der prozent. Stromverteilung von der Stromdichte bei der Elektrolyse einer Lsg., die 13.3 Äquival NH₃ und 1 Äquival (NH₄)₂CO₃ im Liter enthält, bei einer Temp. von 30° ergibt sich aus folgender Tabelle:

Amp./cm ² . . .	0.01	0.02	0.04	0.12
N ₂ O	9.6	10.4	10.7	14.6
N ₂	73.5	72.0	67.3	65.3
Nitrat	15.4	16.8	19.7	19.6

*Ammonia
Solutions
Containing
Ammonium
Salts*

O₂ tritt nicht auf, G. OESTERHELD (*Z. anorg. Ch.* **86** [1914] 115, 116, 119, 122). — Den qualitativen Nachweis der Bildg. von N₂O bei der Elektrolyse von ammoniakal. Ammoniumcarbamatslg. (18 Äquival NH₃ und 9 Äquival CO₂ im Liter) an einer Platinanode im Wehrhinschen Elektrolysator — s. H. WEHRLIN (*Z. Elektroch.* **3** [1896/1897] 450) — erbringen auch F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (*Verh. naturf. Ges. Basel* **23** [1912] 235), F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **18** [1912] 649). — Bei der Elektrolyse von techn. Ammoniumcarbonatslg. an Platinelektroden entsteht als Hauptprod. Nitrat neben O₂. Nitrit und N₂ treten nicht auf. Steigende Stromdichte (0.027 bis 0.7 Amp./cm²), steigende Temp. (20°, 40°, 60°) sowie Zusatz von NH₃ erhöhen die Nitratausbeute. Die geeignetsten Bedingungen für eine hohe Nitratausbeute sind eine Stromdichte von 0.4 bis 0.6 Amp./cm², eine Temp. von 50° bis 60° und eine Zus. des Elektrolyten etwa in dem Verhältnis 1/2 CO₂':NH₃ = 0.55. Die Bildg. von Harnstoff kann nicht beobachtet werden. Eine geringe Menge Pt wird gelöst und scheidet sich an der Kathode als Pt-Schwarz wieder ab. An Stelle von Ammoniumcarbonat kann auch (NH₄)₂B₄O₇ angewandt werden, F. FICHTER, H. KAPPELER (*Z. Elektroch.* **15** [1909] 938, 942). — Über die Elektrolyse von ammoniakal. Ammoniumcarbonat- und -nitratslgg. unter Bildg. von Nitrat und N₂ s. A. BROCHET, G. BOITEAU (*Bl. Soc. chim.* [4] **5** [1909] 669, 670).

Bei geeigneten Versuchsbedingungen lassen sich auch geringe Mengen Harnstoff erhalten. — E. DRECHSEL (*J. pr. Ch.* [2] **22** [1880] 481) erhielt bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbamatslg. mit kommutiertem Gleichstrom sowohl bei 0° als auch bei höherer Temp. in geringer Menge Harnstoff. Pt geht stark in Lsg. unter Bildg. komplexer Platinsalze. Nach B. GERDES (*J. pr. Ch.* [2] **26** [1882] 257) entstehen bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbonatslgg. mit kommutiertem Gleichstrom je nach der Temp. verschiedene Prodd. Wird der Elektrolyt mit Eis gekühlt, so bilden sich in der Lsg. Nitrit, Nitrat, Harnstoff sowie komplexe Platinsalze, außerdem entsteht ein Nd. von Platinsalzen. Wird der Elektrolyt nicht gekühlt, so steigt die Temp. allmählich auf 40° bis 50°; die Lsg. enthält Platinsalze, jedoch entsteht kein Nd., auch Nitrit und Nitrat sind nicht anwesend. — Von E. SZARVASY, M. VUK (*Ch. Ztg.* **34** [1910] 186) sowie W. LÖB in Diskussion zu F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 613) wurden die Verss. von E. DRECHSEL (l. c.) mit Wechselstrom wiederholt, jedoch konnte hierbei kein Harnstoff erhalten werden. — Die Bildg. von Harnstoff in geringer Ausbeute (0.6 bis 0.7 g/100 Amp.-h) gelingt jedoch mit Gleichstrom bei Anwendung eines Elektrolyten von konz. wss. NH₃, das mit käuflichem Ammoniumcarbonat bei Zimmertemp. gesättigt ist (16 bis 17 Äquival NH₃ und 8 Äquival CO₂ im Liter), einer Temp. von 15° und einer anod. Stromdichte von 0.5 bis 0.6 Amp./cm². Ein Diaphragma ist entbehrlich. Voraussetzung für die Harnstoffbildg. ist eine hohe NH₃-Konz. Die Lsg. enthält nach der Elektrolyse stets Nitrat. Die erzielte Harnstoffausbeute stellt die Differenz zwischen der gebildeten und der wieder zerstörten Harnstoffmenge dar, F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 611), F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (*Verh. naturf. Ges. Basel* **23** [1912] 224), s. auch F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **24** [1918] 41). — Die Harnstoffbildg. erfolgt ausschließlich an der Anode und ist unabhängig davon, ob mit oder ohne Diaphragma gearbeitet wird, F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **18** [1912] 648), F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (l. c. S. 239), F. FICHTER, H. STEIGER, TH. STANISCH (*Verh. naturf. Ges. Basel* **28** [1917] 71). Über die Theorie der Harnstoffbildg. s. S. 69.

Die Elektrolyse von wss. (NH₄)₂SO₄-haltigen NH₃-Lsgg. ist bereits von M. FARADAY (*Phil. Trans.* **1833** 708) ausgeführt worden.

Bei der Elektrolyse in saurer Lsg. (Anodenslg.: 10%ige wss. Lsg. von (NH₄)₂SO₄, gesätt. mit Ag₂SO₄, Kathodenslg.: 9- bis 10%iges wss. H₂SO₄) entsteht HNO₃. Die Ausbeute an HNO₃ nimmt mit steigender Temp. (0° bis 90°) zu; mit steigender (NH₄)₂SO₄-Konz. (10-, 30-, 50%ig) nimmt die Ausbeute bei 90° ab, G. SCAGLIARINI, A. CASALI (*Atti Linc.* [5] **21** II [1912] 726; *Gazz.* **43** I [1913] 30; *C.* **1913** I 994, 1263).

Kohleanoden. Bei der Elektrolyse von gesätt. ammoniakal. Ammoniumcarbamatslg. (19 Äquival NH₃ und 7 Äquival CO₂ im Liter) mit einer Stromdichte von 0.06 Amp./cm², einer Temp. von 22° bis 24°, mit Diaphragma hat bei Anwendung einer Achesongraphitanode das Anodengas folgende Zus.: 92.7 Vol.-% N₂, 4.9 Vol.-% N₂O, 2.4 Vol.-% CO. O₂ entsteht nicht. Die Graphitelektroden werden angegriffen, G. OESTERHELD (*Z. anorg. Ch.* **86** [1914] 115). — Über die Bildg. von Nitrat und N₂ bei der Elektrolyse von ammoniakal. Ammoniumcarbonatslgg. an Achesongraphitanoden s. A. BROCHET, G. BOITEAU (*Bl. Soc. chim.* [4] **5** [1909] 669).

E. DRECHSEL (*J. pr. Ch.* [2] **22** [1880] 481) erhielt bei der Elektrolyse von Ammoniumcarbamatslgg. mit kommutiertem Gleichstrom in geringer Ausbeute Harnstoff. Vgl. dagegen E. SZARVASY,

M. VUK (*Ch. Ztg.* **34** [1910] 186) sowie W. LÖB in Diskussion zu F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 613), die bei Wiederholung der Verss. von E. DREHSEL (l. c.) mit Wechselstrom keinen Harnstoff erhalten konnten. — Bei der Elektrolyse von techn. Ammoniumcarbonatlsgg. mit Gleichstrom und Anoden aus Graphit, Bogenlichtkohle, Retortenkohle oder Koks entsteht in geringer Menge Harnstoff; die Ausbeute an Nitrat ist ebenfalls sehr gering. Die Anoden werden angegriffen, F. FICHTER, H. KAPPELER (*Z. Elektroch.* **15** [1909] 938, 939), F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 612).

Eisenanoden. Bei der Elektrolyse von gesätt. ammoniakal. Ammoniumcarbamatslgg. (19 Äquival NH₃ und 7 Äquival CO₂ im Liter) erhält man bei einer Stromdichte von 0.06 Amp./cm² und einer Temp. von 22° bis 24° bei Anwendung eines Diaphragmas folgende Zus. des Anodengases: 55.6 Vol.-% O₂, 43.5 Vol.-% N₂, 0.9 Vol.-% N₂O. Im Elektrolyten entstehen größere Mengen Nitrit; Fe(OH)₃ scheidet sich aus, G. OESTERHELD (*Z. anorg. Ch.* **86** [1914] 115). — Über die Bildg. von Nitrat und N₂ bei der Elektrolyse von ammoniakal. Ammoniumnitrat- und -carbonatlsgg. s. A. BROCHET, G. BOITEAU (*Bl. Soc. chim.* [4] **5** [1909] 673). — Bei der Elektrolyse von techn. Ammoniumcarbonatlsgg. entsteht Nitrat in geringer Ausbeute, F. FICHTER, H. KAPPELER (*Z. Elektroch.* **15** [1909] 939).

An Bleianoden entsteht bei der Elektrolyse von techn. Ammoniumcarbonatlsgg. mit kleiner Ausbeute Nitrat, F. FICHTER, H. KAPPELER (l. c.). — An Palladiananoden hat bei der Elektrolyse von gesätt. ammoniakal. Ammoniumcarbamatslgg. (19 Äquival NH₃ und 7 Äquival CO₂ im Liter) bei einer Stromdichte von 0.06 Amp./cm² und einer Temp. von 22° bis 24° bei Anwendung eines Diaphragmas das Anodengas folgende Zus.: 88.6 Vol.-% N₂, 9.7 Vol.-% N₂O, 1.7 Vol.-% O₂. Pd löst sich auf und schlägt sich auf der Kathode als Pd-Schwarz nieder, G. OESTERHELD (*Z. anorg. Ch.* **86** [1914] 115). Bei der Elektrolyse von techn. Ammoniumcarbonatlsgg. an Palladiananoden entsteht in sehr geringer Ausbeute Nitrat, F. FICHTER, H. KAPPELER (l. c.).

An Eisenoxydanoden entsteht bei der Elektrolyse einer mit käuflichem Ammoniumcarbonat gesätt. konz. NH₃-Lsg. Harnstoff und zwar mit derselben Ausbeute wie an Platin, F. FICHTER (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 612), F. FICHTER, K. STUTZ, F. GRIESHABER (*Verh. naturf. Ges. Basel* **23** [1912] 247). — An Bleidioxidanoden entstehen bei der Elektrolyse von (NH₄)₂SO₄-Lsgg. N₂ und N₂O. Dagegen können NO, NO₂, Nitrit und Nitrat nicht nachgewiesen werden. Es wird angenommen, daß sich intermediär NH₂OH und H₂N₂O₂ bilden; Einzelheiten über den Reaktionsmechanismus s. im Original, D. ALEXEJEV (*J. Russ. Ges. [chem.]* **41** [1909] 1155; *C.* **1910** I 403, 404).

Chemisches Verhalten.

Allgemeine Literatur:

E. BAARS, *Über den Zustand des Ammoniaks in wäßriger Lösung* in: F. B. AHRENS, *Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Stuttgart 1927, Bd. 29, S. 265. Im folgenden zitiert als: E. BAARS (*Ammoniaklösung*).

Chemical
Reactions

Dissoziation. Basizität der wäßrigen Ammoniaklösung. Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_{\infty}$ bei verschiedenen Temp.; $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	2	4	8	16	32	64	128
$\alpha_{0^{\circ}}$	0.0055	0.0076	0.0112	0.0161	0.0213	0.0297	0.0438

E. KLARMANN (*Z. anorg. Ch.* **132** [1923] 293).

V_{val}	1.0	1.25	1.66	2.50	3.33	5.00	10.00	20.00
$\alpha_{0^{\circ}}$	0.0026	0.0038	0.0049	0.0060	0.0070	0.0086	0.0119	0.0166

H. C. JONES, H. P. BASSETT (*Am. chem. J.* **34** [1905] 340). — $C_{\text{val}} = \text{Äquival}/l$:

C_{val}	0.500	0.300	0.100	0.080	0.030	0.010
$\alpha_{18^{\circ}}$	0.00556	0.00735	0.01302	0.01454	0.0238	0.0405
$\alpha_{100^{\circ}}$	—	—	0.0115	—	0.0210	0.0359
$\alpha_{156^{\circ}}$	—	—	0.0079	—	0.0143	0.0246
$\alpha_{218^{\circ}}$	—	—	0.0042	0.0047	—	0.0136
$\alpha_{306^{\circ}}$	—	0.000558	0.00095	0.0011	—	—

Für $C_{\text{val}} = 0.100$ beträgt $\alpha_{28^{\circ}} = 0.01338$, $\alpha_{60^{\circ}} = 0.0134$, $\alpha_{75^{\circ}} = 0.0127$, $\alpha_{125^{\circ}} = 0.0102$, A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 345; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 514), A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 164; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 7). Vgl. auch A. A. NOYES, Y. KATO (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 177), R. B. SOSMAN (*Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 227).

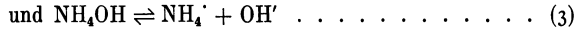
Dissoziation.
Basizität of
Aqueous
Ammonia
Solution

Ältere Bestst. s. bei G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 294). — S. ferner M. PRUD'HOMME (*J. Chim. phys.* **5** [1907] 497, 391).

Dissoziationskonstante. Die wss. NH_3 -Lsgg. verhalten sich wie Lsgg. einer schwachen Base; sie sind charakterisiert durch das Gleichgewicht



Als Zwischenstufe dieses Gleichgewichts tritt jedenfalls das Hydrat NH_4OH bzw. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf, so daß das Gleichgewicht (1) aufgelöst werden kann in:



Möglicherweise existieren in wss. Lsg. auch andere Hydrate, beispielsweise $\text{NH}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 75), das ebenso wie $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in fester Form isoliert werden kann, s. hierzu S. 42. Da die Gesamtkonz. der Verb. NH_4OH in der Lsg. nicht bekannt ist, ist es nicht zulässig, aus der Dissoz. der wss. NH_3 -Lsg. auf die Stärke der Base NH_4OH zu schließen; vgl. „Hydratation des Ammoniaks. Stärke der Base NH_4OH “ S. 75.

Eine experimentelle hypothesenfreie Auswertung hat nur Vorgang (1), für den das Massenwirkungsgesetz gilt, erfahren. Die Werte der Gleichgewichtskonstante K_1 dieses Vorganges, bei dem die Dissoz. stets auf das gesamte, in allen möglichen Formen in der Lsg. enthaltene NH_3 bezogen ist, betragen bei verschiedenen Temp.:

Temp.	0°	0°	10°	15°	18°	Zimmertemp.	25°	25°
$K_1 \cdot 10^5$	1.39	1.52	1.630	1.712	1.72	1.65* bzw. 2.5*	1.866	1.80
Literatur	1)	2)	3)	3)	4) 5)	6)	3)	4)
Temp.	25°	25°	25°	32.35°	40°	50°	50°	75°
$K_1 \cdot 10^5$	1.805	1.812	1.82	1.890	1.983	1.963	1.81	1.64
Literatur	5)	7)	8)	5)	3)	3)	4)	4)
Temp.	100°	100°	125°	156°	218°	306°		
$K_1 \cdot 10^5$	1.35	1.60**	1.04	0.628	0.180	0.0093		
Literatur	4)	9)	4)	4)	4)	4)		

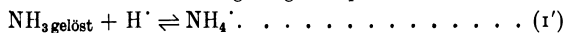
Die mit * bezeichneten Werte sind aus der Adsorption von NH_3 an Quarz berechnet, der mit ** bezeichnete Wert aus der Hydrolyse von NH_4Cl . Alle übrigen Werte, die zum größten Teil Mittelwerte sind, sind aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelt.

Literatur: 1) C. W. KANOLT (*J. Am. Soc.* **29** [1907] 1408; *Carnegie Inst.* Nr. 63 [1907] 290), s. auch A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 165; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 77). — 2) E. KLARMANN (*Z. anorg. Ch.* **132** [1924] 293). — 3) H. LUNDÉN (*J. Chim. phys.* **5** [1907] 579, 152, **6** [1908] 687). — 4) A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (l. c.), A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 349; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 519). — 5) T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1659, 1651). — 6) H. SALLINGER (*Kolloid. Beih.* **25** [1927] 426). — 7) W. BURKE (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 2505). — 8) G. N. LEWIS, P. W. SCHUTZ (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 1914). — 9) C. KULLGREN (*Z. phys. Ch.* **85** [1913] 480). — Weitere Bestst. s. bei G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 294), W. B. DAVIDSON, A. HANTZSCH (*Ber.* **81** [1898] 1633), A. HANTZSCH, F. SEBALDT (*Z. phys. Ch.* **30** [1899] 296), F. GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Ch.* **28** [1901] 122), G. BRUNI, C. SANDONNINI (*Z. Elektroch.* **16** [1910] 226). Näherungswert für K_1 bei 25° aus einer Potentialmessung, B. B. OWEN (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2786).

Unter Verwendung der Dissoziationskonstante K_1 wird die Menge des dissoziierten Anteils des gelösten NH_3 in verd. Lsgg. bei 100° von G. CALINGAERT, F. E. HUGGINS JR. (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 916) berechnet.

In Ggw. von NaCl und bei 25° beträgt die Dissoziationskonstante K_1 : 1.79×10^{-5} , H. S. HARNED, B. B. OWEN (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 5090); vgl. die Messungen der OH' -Konz. in Ggw. von Alkalichloriden bei H. S. HARNED, R. R. ROBINSON (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 3173). — In einer 2 n-Harnstofflsg. bei 25° ist $K_1 = 1.292 \times 10^{-5}$, W. BURKE (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 2505). — Über die Dissoziationskonstante in wäbrig-alkohol. Lsg. bei Ggw. von NH_4Cl s. L. MICHAELIS, M. MIZUTANI (*Z. phys. Ch.* **116** [1925] 148), M. MIZUTANI (*Z. phys. Ch.* **116** [1925] 352, **118** [1925] 336).

Im Sinne des von J. N. BRÖNSTED (*Ber.* **61** [1928] 2049) näher präzisierten Säure-Basenbegriffes kann die Dissoz. einer NH_3 -Lsg. auch als eine Protonenanlagerung interpretiert werden:



s. beispielsweise T. M. LOWRY (*Chem. Ind.* **42** [1923] 46), E. KLARMANN (*Z. anorg. Ch.* **132** [1924] 291), E. WIBERG (*Z. phys. Ch. A* **143** [1929] 102). Die Konstante des Gleichgewichts (1'), $K_1' = [\text{NH}_4^+]/([\text{NH}_3] \cdot [\text{H}^+])$, ist mit derjenigen des Gleichgewichts (1), K_1 , durch die Beziehung: $K_1' = K_1/P_{\text{H}_2\text{O}}$ verbunden, wobei $P_{\text{H}_2\text{O}}$ das Ionenprod. des Wassers bedeutet. — In der Terminologie von E. WIBERG (*Z. phys. Ch. A* **171** [1934] 1) besitzt das NH₄-Ion ein „Normal-Aciditätspotential“ — 0.133 V, worunter die E. K. des Protonenübergangs von H₂O auf NH₃ zu verstehen ist, bezogen auf das definitionsgemäß festgelegte Nullpotential des Protonenübergangs in reinem Wasser, E. WIBERG (l. c. S. 8).

Dissoziationswärme. S. die Zusammenstellung von H. LUNDÉN in L. B. V, S. 1578, 1579, ferner T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1667), O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 197).

Exponent der Wasserstoffionenkonzentration. p_{H} bei 18°; Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l.}$

C_{val}	0.001	0.01	0.1	1
p_{H}	10.27	10.77	11.27	11.77

L. MICHAELIS (*Die Wasserstoffionenkonzentration*, 2. Aufl., Berlin 1922, S. 21). — Nach E. J. CONWAY, A. BYRNE (*Biochem. J.* **27** [1933] 422) beträgt p_{H} für eine n-NH₃-Lsg. annähernd 11.6, für eine 0.1 n-Lsg. annähernd 11.1.

Hydratation des Ammoniaks. Stärke der Base NH₄OH. Über die wahre Stärke der Base NH₄OH, die durch die Gleichgewichtslage des Vorganges (3), s. S. 74, bestimmt ist, herrscht bis heute Unkenntnis, da die NH₄OH-Konz., selbst der Größenordnung nach, experimentell nicht bestimmt werden kann. — Krit. Besprechung älterer Arbeiten, die diese Frage lösen wollen, s. bei E. BAARS (*Ammoniaklösung*, S. 268).

Die Hydratationskonstante K_2 des Gleichgewichts (2), s. S. 74, versuchen T. S. MOORE (*J. chem. Soc.* **91** [1907] 1382), T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1667) aus der Temperaturabhängigkeit der NH₃-Verteilung zwischen H₂O und Chloroform, E. BAARS (*Ammoniaklösung*, S. 305) aus der Temperaturabhängigkeit der NH₃-Löslichkeit in wasserhaltigem Nitrobenzol zu bestimmen. T. S. MOORE, T. F. WINMILL (l. c.) gehen dabei von der Voraussetzung aus, daß NH₄OH in nichtwss. Lösungsm. unlös. ist und daß die „wahre“ Verteilung von der Temp. unabhängig ist. — T. S. MOORE, T. F. WINMILL (l. c.), E. BAARS (l. c. S. 289, 316), ebenso T. S. MOORE (l. c. S. 1373, 1381; *Chem. Ind.* **42** [1923] 343) nehmen auf Grund ihrer Unters. an, daß relativ viel NH₃ in hydratisierter Form vorliegt und daß NH₄OH dementsprechend als schwache Base aufzufassen ist. Eine Veranlassung, dem hydratisierten Ammoniak zwei im Verhältnis von Pseudobase (echtes Hydrat) und echter Base (Ammoniumhydroxyd) stehende Gleichgewichtsformen zuzuschreiben, besteht nach E. BAARS (l. c. S. 268) nicht. Nach T. S. MOORE (*Chem. Ind.* **42** [1923] 343) sollen in einer 0.01 n-Lsg. bei 25° etwa 51% des NH₃ als NH₄OH, 45% als NH₃ oder nicht ionisierbares Hydrat und 4% als NH₄⁺ zugegen sein. Kritik der Arbeiten von T. S. MOORE (*J. chem. Soc.* **91** [1907] 1373, 1381), T. S. MOORE, T. F. WINMILL (l. c.) s. bei E. BAARS (l. c. S. 286), F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 656). S. auch die Kontroverse zwischen R. M. CAVEN (*Chem. Ind.* **42** [1923] 164, 448), der die Ansicht vertritt, daß NH₄OH etwa ebenso stark basisch ist wie die Alkalihydroxyde, einerseits und T. S. MOORE (*Chem. Ind.* **42** [1923] 343), A. E. C. SMITH (*Chem. Ind.* **42** [1923] 578) andererseits.

Die Klärung der Verhältnisse wird ferner dadurch erschwert, daß die Hydratation von NH₃, außer zu NH₃·H₂O bzw. NH₄OH möglicherweise noch zu anderen Hydraten, namentlich zu NH₃· $\frac{1}{2}$ H₂O führt, die Hydratationskonstante K_2 demnach selbst komplexer Natur ist, E. BAARS (l. c. S. 308, 316).

Aus den Abweichungen der NH₃-Lsgg. vom HENRY-DALTONSchen Gesetz (s. darüber S. 50) wiederholt gezogene Schlüsse auf die Hydratation sind unberechtigt, E. BAARS (l. c. S. 279). — O. M. MORGAN, O. MAASS (*Canad. J. Research* **5** [1931] 192) folgern aus der Unters. der Teildrucke von wss. NH₃-Lsgg., daß NH₃ praktisch vollständig hydratisiert sein soll.

In der irrümlichen Voraussetzung, daß Lsgg. von NH₄-Salzen starker Säuren keine hydrolyt. Spaltung zeigen, ist früher oft geschlossen worden, daß NH₄OH eine starke Base sei. Tatsächlich reagieren jedoch Lsgg. solcher NH₄-Salze sauer und ihr Hydrolysengrad steht mit der beobachteten schwachen Basizität des NH₃ in wss. Lsg. im Einklang, E. BAARS (*Ammoniaklösung*, S. 274), F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 655), s. auch A. E. C. SMITH (*Chem. Ind.* **42** [1923] 578).

*Hydration of
Ammonia.
NH₄OH
Base
Strength*

Auf Grund von Messungen der durch SiO₂ aus wss. Lsg. adsorbierten NH₃-Mengen und unter den unbewiesenen Voraussetzungen, daß nicht NH₃, sondern nur NH₄OH an SiO₂ adsorbiert wird, daß NH₄OH sich bei der Verteilung zwischen Adsorbens und fl. Phase wie KOH verhält und daß NH₄OH praktisch vollständig dissoziiert ist, berechnet H. SALLINGER (*Kolloid. Beih.* **25** [1927] 427) einen Gehalt von 8% NH₄OH in 0.00238 n-Lsg. und von 7.2% NH₄OH in 0.00442 n-Lsg.

Ein Vergleich zwischen NH₃ und seinen Alkylderivaten führt nach F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (l. c. S. 657) zu der Annahme, daß NH₃ nur wenig hydratisiert ist.

Schlüsse auf den Zustand des NH₃ in wss. Lsg. aus dem ultraroten Absorptionsspektrum und dem Ramanspektrum s. S. 65.

Hydratationswärme. Berechnung der Wärmetönung des Vorganges (2) s. bei T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1667).

Activity
Coefficient

Aktivitätskoeffizient. In Wasser. Der Aktivitätskoeff. f_a von NH₃ in Wasser berechnet sich bei 25° ± 0.02° aus der Verteilung von NH₃ zwischen Wasser und Chloroform sowie unter Zuhilfenahme einer von F. E. C. SCHEFFER, H. J. DE WIJS (*Rec. Trav. chim.* **44** [1925] 658) für die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Konz. angegebenen Gleichung zu:

Mol NH ₃ /1000 g H ₂ O	3.0349	2.2678	1.2129	1.0264	0.95192	0.77957	0.49757	0.12890
f_a	1.1375	1.1020	1.0540	1.0459	1.0427	1.0351	1.0225	1.0059

H. E. MATTHEWS, C. W. DAVIES (*J. chem. Soc.* **1933** 1436).

In wäßrigen Salzlösungen. Aktivitätskoeff. f_a von NH₃ in LiOH-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ , bei 25°, berechnet mit Hilfe der von R. ABEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 90) gemessenen NH₃-Teildrucke in LiOH-Lsgg.:

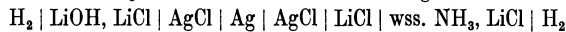
μ	1.538	1.025	0.513
f_a	1.270	1.207	1.128

M. RANDALL, C. F. FAILEY (*Chem. Rev.* **4** [1927] 282).

f_a von NH₃ in LiCl-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben unter LiOH-Lsgg.):

μ	1.580	1.044	0.517
f_a	0.909	0.951	0.986

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.). — Über die Best. von $f_a(\text{NH}_4^+) \cdot f_a(\text{OH}^-) / f_a(\text{NH}_4\text{OH})$ in LiCl-Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° mit Hilfe von E. K.-Messungen der Kette:



s. H. S. HARNED, R. A. ROBINSON (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 3174).

f_a in LiBr-, LiJ- und NaOH-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben):

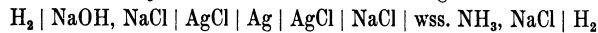
Salzlg.	LiBr		LiJ		NaOH				
μ	1.601	1.053	0.520	1.629	1.066	0.523	1.538	1.025	0.513
f_a	0.861	0.914	0.961	0.771	0.856	0.928	1.363	1.239	1.114

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.).

In NaCl-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben) ergeben sich folgende Werte für f_a von NH₃:

μ	1.578	1.043	0.517
f_a	1.128	1.079	1.029

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.). — Über die Best. von $f_a(\text{NH}_4^+) \cdot f_a(\text{OH}^-) / f_a(\text{NH}_4\text{OH})$ in NaCl-Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° mit Hilfe von E. K.-Messungen der Kette:



s. H. S. HARNED, R. A. ROBINSON (l. c.).

f_a in NaBr-, NaJ-, KOH-, KNO₃-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben):

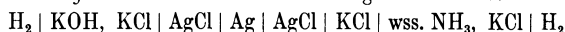
Salzlg.	NaBr		NaJ		KOH			KNO ₃				
μ	1.602	1.054	0.520	1.629	1.066	0.523	1.566	1.038	0.516	1.634	1.068	0.523
f_a	1.052	1.036	0.999	0.935	0.947	0.961	1.580	1.347	1.139	1.143	1.087	1.037

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.).

In KCl-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben) ergeben sich folgende Werte für f_a von NH₃:

μ	1.605	1.056	0.520
f_a	1.155	1.093	1.036

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.). — Über die Best. von $f_a(\text{NH}_4^+) \cdot f_a(\text{OH}^-) / f_a(\text{NH}_4\text{OH})$ in KCl-Lsgg. verschiedener Konz. bei 25° mit Hilfe von E. K.-Messungen der Kette:



s. H. S. HARNED, R. A. ROBINSON (l. c.).

In KClO₃-, KBr-, KBrO₃-, KJ-, KJO₃-, K₂SO₄-Lsgg. verschiedener Ionenstärke μ (Näheres s. oben) ergibt sich f_a von NH₃ zu:

Salzlg.	KClO ₃	KBr	KBrO ₃	KJ	KJO ₃	K ₂ SO ₄
μ . . .	0.260	1.629	1.066	0.523	0.259	1.650
f_a . . .	1.039	1.075	1.038	1.006	1.026	1.000

M. RANDALL, C. F. FAILEY (l. c.).

f_a von NH₃ in wss. NH₄Cl-Lsg. berechnet sich bei 25° ± 0.02° aus der Verteilung von NH₃ zwischen wss. und chlorofomhaltiger NH₄Cl-Lsg. zu:

Mol NH ₃ /1000 g wss.	0.02 n-NH ₄ Cl-Lsg.	2.6100	1.2506	0.52575	0.47363
Mol NH ₃ /1000 g nichtwss.	0.02 n-NH ₄ Cl-Lsg.	0.07820	0.03620	0.01493	0.01343
f_a		1.1113	1.0514	1.0205	1.0182
Mol NH ₃ /1000 g wss.	0.2 n-NH ₄ Cl-Lsg.	2.4973	1.2537	0.58555	
Mol NH ₃ /1000 g nichtwss.	0.2 n-NH ₄ Cl-Lsg.	0.07463	0.03641	0.01678	
f_a		1.1057	1.0543	1.0296	

Durch Extrapolation auf unendliche Verd. des NH₃ ergibt sich:

Äquival NH ₄ Cl/l	0.2	0.02	0
f_a	1.0063	0.9976	1.0000

Bei konstanter NH₃-Konz. von 2.681 Mol/1000 g H₂O ergeben sich folgende Werte:

Äquival NH ₄ Cl/l	3	1.0	0.2	0.05	0.02	0
f_a	1.144	1.0545	1.1130	1.1095	1.1142	1.1204

H. E. MATTHEWS, C. W. DAVIES (*J. chem. Soc.* 1933 1437).

In Chloroform. Der Aktivitätskoeff. f_a von NH₃ in wss. Chloroform berechnet sich bei 25° ± 0.02° aus der Verteilung von NH₃ zwischen Wasser und Chloroform zu:

Mol NH ₃ /1000 g Chloroform . . .	0.03513	0.02957	0.02735	0.02229	0.01408	0.003587
f_a	1.0172	1.0146	1.0141	1.0113	1.0077	1.0022

H. E. MATTHEWS, C. W. DAVIES (l. c. S. 1436).

Neutralisation. Neutralisationswärme Q in kcal/Mol bei 18° bis 20°, Konz. der NH₃-Lsg. und der Säurelgg. 1 Äquival in 200 Mol H₂O:

	HNO ₃	HCl	1/2 H ₂ SO ₄
Q	12.32	12.27	14.075

J. THOMSEN (*Systematische Durchführung thermochemischer Untersuchungen*, übersetzt von I. TRAUBE, Stuttgart 1906, S. 77). — Für Lsgg. der Konz. 1 Äquival NH₃ bzw. Säure in 110 Mol H₂O:

	HNO ₃	HCl	1/2 H ₂ SO ₄
Q	12.6	12.45	14.5

M. BERTHELOT (*Thermochemie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 221, 225, 226). — Wärmetönung bei der Neutralisation einer 0.32%igen HNO₃-Lsg. durch gasförmiges NH₃ bei 20.3°: 20.89₅ ± 0.01₁ kcal, G. BECKER, W. A. ROTH (*Z. Elektroch.* 40 [1934] 843). — Über die Wärmetönung bei der Neutralisation von verschieden konz. NH₃-Lsgg. durch verschieden konz. HCl-Lsgg. s. W. BILTZ, C. MESSER-KNECHT (*Z. anorg. Ch.* 148 [1925] 165), W. BILTZ, K. A. KLATTE, E. RAHLFS (*Z. anorg. Ch.* 166 [1927] 340). — Über die unter Berücksichtigung der Verdünnungswärme berechneten wahren Neutralisationswärmen für verschieden konz. HCl-Lsgg. s. W. BILTZ, K. A. KLATTE, E. RAHLFS (l. c.). — Wärmetönung bei der unvollständigen Neutralisation von 1 Mol H₂SO₄ in 220 Mol H₂O durch 1 Mol NH₃ in 110 Mol H₂O: 13.6 kcal, M. BERTHELOT (l. c. S. 225). — Über die Wärmetönung bei der Neutralisation von konz. H₂SO₄ mit gasförmigem NH₃ s. W. A. ROTH, H. ZEUNER (*Z. ang. Ch.* 44 [1931] 560). — Über die Neutralisation von HClO₄ s. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 383.

Neutralisationswärme einiger mittelstarker und schwacher Säuren:

	HNO ₂	H ₂ S	1/2 H ₂ SO ₃	HCN	HCNO	HCNS	CH ₃ CO ₂ H	1/2 H ₂ C ₂ O ₄
Q	9.1	6.2	12.7	1.3	10.8	12.55	11.9	12.7

Neutraliza-
tion

M. BERTHELOT (l. c. S. 223, 224, 226, 228, 229, 231, 232); die Neutralisationswärme von H₂S bezieht sich auf die Bildg. des sauren Salzes. — Für H₂S und Essigsäure gibt J. THOMSEN (l. c. S. 78) gleiche Werte an. Vgl. L. B. V, S. 1547, 1548. — Neutralisationswärme von HF bei 13°: 15.2 kcal/Mol, A. GUNTZ (*Ann. Chim. Phys.* [6] 3 [1884] 34). — Wärmetönung bei der stufenweisen Neutralisation von 1 Mol H₃PO₄ in 330 Mol H₂O durch 1 bzw. 2 bzw. 3 Mol NH₃ in 330 Mol H₂O bei 15°: 14.2 bzw. 24.5 bzw. 25.2 kcal, A. DE PASSILLÉ, M. SÉON (*C. r.* 199 [1934] 417). Abweichende Werte s. bei M. BERTHELOT (l. c. S. 227). — Wärmetönung beim Neutralisieren von 0.00794 Mol H₂C₂O₄ · 2 H₂O in 16.65 Mol H₂O durch gasförmiges NH₃ bei etwa 19.6°: 43.13₅ ± 0.02₈ kcal/Mol Oxalsäure, G. BECKER, W. A. ROTH (l. c. S. 841). — Ältere Angaben, auch über die Neutralisation mit Weinsäure, s. T. ANDREWS (*J. chem. Soc.* 23 [1870] 441).

Aus Messungen der Dissoziationskonstante von NH₃-Lsgg. berechnete Neutralisationswärme s. bei H. LUNDÉN (*J. Chim. phys.* 5 [1907] 164), T. S. MOORE, T. F. WINMILL (*J. chem. Soc.* 101 [1912] 1667).

Über die Neutralisationswärme von NH₃ in methyl- und äthylalkohol. Lsgg. s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 495.

Über die praktisch nicht meßbare Reaktionsgeschwindigkeit der Neutralisation von NH₃ s. R. N. J. SAAL (*Rec. Trav. chim.* 47 [1928] 91).

Volumenänderung. Die Neutralisation von NH₃-Lsgg. wird von einer Volumenkontraktion begleitet; das NH₃ steht damit im Gegensatz zu den Metallhydroxyden, deren Lsgg. unter Volumenausdehnung und Wasserbildg. neutralisiert werden; s. hierzu beispielsweise G. TAMMANN (*Z. phys. Ch.* A 163 [1932] 31). — Ältere zahlenmäßige Angaben über die Volumenkontraktion bei der Neutralisation durch verschiedene anorgan. und organ. Säuren s. J. REGNAULD (*L'Institut* 33 [1865] 112; *C.* 1865 600), W. OSTWALD (*J. pr. Ch.* [2] 18 [1878] 331), O. KNÖFLER (*Wied. Ann.* 38 [1889] 153), E. RUPPIN (*Z. phys. Ch.* 14 [1894] 471), I. FREUND (*Z. phys. Ch.* 66 [1909] 591, 597). — Über die Zunahme der Kontraktion mit steigender Temp. s. I. FREUND (l. c.). — Die absolute Größe der Kontraktion ist annähernd proportional der Konz. der Komponenten. Die bei der Neutralisation von 500 cm³ NH₃-Lsgg. durch 500 cm³ gleich konz. Säurelsgg. bei 20° auftretende Volumenabnahme ΔV in cm³ beträgt (Tabellen im Auszug):

	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	Ameisensäure	Essigsäure
4 n-Lsgg., ΔV. . .	12.06	12.29	25.95	24.49	28.57
8 n-Lsgg., ΔV. . .	25.80	22.47	46.04	46.90	54.92
12 n-Lsgg., ΔV. . .	47.95	—	61.68	66.38	77.13*)

*) Für 11.5 n-Lsgg., I. I. SASLAWSKI, E. G. STANDEL (*J. Russ. Ges. [chem.]* 62 [1930] 663; *Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 173).

Die Änderung des Teildruckes von NH₃ während der Neutralisation ist hauptsächlich von der Wasserstoffionkonz. und nicht von der Art der zugesetzten Säure (HCl oder Citronensäure) abhängig, P. TUORILA (*Wissensch. Veröffentl. Finn. Moorkulturvereins* Nr. 9 [1929] 15; *C.* 1929 I 1730). — Über die Änderung des Gefrierpunktes bei der Neutralisation durch verschiedene Säuren s. E. CORNEC (*Ann. Chim. Phys.* [8] 29 [1913] 501, 30 [1913] 94, 132, 137, 151). — Über die Änderung der Dialysegeschwindigkeit bei der Neutralisation durch Essigsäure und Oxalsäure s. Y. TERADA (*Z. phys. Ch.* 109 [1924] 210). — Über die Änderung der Lichtbrechung bei der Neutralisation durch verschiedene Säuren s. W. OSTWALD (*J. pr. Ch.* [2] 18 [1878] 345), E. CORNEC (l. c. S. 531; l. c. S. 96, 125, 153), E. BERL, L. RANIS (*Die Anwendung der Interferometrie in Wissenschaft und Technik* in: A. EUCKEN, *Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie*, Berlin 1928, Serie A, B, Bd. 19, Heft 7, S. 34). — Über die Änderung der elektr. Leitfähigkeit bei der Neutralisation durch verschiedene Säuren s. A. MIOLATI, E. MASCETTI (*Gazz.* 31 I [1901] 93), durch HCl s. G. BRUNI, S. SANDONNINI (*Z. Elektroch.* 16 [1910] 224).

Reactions with Other Substances

Verhalten gegen andere Stoffe. Über das Verh. der NH₃-Lsgg. im wesentlichen gegen Oxydationsmittel s. „Chemisches Verhalten des Ammoniumions und des Ammoniaks in wäßriger Lösung“ auf S. 12; über verschiedene analytisch verwendbare Rkk. s. S. 21. Im übrigen sind die Rkk. der NH₃-Lsgg. bei dem chem. Verh. des jeweiligen anderen Reaktionsteilnehmers oder bei den Bildungsweisen der Reaktionsprodd. behandelt. Über das Verh. gegen technisch wichtige Metalle s. auch die Korrosion der betreffenden Metalle.

Das System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$.Gleichgewichtskonz. in Gew.-% NH_3 bei verschiedenen Temp.:The
 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$
System

Temp.	Konz.	Bodenkörper	Temp.	Konz.	Bodenkörper
— 1.7 ⁰	0	H_2O_2	25 ⁰	31.1	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$
— 13 ⁰	3.41	„	25 ⁰	31.2	„
— 18 ⁰	4.31	„	25 ⁰	33.2	„
5 ⁰	18.05	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$	9 ⁰	48.6	„
8 ⁰	19.6	„	1.5 ⁰	49.7	„
15 ⁰	21.1	„	0 ⁰	50.7	„
20 ⁰	23.9	„	— 6 ⁰	51.8	„
22 ⁰	25.2	„	— 9.5 ⁰	52.8	„
24 ⁰	26.4	„	— 32 ⁰	56.7	„
25 ⁰	27.7	„	— 53.5 ⁰	59.5	„
25 ⁰	28.8	„	unter — 78 ⁰	61.3	„
			unter — 78 ⁰	68.7	„

Verbb. der Zus. $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ und $3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ existieren nicht, O. MAASS, W. H. HATCHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2478). — Über die Assoziation von H_2O_2 im System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ s. K. STACHORSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **62** [1930] 1495).

$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$. Tritt als Bodenkörper im System $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ auf, O. MAASS, W. H. HATCHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2478). Eine Verb. gleicher Zus., als Ammoniakperoxyd bezeichnet und als $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. als $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ formuliert, wird von P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **30** [1898] 475; *Ber.* **31** [1898] 446; *Z. anorg. Ch.* **18** [1898] 90), J. D'ANS, O. WEDIG (*Ber.* **46** [1913] 3075) in anscheinend nicht völlig wasserfreiem Zustande erhalten. Vgl. auch P. MELIKOFF [MELIKOW] (*Ber.* **46** [1913] 3899). Die Auffassung der Verb. als NH_4 -Salz erscheint nach O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c. S. 2480) fraglich.

 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$

Darstellung. Beim Einleiten von wasserfreiem NH_3 in wasserfreies H_2O_2 bei 0° scheiden sich, nachdem etwa 30% NH_3 sich unter Wärmeentw. in H_2O_2 aufgelöst haben, weiße Krystalle der Verb. aus, O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c. S. 2477). — Beim Vermischen der äther. Lsgg. von H_2O_2 und NH_3 bei etwa — 20° scheidet sich eine schwere Flüssigkeitsschicht aus, die beim Abkühlen auf — 40° zu Krystallen erstarrt, P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (l. c.). Nach J. D'ANS, O. WEDIG (l. c.) scheidet sich die Verb. bei — 10° in krystallin. Form beim Einleiten von wenig NH_3 in eine äther. H_2O_2 -Lsg. aus; durch fortgesetztes Einleiten von NH_3 gehen die Krystalle in Lsg. unter Bildg. der oben erwähnten schweren Flüssigkeitsschicht, die nicht aus $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$, sondern aus $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ bestehen und bei 2° unter NH_3 -Abspaltung allmählich in $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$ übergehen soll.

Eigenschaften. Krystallisiert in regulären, würfelförmigen Krystallen, P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (l. c.). — Schmp. 24.5°, O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c.). Der von J. D'ANS, O. WEDIG (l. c.) angegebene Schmp. ist infolge des Wassergehaltes des Präparats zu niedrig, O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c.). — Die Verb. ist in Abwesenheit von H_2O beständig, in Ggw. von H_2O wird sie leicht zersetzt, O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c.). Das von P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (l. c.) erhaltene, anscheinend nicht wasserfreie Prod. zersetzt sich bei — 40° in NH_3 und H_2O_2 , bei gewöhnl. Temp. in NH_3 , H_2O und O_2 . In Wasser unter Zers. und NH_4NO_2 -Bildg. leicht lösl., P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (l. c.), in absol. Alkohol ohne Zers. zu etwa 18%, in Äther zu etwa 1% lösl., in Benzol unlösl., O. MAASS, W. H. HATCHER (l. c.). — Die Verb. reagiert alkalisch, absorbiert CO_2 aus der Luft, wird durch KOH -Lsg. unter NH_3 -Entw., durch verd. H_2SO_4 unter H_2O_2 -Bildg. zersetzt, wirkt auf die Haut wie H_2O_2 , P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (l. c.).

Wasserhaltige Prodd. mit verschiedenem hohem H_2O -Gehalt werden von P. MELIKOW, L. PISSARSHIEWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **30** [1898] 214, 475; *Ber.* **30** [1897] 3144, **31** [1898] 152, 446; *Z. anorg. Ch.* **18** [1898] 90) auf analoge Weise durch Anwendung von wasserhaltigem H_2O_2 dargestellt; die Prodd. zeigen ähnliche Eigenschaften wie das als wasserfrei bezeichnete Prod.

$2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ (?). $3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ (?). Aus Unterss. des Systems $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (s. oben) geht hervor, daß die Verb. $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$, die sich nach J. D'ANS, O. WEDIG (*Ber.* **46** [1913] 3075) aus der unter „Darstellung“ von $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ (s. oben) beschriebenen schweren Flüssigkeitsschicht bei — 40° in krystallin. Form ausscheiden, sich bei etwa — 10° teilweise zersetzen und bei etwa — 2° schmelzen soll, ebenso wie etwa die Verb. $3\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ wahrscheinlich nicht existiert, O. MAASS, W. H. HATCHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2478).

 $2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_2$
(?). $3\text{NH}_3\cdot$
 H_2O_2 (?)

Ammonium
and
Nitrogen
Ammonium
Amide

Ammonium und Stickstoff.

Ammoniumamid $\text{NH}_4\text{NH}_2(?)$. Eine solche Verb. kann wegen der durch das Verhältnis der Rumpfladungen von NH_4^+ und NH_2^- bedingten Tendenz zum Protonenübergang vom NH_4^+ zum NH_2^- nicht existieren, E. WIBERG (*Z. phys. Ch.* A **143** [1929] 113, 118); selbst die entsprechende Tetramethylammoniumverb. scheint nicht existenzfähig zu sein, E. C. FRANKLIN (*The Nitrogen System of Compounds* in: *American Chemical Society Monograph Series* Nr. 68, New York 1935, S. 63). — Über das Auftreten der Ionen NH_4^+ und NH_2^- in fl. NH_3 s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 479, 504.

Ammonium
Azide
Formation.
Preparation
Formation

Ammoniumazid NH_4N_3 .

Bildung und Darstellung.

Bildung. Aus Stickstoffwasserstoffsäure oder anorganischen Aziden. Die Verb. bildet sich bei der therm. Zers. von HN_3 , H. C. RAMSPERGER (*J. Am. Soc.* **51** [1929] 2141), s. auch R. MEYER, H.-J. SCHUMACHER (*Z. phys. Ch.* **170** [1934] 38). Ebenso bei der photochem. Zers., A. O. BECKMAN, R. G. DICKINSON (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 1871, 1873), A. E. MYERS, A. O. BECKMAN (*J. Am. Soc.* **57** [1935] 91). Entsteht neben $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ bei der Explosion eines Gemisches von HN_3 und H_2 , D. ALEXEJEV (*Žurnal fiz. Chim.* [russ.] **2** [1931] 535; *C.* **1933** I 4).

NH_4N_3 entsteht beim Kochen einer Lsg. von freiem HN_3 in indifferenten Lösungsm., R. STOLLÉ (*Ch. Ztg.* **35** [1911] 1389). Über Bildg. beim Erhitzen einer Lsg. von HN_3 in Benzol oder Xylol s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 301 bezw. 302. — Die Verb. bildet sich beim Auflösen von metall. Cu in wss. HN_3 , J. W. TURRENTINE, R. L. MOORE (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 384); s. hierzu „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 297. — NH_4N_3 bildet sich bei der Ammonolyse von $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ durch fl. NH_3 oberhalb -9° , D. H. HOWARD JR., A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2357).

Aus organischen Verbindungen. NH_4N_3 entsteht beim Kochen der wss. Lsg. von β -Jodpropionsäureäthylester mit NaN_3 , TH. CURTIUS, H. FRANZEN (*Ber.* **45** [1912] 1042), beim Erwärmen einer wss.-alkohol. Lsg. von NaN_3 und Monobrombernsteinsäureäthylester, TH. CURTIUS, F. HARTMANN (*Ber.* **45** [1912] 1050), beim Erhitzen von in Xylol gelöstem Hydrazodicarbonazid $(\text{N}_3)_2\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH})_2$ im CO_2 -Strom, R. STOLLÉ, K. KRAUCH (*Ber.* **47** [1914] 728). Aus einer alkohol., mit NH_3 gesätt. Lsg. von Hippurazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{CON}_3$ fällt Äther das Salz, TH. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3342; *J. pr. Ch.* [2] **50** [1894] 292, **52** [1895] 256), M. BERTHELOT, P. VIEILLE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2** [1894] 339). Benzazid $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3$ und Ammoniumsulfid setzen sich in alkohol. Lsg. zu NH_4N_3 , freiem S und Benzamid um, TH. CURTIUS (*J. pr. Ch.* [2] **50** [1894] 288, **52** [1895] 218). Beim Einleiten von NH_3 in eine äther. Lsg. von Dicyandiazid $\text{C}_2\text{N}_2(\text{N}_3)_2$ fällt NH_4N_3 als weißer, flockiger Nd., C. V. HART (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 1927). Zur Darst. aus organ. Aziden vgl. auch TH. CURTIUS (*Ber.* **29** [1896] 771).

Preparation

Darstellung. In einfacher Weise wird NH_4N_3 durch Einleiten von trockenem NH_3 in eine trockne äther. Lsg. von HN_3 bis zur vollständigen Ausfällung des NH_4N_3 erhalten. Der Äther wird durch Druckverminderung oder durch Aufbewahren über H_2SO_4 entfernt, A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1743), W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3516); s. auch A. BERTHO (*Ber.* **59** [1926] 593). — Sehr rein sublimiert die Verb. bei längerem Erhitzen eines trocknen Gemisches äquivalenter Mengen NaN_3 und NH_4NO_3 (Gesamtmenge etwa 2 g) auf etwa 190° im evakuierten Einschlußrohr oder im trocknen Luftstrom; Ausbeute etwa 96 bezw. 93%. Im trocknen Luftstrom ist die erforderliche Temp. etwas niedriger, die Erhitzungsdauer viel kürzer, etwa 30 Min. statt mehrerer Std. Eine Zers. des N_3 -Radikals findet dabei nicht statt. Bei Anwendung von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist die Ausbeute schlechter. Bei Anwendung größerer Mengen von Ausgangsmaterial sind der Explosionsgefahr wegen entsprechende Vorsichtsmaßregeln anzuwenden, W. J. FRIERSON, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2384).

Die Verb. ist trotz ihres kleinen Dampfdrucks an freier Luft schon bei gewöhnl. Temp. sowohl in trockenem Zustand als auch in Lsg. sehr flüchtig; die Dämpfe wirken beim Einatmen giftig, TH. CURTIUS, J. RISSOM (*J. pr. Ch.* [2] **58** [1898] 272). Die Subst. ist nicht hygroskopisch; sie verflüchtigt sich beim Liegen an der Luft allmählich vollständig, TH. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3348). — Beim Aufbewahren über P_2O_5 , CaCl_2 oder anderen NH_3 aufnehmenden Trockenmitteln reichert sich in der Atmosphäre über dem Trockenmittel HN_3 , beim Aufbewahren über alkal. Trockenmitteln NH_3 in erheblicher Menge an, da die Verb. flüchtig ist und an das Trockenmittel die alkal. bezw.

saure Komponente abgibt, W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (l. c. S. 3518). — Im Vak. über Calciumchlorid aufbewahrt, verflüchtigt sich NH₄N₃ in erheblichem Maße, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2** [1894] 339).

Bildungswärme. $2\text{N}_2 + 2\text{H}_2 = \text{NH}_4\text{N}_3(\text{fest}) - 19.0 \text{ kcal}$, M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28** [1893] 138; *Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 72). Die Abweichung des älteren Wertes von M. BERTHELOT (*C. r.* **113** [1891] 677; *Ann. Chim. Phys.* [6] **27** [1892] 300) ist auf einen Irrtum bei der Eichung des Calorimeters zurückzuführen, M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28** [1893] 130).

*Heat of
Formation*

Eigenschaften.

Properties

Crystal Form

Krystallform. Durch Äther aus alkohol. Lsg. gefällt, sehr kleine, weiße, anisotrope Nadelchen; aus Alkohol umkrystallisiert, große, farblose, nicht reguläre Blätter; bei etwas über 100° sublimieren kleine, glitzernde Prismen, Th. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3348). Aus H₂O umkrystallisiert, große, wasserhelle Prismen, Th. CURTIUS (l. c.), Th. CURTIUS, R. RADENHAUSEN (*J. pr. Ch.* [2] **43** [1891] 208), M. BERTHELOT, P. VIEILLE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2** [1894] 339; *Bl. Soc. chim.* [3] **11** [1894] 744). Aus der Schmelze viereckige, glasklare, gut ausgebildete Krystalle, Th. CURTIUS, J. RISSOM (*J. pr. Ch.* [2] **58** [1898] 272). — Optisch anisotrop, A. O. BECKMAN, R. G. DICKINSON (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 1872). — Die anscheinend rhomb., stark doppelbrechenden Krystalle zeigen Zwillingbildung., ROSENBUSCH laut Th. CURTIUS, J. RISSOM (l. c. S. 276).

Density

Dichte. Im festen Zustand. $D_4^{20} = 1.3459$, W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3517).

Dampfdichte. Gasförmiges NH₄N₃ ist, wie Bestst. der Dampfdichte von Th. CURTIUS, J. RISSOM (*J. pr. Ch.* [2] **58** [1898] 273) zeigen, bei 100° vollständig in N₂H und NH₃ dissoziiert.

Dampfdruck. Dampfdruck (Dissoziationsdruck) p in mm Hg von frisch sublimiertem NH₄N₃ für verschiedene Tempp. t, Tabelle im Auszug:

*Vapor
Pressure*

t	15.0°	27.5°	37.5°	48.0°	61.9°	71.9°	85.0°	96.0°	109.0°	119.0°	125.0°	134.2°
p	0.2	0.6	1.9	4.5	12.0	24.4	55.1	108.3	222.7	377.9	508.1	782.1

W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3517). Hieraus ergibt sich als empir. Dampfdruckformel $\log p = -(3428.6/T) + 11.325$. Der gleichmäßige Verlauf der Dampfdruckkurve sowie die Tatsache, daß die Dampfdrucke von frisch dargestelltem, nicht sublimiertem, von frisch sublimiertem und von lange aufbewahrtm NH₄N₃ identisch sind, sprechen gegen die Existenz einer von anderen Autoren, s. D. MENDELEJEFF (*Ber.* **23** [1890] 3471), A. W. BROWNE, O. R. OVERMAN (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 288 Fußnote; *Z. anorg. Ch.* **94** [1916] 221 Fußnote), vermuteten isomeren Form, W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (l. c.); s. auch Th. CURTIUS, R. RADENHAUSEN (*J. pr. Ch.* [2] **43** [1891] 208). — Bei 0° ist der Dampfdruck (Zersetzungsdruck) von NH₄N₃ praktisch Null, bei 100° über 100 mm Hg, R. MEYER, H.-J. SCHUMACHER (*Z. phys. Ch.* **A 170** [1934] 35, 36).

Schmelzpunkt. Schmilzt bei 160° zu gelben Tröpfchen; bei dieser Temp. siedet aber das geschmolzene Salz bereits, Th. CURTIUS, J. RISSOM (*J. pr. Ch.* [2] **58** [1898] 272).

*Melting
Point*

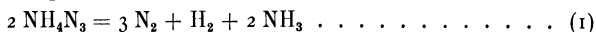
Verhalten an der Luft. S. unter „Darstellung“ auf S. 80.

*Reactions in
the Air*

Verhalten beim Erhitzen. Explosion. Über den Zerfall in NH₃ und N₂H s. oben „Dampfdichte“. — NH₄N₃ explodiert beim schnellen Erhitzen im Reagensglas äußerst heftig; im Luftstrom in Ggw. von CuO erhitzt, explodiert die Verb. kurz nach dem Schmelzen, Th. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3347, 3348). — Explosionen können auch eintreten, wenn der Dampf von NH₄N₃ mit metall. Hg in Berührung kommt, Th. CURTIUS, J. RISSOM (*J. pr. Ch.* [2] **58** [1898] 275), s. auch A. DARAPSKY (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **2** [1907] 67). Dagegen ist das in Sprengstoffkapseln eingeschlossene NH₄N₃ weder durch Zündschnur noch durch Einlagerung zwischen Knallsatzpillen zur Detonation zu bringen, WILL, LENZE (*Akten des Militärversuchsamts 1893*) zitiert nach H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 207). Die Explosion in einer geschlossenen Bombe (ohne Sauerstoff) verläuft verhältnismäßig langsam, ähnlich wie bei den eigentlichen Schießstoffen, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2** [1894] 341; *Bl. Soc. chim.* [3] **11** [1894] 745).

*Reactions on
Heating.
Explosions*

Zerfallsprodukte. Bei der Explosion von NH₄N₃ bildet sich N, H und NH₃ nach



Der Zerfall verläuft ähnlich dem von HN₃ unbeeinflusst durch das an die Säure gebundene NH₃, das Gmelin, Handbuch.

nur zu einem kleinen Teil in die Elemente zerlegt wird, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (l. c. S. 342; l. c. S. 745), A. R. HITCH (*J. Am. Soc.* **40** [1918] 1203).

Sprengtechnische Daten. Eine Zusammenfassung älterer Arbeiten über NH₄N₃ sowie einen Vergleich der Sprengstoffdaten von NH₄N₃ mit denen anderer Sprengstoffe s. bei H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 205, **22** [1927] 6). Die Angaben beziehen sich auf den Zerfall nach Gleichung (1), also in Abwesenheit von Sauerstoff.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist von der Größenordnung derjenigen des Nitroglycerinpulvers, also für einen Sprengstoff verhältnismäßig klein, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 206).

Detonationsdruck von NH₄N₃ bei verschiedener Dichte der Verladung:

Dichte der Verladung	0.1	0.2	0.3
Druck in kg	842	1922	3514

Die Werte liegen nahe denen der Schießbaumwolle, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (l. c. S. 340; l. c. S. 745).

Explosionswärme 1040 kcal/kg, 62.4 kcal/Mol, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 8).

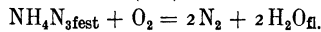
Bei der Explosion wird eine Temp. von mindestens 1350° bis 1400° erreicht, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (l. c. S. 341; l. c. S. 745).

Das Vol. der bei der Explosion entwickelten Gase (0°, 760 mm Hg) beträgt 1148 l/kg, M. BERTHELOT, P. VIEILLE (l. c. S. 345; l. c. S. 746).

Die spezif. Energie beträgt 7102 kg/l, H. KAST (l. c.), s. auch M. BERTHELOT, P. VIEILLE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **2** [1894] 341).

Das sehr große Gasvol. die niedrige Explosionstemp. und die verhältnismäßig langsame Zers. lassen NH₄N₃ als gutes Schießmittel erscheinen, jedoch steht der prakt. Verwendung die große Flüchtigkeit des Salzes und die Giftigkeit seines Dampfes (s. „Darstellung“ S. 80) entgegen, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 206).

Explosion unter Mitwirkung von Sauerstoff. Bei Ggw. von O₂, unter Verhältnissen, wie sie in der Berthelotschen Bombe vorliegen, verläuft die Explosion viel heftiger, da zu der beim Zerfall des N₃-Radikals frei werdenden Wärme die Verbrennungswärme des Wasserstoffs und des Ammoniaks hinzukommt, H. KAST (l. c.). — Die Verbrennungswärme nach



beträgt 157.6 kcal/Mol bei konstantem Vol., 157.0 kcal/Mol bei konstantem Druck, M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **28** [1893] 138; *Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 72).

Verhalten gegen andere Stoffe. Über das Verh. gegen NH₃, SO₂, Benzol und Xylol s. „Das System NH₄N₃-NH₃“ S. 83 bezw. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumazid“ S. 83.

Löslichkeit. NH₄N₃ ist in H₂O leicht lösl., Th. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3348). — Löslichkeit in g NH₄N₃ in 100 cm³ Lsg. sowie Dichte D der gesätt. Lsgg., bezogen auf Wasser von 4°:

Temp.	0°	20°	40°
Löslichkeit	13.80	20.16	27.07
D	1.0435	1.0473	1.0554

W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3516).

Reactions
with Other
Substances
Solubility

Wäßrige Lösung von Ammoniumazid.

Molare Lösungswärme Q. — 7.1 kcal/Mol bei etwa 12° für etwa 1 Mol Salz auf 12 l H₂O, M. BERTHELOT, C. MATIGNON (*Ann. Chim. Phys.* [6] **27** [1892] 297; *Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 72). Q = —6.734 kcal bei etwa 17° für 1 Mol Salz auf 8.2 l H₂O, R. BACH (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 244).

Neutralisationswärme. Über die Wärmetönung beim Neutralisieren von wss. HN₃ mit wss. NH₃ s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 295.

Dichte der gesätt. Lsg. s. oben unter „Löslichkeit“.

Reflexion. Die gesätt. wss. Lsg. von NH₄N₃ zeigt bei etwa 4.9 μ eine für das N₃'-Ion charakterist. selektive Reflexion, A. K. ÄNGSTRÖM (*Z. phys. Ch.* **86** [1914] 528).

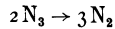
Äquivalente Leitfähigkeit A in Hg-Einheiten bei 25° und der Verd. V_{val} = 1/Äquival:

V _{val}	32	64	128	256	512	1024
A	118.2	121.4	124.1	125.9	127.0	128.1

A_∞ = 130.7, G. BREDIG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 217).

Aqueous
Solution of
Ammonium
Azide
Molar Heat
of Solution
Heat of Neu-
tralization
Density
Reflection
Equivalent
Conducti-
vity

Elektrolyse. Bei der Elektrolyse von wss. NH₄N₃-Lsg. scheidet sich an der Platinanode N, an der Kathode H neben freiem NH₃ ab. Die frei werdenden Mengen von N und H verhalten sich wie 3:1. Die Anode, an der die stark exotherme Umsetzung



stattfindet, wird bei der Elektrolyse wesentlich wärmer als die Kathode. Zersetzungsspannung („Polarisationskraft“) etwa 1 Volt, W. HITTORF (*Z. phys. Ch.* **10** [1892] 594, 597).

Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumazid.

*Nonaqueous
Solution of
Ammonium
Azide
Inorganic
Solvents*

Anorganische Lösungsmittel. Ammoniak. Über die Löslichkeitsverhältnisse, Dampfdrucke und Bodenkörper s. unten „Das System NH₄N₃-NH₃“.

Lsgg. von NH₄N₃ in fl. NH₃ leiten den elektr. Strom gut, A. W. BROWNE, M. E. HOLMES (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 681). — Die äquivalente Leitfähigkeit bei -33.5° und der Verd. 1000 l/Mol beträgt 227 rez. Ohm, F. A. SMITH (*J. Am. Soc.* **49** [1927] 2164). Weitere Werte für die Leitfähigkeit bei Verd. von 10² bis 10⁵ l/Mol sind der graph. Darstellung im Original zu entnehmen. — Bei der Elektrolyse tritt an der Kathode H, an der Anode N auf, jedoch nur bei Anwendung einer Graphitanode im theoret. Verhältnis 1:3. Mit Platinelektroden werden Werte von 2:1 für dieses Verhältnis erhalten, wahrscheinlich, weil in diesem Fall nur ein kleiner Teil der entladenen N₃-Ionen zerfällt, während der größere Teil mit dem Lösungsm. von neuem NH₄N₃ bildet, A. W. BROWNE, M. E. HOLMES (l. c.). — Über das Verh. verschiedener Metalle als Anoden und die Bildg. von Metallnitriden bei der Elektrolyse s. A. W. BROWNE, M. E. HOLMES, J. S. KING (*J. Am. Soc.* **41** [1919] 1769).

Eine Lsg. von NH₄N₃ in fl. NH₃ wirkt auf S bei höherer Temp. unter Bildg. von nicht näher untersuchten S-Verbb. ein, CHUCK laut E. C. FRANKLIN (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 570). — Li, Na, K, Ca, Mg wirken auf die Lsg. von NH₄N₃ in fl. NH₃ lebhaft ein, wobei nach



Wasserstoff gebildet wird (Me = Li, Na, K, 1/2 Ca, 1/2 Mg). Al, Zn und Sn zeigen keine, Zn im Kontakt mit Pt eine schwache Einw., A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1748). Über das Verh. der gesätt. Lsg. gegen einige organ. Verbb. beim 12std. Erhitzen auf 200° im Einschlußrohr s. E. C. FRANKLIN (l. c. S. 571).

Schwefeldioxyd bildet mit NH₄N₃ bei tiefer Temp. gelbe Krystalle, bei Zimmertemp. ein Öl, das mit dem Lösungsm. nur beschränkte Mischbarkeit zeigt; bei 90° wandelt sich das Öl in eine weiße Masse um, die beim Abkühlen nicht wieder in Lsg. geht, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 392).

Organische Lösungsmittel. In 80%igem Alkohol leicht, in absol. Alkohol schwer lösl., in Äther und Benzol unlösl., TH. CURTIUS (*Ber.* **24** [1891] 3348). — In Glycerin und Pyridin lösl., in Allyl-, Butyl- und Isobutylalkohol schwer lösl., in Aceton, Anilin, Äthylacetat, Äthylmethylketon, Benzaldehyd, Chloroform, Chlorbenzol, CS₂, Isoamylalkohol, Methylacetat, Nitrobenzol, Tetrachloräthan, Toluol und Xylol unlösl., W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3516).

*Organic
Solvents*

Löslichkeit in verschiedenen organ. Lösungsmm. in g NH₄N₃ in 100 cm³ Lsg. bei 20° und 40° sowie Dichte der gesätt. Lsgg. bei den Sättigungstemp.:

Lösungsm.	Benzol	Äther	Äthylalkohol	Methylalkohol
Temp.	20°	20°	20°	40°
Löslichkeit	0.0032	0.0078	1.060	1.325
Dichte	0.8778	0.8609	0.7129	0.7803

W. S. FROST, J. C. COTHRAN, A. W. BROWNE (l. c.).

NH₄N₃ zersetzt sich beim Erhitzen mit Benzol oder p-Xylol im Einschlußrohr unter Bildg. von viel NH₃ und N sowie einer Subst. von humusähnlichem Aussehen und etwas Anilin bezw. p-Xylidin, A. BERTHO (*Ber.* **59** [1926] 590, 594).

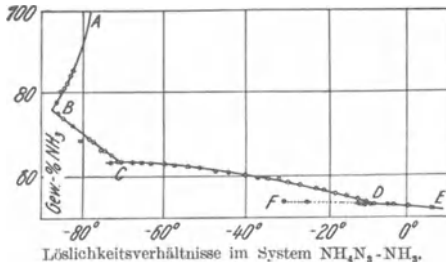
Das System NH₄N₃-NH₃.

*The
NH₄N₃-
NH₃
System*

NH₄N₃ ist in fl. NH₃ sehr leicht lösl. Neben den gesätt. Lsgg. treten außer NH₄N₃ und festem NH₃ die Ammine NH₄N₃·2NH₃ und NH₄N₃·5NH₃ auf. Die Löslichkeitsverhältnisse unter dem Druck des gesätt. Dampfes sind in Fig. 11, S. 84, nach D. H. HOWARD JR., F. FRIEDRICHS, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2337) dargestellt. Bodenkörper sind längs Kurve AB festes NH₃, längs BC NH₄N₃·5NH₃, längs CD NH₄N₃·2NH₃, längs DE und der metastabilen Verlängerung DF dieser

Kurve NH_4N_3 . Im Original werden ferner Druck-Konzentrations-Isothermen für 0° , -15° , -20° , -35° , -50° und -78.3° , Bestst. der Gleichgewichtsdrucke bei verschiedenen Temp. für die Gleichgewichte zwischen den gesätt. Lsgg., einem Bodenkörper und der Gasphase sowie zwischen zwei Bodenkörpern

Fig. 11.



und der Gasphase und außerdem Bestst. der Quadrupelpunkte mitgeteilt. Das Eutektikum NH_3 , $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (Punkt B) liegt bei -87° und 76 Gew.-% NH_3 ; die Quadrupelpunkte $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 5\text{NH}_3$, $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, gesätt. Lsg., Dampf (Punkt C) und $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{NH}_3$, NH_4N_3 , gesätt. Lsg., Dampf (Punkt D) (Umwandlungspunkte auf den Druck-Temperatur-Kurven) liegen bei -71° (Dampfdruck etwas unter 50 mm Hg) bzw. -9° (Dampfdruck etwa 1050 mm Hg); der NH_3 -Dampfdruck der bei 0° mit NH_4N_3 gesätt. Lsg. beträgt bei 0° 1490 mm Hg. D. H. HOWARD JR., F. FRIEDRICHS, A. W.

BROWNE (l. c.). — Die von F. FRIEDRICHS laut A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 657), A. W. BROWNE, O. R. OVERMAN (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 288 Fußnote) vermutete Verb. $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot \text{NH}_3$ existiert wahrscheinlich nicht, D. H. HOWARD JR., F. FRIEDRICHS, A. W. BROWNE (l. c.). — Ältere Unters. des Systems NH_4N_3 - NH_3 s. A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (l. c.); s. ferner die Angaben von F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 392).

Über das elektrochem. und chem. Verh. der Lsg. von NH_4N_3 in fl. NH_3 s. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumazid“ S. 83.

Ammonium
Amine
Azides
 $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{NH}_3$

Ammoniumamminazide.

$\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{NH}_3$. Über die Bildungsbedingungen s. „Das System NH_4N_3 - NH_3 “ S. 83. — Existiert nur unterhalb -9° ; wahrscheinliche Konstitutionsformel $\text{NH}_4[\text{N}_3(\text{NH}_3)_2]$, D. H. HOWARD JR., F. FRIEDRICHS, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2338, 2340); s. auch A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1745 Fußnote, **35** [1913] 657), F. FRIEDRICHS (*Z. phys. Ch.* **83** [1913] 244). — Farblose, klare, längliche Plättchen, die weder regulär noch tetragonal zu sein scheinen, A. C. GILL laut A. W. BROWNE, A. E. HOULEHAN (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 655).

$\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 5\text{NH}_3$

$\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 5\text{NH}_3$. Bildet sich aus der mit NH_4N_3 gesätt. Lsg. in fl. NH_3 zwischen -87° und -71° (s. „Das System NH_4N_3 - NH_3 “ S. 83) nach vorhergehendem Abkühlen mittels fl. Luft. Wahrscheinliche Formel $[(\text{NH}_3)\text{NH}_4][\text{N}_3\{(\text{NH}_3)_2\}_2]$, D. H. HOWARD JR., F. FRIEDRICHS, A. W. BROWNE (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 2333, 2337, 2338).

Ammonium
Hyponitrites
 $(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2$
(?)

Ammoniumhyponitrite.

$(\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2$ (?). In fester Form ist die Verb. nicht bekannt. — Beim Eintragen von $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in wss. NH_4Cl scheidet sich AgCl ab. Aus der wahrscheinlich NH_4 -Hyponitrit enthaltenden Lsg. kann ein festes Salz nicht isoliert werden, da bereits bei gewöhnl. Temp. langsam, beim Erwärmen stürmisch Zers. unter Gasentw. erfolgt, W. ZORN (*Ber.* **11** [1878] 2217). — Die Angaben von D. H. JACKSON (*Chem. N.* **68** [1893] 266; *Pr. chem. Soc.* **9** [1893] 210) über die Entstehung der Verb. in langen Nadeln beim Eintragen von $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in eine alkohol. Lsg. von NH_4 -Sulfid und Eindunsten der filtrierten Lsg. im Vak. über H_2SO_4 beruhen nach A. HANTZSCH, L. KAUFMANN (*Lieb. Ann.* **292** [1896] 328) auf Irrtum. — Beim Einleiten von trockenem NH_3 in die äther. Lsg. von $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ selbst während längerer Dauer kann die Verb. nach A. HANTZSCH, L. KAUFMANN (l. c. S. 329) nicht erhalten werden. Es entsteht $\text{NH}_4\text{HN}_2\text{O}_2$ (s. unten).

Die intermediäre Bildg. der Verb. wird von L. GION (*C. r.* **196** [1933] 344) bei der Einw. von ultravioletten Strahlen auf wss. NH_4OH in Abwesenheit von O angenommen nach: $4\text{NH}_4\text{OH} = (\text{NH}_4)_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Bei der Red. einer NH_4NO_3 -Lsg. mit Mg-Amalgam bildet sich intermediär Nitrit, das weiter in NH_4OH übergeht. Hyponitrit kann nicht erhalten werden, P. NEOGI, B. L. NANDI (*J. chem. Soc.* **1928** 1454).

$\text{NH}_4\text{HN}_2\text{O}_2$

$\text{NH}_4\text{HN}_2\text{O}_2$. Scheidet sich beim Einleiten von getrocknetem NH_3 -Gas in eine Lsg. von $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in absolut wasserfreiem Äther unter Kühlung in farblosen Kristallen aus. Zerfällt bereits bei gewöhnl. Temp. langsam in NH_3 , N_2O und H_2O . Schmilzt bei 64° bis 65° unter stürmischer Zers. Ist in Wasser leicht mit alkal. Rk. lösl. Kann aus wss. oder alkohol. Lsg. auch beim Eindunsten im Vak. nicht wieder erhalten werden, A. HANTZSCH, L. KAUFMANN (*Lieb. Ann.* **292** [1896] 328), s. auch A. HANTZSCH (*Ber.* **29** [1896] 1394), O. PILOTY (*Ber.* **29** [1896] 1567).

Ammoniumnitrit NH₄NO₂.

*Ammonium
Nitrite
Formation*

Bildung. NH₄NO₂ bildet sich vielfach bei Umsetzungen des gebundenen Stickstoffs. Es entsteht namentlich bei der unvollständigen Oxydation von Stickstoff-Wasserstoff-Verbb., insbesondere des NH₃, sowie bei der unvollständigen Red. von Stickstoff-Sauerstoff-Verbb. Auch bei der Überführung des elementaren Stickstoffs in die gebundene Form kann, wenn gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff anwesend sind, unter geeigneten Bedingungen NH₄NO₂ gebildet werden. Im folgenden sind Beispiele für derartige Bildungsweisen aufgeführt; eine vollständige Zusammenstellung aller Beobachtungen über die Bildg. von NH₄NO₂ ist nicht beabsichtigt.

Über die Bildungsweisen des in der Atmosphäre und in den atmosphär. Niederschlägen vorkommenden Ammoniumnitrits s. unter „Vorkommen von gebundenem Stickstoff“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 16.

Bildung aus elementarem Stickstoff. Über die Bildg. von NH₄NO₂ bezw. NH₃ und NO bei der Verbrennung von Wasserstoff in Luft (Knallgasflamme) finden sich in der älteren Literatur Angaben bei LAVOISIER, FOURCROY, SÉGUIN, VAUQUELIN, CAVENDISH laut TH. DE SAUSSURE (*Ann. Chim.* **71** [1809] 283), H. B. JONES (*Phil. Trans.* **1851** II 407), C. F. SCHÖNBEIN (*Lieb. Ann.* **124** [1862] 7; *J. pr. Ch.* **86** [1862] 140), BÖTTGER (*Jber. phys. Vereins Frankfurt 1860/1861* 68; *J. pr. Ch.* **85** [1862] 396), E. BOHLIG (*Lieb. Ann.* **125** [1863] 32), J. LIEBIG (*Lieb. Ann.* **125** [1863] 33), ZABELIN (*Lieb. Ann.* **130** [1864] 70), H. STRUVE (*Bl. Acad. Pétersb.* **15** [1871] 325; *Jber.* **1870** 199, 209, 210), PH. ZOELLER, E. A. GRETE (*Ber.* **10** [1877] 2144), L. T. WRIGHT (*Chem. N.* **38** [1878] 240), A. R. LEEDS (*J. Am. Soc.* **6** [1884] 17; *Chem. N.* **49** [1884] 237), L. LOSVAY DE N. LOSVA (*Bl. Soc. chim.* [3] **2** [1889] 371, 372). — Nach neueren Unters. (vgl. hierzu die unter „Falsches Gleichgewicht bei hoher Temperatur“ und unter „Geschichtliches“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 326 bezw. 327 angeführte Literatur) können in der Knallgasflamme tatsächlich Stickstoff-Sauerstoff-Verbb. und NH₃ aus elementarem Stickstoff gemeinsam gebildet werden. Hierbei entsteht primär bei der hohen Temp. der Flamme NO durch therm. Rk. aus den Elementen (vgl. Stickstoffoxyd unter „Bildung bei Verbrennungsvorgängen“ sowie „Explosion von Gasgemischen“ und „Flammenartige Verbrennung von Gasgemischen“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 602, 603, 606), sekundär, wahrscheinlich durch Red. eines Teiles des NO, Ammoniak; s. hierzu namentlich H. TOMINAGA (*Z. Elektroch.* **30** [1924] 529, 534) sowie das chem. Verh. des NO „Gegen Wasserstoff“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 719.

Auch bei der Verbrennung organ. Stoffe wie Kohle (Stein-, Holzkohle, Koks), Fette, Wachs, Stearin, Alkohol, Petroleum, Kohlenoxyd, Leuchtgas an der Luft kann NH₄NO₂ auftreten, s. H. B. JONES (l. c.), C. F. SCHÖNBEIN (l. c. S. 7, 9; l. c. S. 141, 142; *Verh. naturf. Ges. Basel* **3** [1863] 342), BÖTTGER (l. c.; l. c. S. 397), E. BOHLIG (l. c.), J. LIEBIG (l. c.), ZABELIN (l. c. S. 65, 67), H. STRUVE (l. c.; l. c.), J. D. BOEKE (*Chem. N.* **22** [1870] 57), W. RADULOWITSCH (*Ber.* **7** [1874] 1454), L. T. WRIGHT (l. c.; *J. chem. Soc.* **35** [1879] 42), A. R. LEEDS (l. c. S. 23; l. c. S. 239), L. LOSVAY DE N. LOSVA (l. c.), L. HACKSPILL, A. COUDER (*C. r.* **176** [1923] 1811). Da bei den Verbrennungstemp. von organ. Substst. nachweislich erhebliche Mengen von NO entstehen (vgl. hierzu die Bildg. von Stickstoffoxyd unter „Explosion bezw. flammenartige Verbrennung von Gasgemischen“ sowie „Verbrennung flüssiger und fester Stoffe“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 603, 606, 608) und gleichzeitig reduzierende Gase vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, daß in ähnlicher Weise wie bei der Verbrennung von Wasserstoff NH₃ durch Red. des primär gebildeten NO entsteht — vgl. beispielsweise die Beobachtungen von A. REIS (*Z. phys. Ch.* **76** [1911] 566) über die Red. von NO zu NH₃ in der Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme — soweit nicht NH₃ aus dem in der organ. Subst. gebundenen N direkt gebildet wird.

Bei der Verbrennung von Phosphor an feuchter Luft bildet sich NH₄NO₂, C. F. SCHÖNBEIN (*Ber. Bayr. Akad.* **1861** 552, 559; *J. pr. Ch.* **84** [1861] 215; s. auch *Lieb. Ann.* **124** [1862] 2, 10; *J. pr. Ch.* **86** [1862] 143), G. MEISSNER (*Untersuchungen über den Sauerstoff, Hannover* 1863, S. 232), ZABELIN (l. c. S. 62), J. D. BOEKE (*Ber.* **6** [1873] 439), M. BERTHELOT (*C. r.* **84** [1877] 61), A. R. LEEDS (*J. Am. Soc.* **1** [1879] 145; *Chem. N.* **40** [1879] 70). — Bildet sich auch bei der Verbrennung von Arsen oder Schwefel an der Luft, C. F. SCHÖNBEIN (*Lieb. Ann.* **124** [1862] 11, 12; *J. pr. Ch.* **86** [1862] 144, 145).

Bei der Einw. von stillen elektr. Entladungen auf Gemische von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf kann NH₄NO₂ entstehen. Literatur s. unter dem chem. Verh. des aktiven Stickstoffs „Gegen anorganische Verbindungen“ sowie unter der Bildg. von Stickstoffoxyd „Durch stille elektrische Entladungen“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 278, 609.

In Wasser gelöstes N₂ bildet unter der Einw. von Ultraschallwellen NH₃ und HNO₂, BEUTHE (*Phys. Z.* **35** [1934] 221); s. hierzu G. SCHMID (*Ang. Ch.* **49** [1936] 122).

Darüber hinaus ist irrtümlich behauptet worden, daß sich auch ohne Anregung aus Stickstoff und Wasser NH₄NO₂ bilden könne, besonders beim Verdunsten von Wasser an der Luft. Für die Möglichkeit einer Bildg. auf diesem Wege treten in der älteren Literatur ein C. F. SCHÖNBEIN (l. c. S. 2, 12; l. c. S. 131; *Ann. Chim. Phys.* [3] **67** [1863] 371), T. S. HUNT (*Am. J. Sci.* [2] **5** [1848] 407, **32** [1861] 109; *Chem. N.* **4** [1861] 193; *C. r.* **55** [1862] 460), G. C. SCHAEFFER (*Chem. N.* **8** [1863] 55), ZABELIN (*Lieb. Ann.* **130** [1864] 76, 82, 83), O. LOEW (*Am. J. Sci.* [2] **45** [1868] 29; *Jber.* **1868** 176), P. FREDA (*Ber.* **11** [1878] 1385), A. v. LÖSECKE (*Arch. Pharm.* **214** [1879] 54), A. SCHEURER-KESTNER (*Bl. Soc. chim.* [2] **39** [1881] 289), während E. BOHLIG (*Lieb. Ann.* **125** [1863] 27), L. CARIUS (*Lieb. Ann.* **174** [1874] 41), R. WARRINGTON (*J. chem. Soc.* **39** [1881] 229; *Chem. N.* **43** [1881] 141), WEITH, A. WEBER (*Ber.* **7** [1874] 1745), A. BAUMANN (*Landwirtschaftl. Versuchsstat.* **35** [1888] 217), S. NEUMANN (*Math. naturw. Ber. Ungarn* **7** [1890] 304; *C.* **1890** I 665), N. SMITH (*Pr. chem. Soc.* **22** [1906] 40) sie bestreiten. Vermutlich sind die positiven Ergebnisse mancher Verss. durch Aufnahme von NH₄NO₂ aus der Atmosphäre, die stets etwas davon enthält (s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 16), vorgetäuscht. — O. LOEW (*Ber.* **23** [1890] 1443) glaubt die Bildg. von NH₄NO₂ aus dem Luftstickstoff bei Ggw. von Pt-Mohr in alkal. Lsg. zu beobachten. — In neuerer Zeit suchen K. G. FALK, R. H. MCKEE (*Chem. met. Eng.* **29** [1923] 224) wahrscheinlich zu machen, daß die Bildg. aus N₂ und H₂O bei hohen Drucken stattfinden könne. Auch diese Annahme beruht auf Irrtum, da die freie Energie der Rk. stark negativ ist; vgl. hierzu die NH₃-Bildg. unter „Sonstige Bildungsweisen“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 365.

Bildung aus gebundenem Stickstoff. NH₄NO₂ bildet sich bei der unvollständigen Oxydation von gasförmigem Ammoniak mit Luft an Katalysatoren wie besonders Platin; vgl. hierzu die Ammoniakoxydation unter „Verbrennung an Katalysatoren“ sowie besonders unter „Verlauf der Umsetzung“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 645, 646.

Bei der Oxydation von gasförmigem oder fl. Ammoniak mit Ozon entsteht NH₄NO₂; vgl. hierzu das chem. Verh. des Ammoniaks „Gegen Ozon“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 480.

Bei der Einw. von ultravioletten Strahlen sowie von elektr. Entladungen auf Gemische von gasförmigem Ammoniak und Sauerstoff bildet sich Ammoniumnitrit; vgl. hierzu die Ammoniakoxydation unter „Photochemische Oxydation“ bzw. „Oxydation unter der Einwirkung elektrischer Entladungen“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 683, 684.

Bei der Oxydation wss. Lsgg. von NH₃ oder von verschiedenen NH₄-Salzen durch Sauerstoff oder Luft unter der Einw. ultravioletter Bestrahlung oder in Ggw. von Ionen des Cu oder anderer Metalle, ferner bei der Oxydation von wss. NH₃ durch Ozon, Wasserstoffperoxyd sowie auch durch andere Oxydationsmittel wie Persulfat, Permanganat, weiter bei der Einw. von gasförmigem Fluor auf wss. Lsgg. von NH₃ oder von NH₄-Carbonat wird NH₄NO₂ gebildet; vgl. hierzu unter „Chemisches Verhalten des Ammoniums und des Ammoniaks in wäßriger Lösung“ S. 12. — Auch bei der elektrolyt. Oxydation wss. Lsgg. von NH₃ und von einigen NH₄-Salzen bildet sich NH₄NO₂; vgl. hierzu das elektrochem. Verh. der wss. NH₃-Lsg., S. 69.

Bei der Zers. einer wss. Lsg. von saurem Hydrazoniumnitrit, erhalten durch Vermischen der Lsgg. von Ba(NO₂)₂ und N₂H₅HSO₄ in äquimolarem Mengenverhältnis, entsteht NH₄NO₂ nach

$$\text{N}_2\text{H}_4(\text{HNO}_2)_2 = \text{NH}_4\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$$

F. SOMMER (*Z. anorg. Ch.* **83** [1913] 127, 128). — Bei der bereits bei gewöhnl. Temp. beginnenden Zers. des wasserfreien Hydroxylamins entsteht Ammoniak, untersalpetrige und salpetrige Säure. Die beiden letzteren setzen sich mit unzersetztem Hydroxylamin und mit Ammoniak weiter um, C. A. LOBBY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **11** [1892] 27; *Ber.* **27** [1894] 967).

Bei der Red. von wss. HNO₃ mit H₂ in Ggw. von Pt-Mohr bildet sich Ammoniak und salpetrige Säure, H. GALL, W. MANCHOT (*Ber.* **58** [1925] 482). — NH₄NO₂ bildet sich bei der Rk. von festem N₂O₃ mit festem NH₃, s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 486.

Preparation

Darstellung. Durch doppelte Umsetzung in Lösung. Man setzt Pb(NO₂)₂ mit (NH₄)₂SO₄ in wss. Lsg. um und dunstet im trockenen Luftstrom ein, J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **40** [1812] 206). — AgNO₂ wird mit NH₄Cl in Ggw. von Wasser verrieben, J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 305). Man arbeitet dabei nach N. W. FISCHER (*Pogg. Ann.* **74** [1848] 119) mit einer gesätt. NH₄Cl-Lsg. und AgNO₂ in geringem Überschuß, fällt nicht umgesetztes Ag-Salz mit H₂S aus und dunstet das Filtrat ein. — Konz. Lsgg. von Ba(NO₂)₂ und (NH₄)₂SO₄,

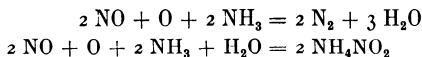
werden in äquivalentem Mengenverhältnis vermischt, das Filtrat im Vak. über Kalk in einigen Wochen zur Trockne eingedunstet; Ausbeute 30 bis 40% der theoret. Menge, M. BERTHELOT (*C. r.* 78 [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] 21 [1874] 55; *Ann. Chim. Phys.* [5] 6 [1875] 205). — Bei den genannten Verff. verwendet man vorteilhaft einen geringen Überschuß von AgNO₂ bzw. Ba(NO₂)₂, um eine von Chlorid bzw. Sulfat freie Lsg. zu erhalten, P. C. RAY (*J. chem. Soc.* 95 [1909] 345).

Man rührt 2 Mol fein zerriebenes (NH₄)₂SO₄ in einen Brei aus 4 Mol fein zerriebenem NaNO₂, einer Spur (NH₄)₂CO₃ und 400 cm³ etwa 90%igem Alkohol während einiger Std. ein, erhöht die Alkoholkonz. auf etwa 95% und mischt noch eine halbe Std. Im Filtrat wird NH₄NO₂ mit 1 bis 2 l Äther gefällt, durch Dekantieren mit alkoholhaltigem Äther, dann durch Waschen mit Äther allein gereinigt, im Vak. getrocknet, über KOH aufbewahrt. Aus dem 80- bis 85%igen Prod. wird durch Auflösen in absol. Alkohol, Filtrieren und fraktioniertes Füllen ein Präparat mit 95 bis 99% erhalten, W. BILTZ, W. GAHL (*Z. Elektroch.* 11 [1905] 411). — Zur weiteren Reinigung wird das Präparat von J. MEYER, E. TRUTZER (*Z. Elektroch.* 14 [1908] 70) nochmals in Alkohol gelöst und fraktioniert mit Äther gefällt; es enthält nur noch 0.42% NaNO₂.

Durch Sublimation aus Ammoniumsulfat und Alkalinitrit. Man löst 23 g NH₄Cl und 35 g NaNO₂ oder 42 g KNO₂ in möglichst wenig kaltem Wasser und dampft im Vak. bei 50° bis 60° ein. Beim Beginn des Festwerdens darf die Temp. von 60° nicht überschritten werden, da sonst explosive Zers. erfolgt. Wird nun die feste Masse allmählich auf 80° erhitzt, so sublimiert NH₄NO₂, P. NEOGI, B. B. ADHICARY (*J. chem. Soc.* 99 [1911] 116), P. NEOGI (*Chem. N.* 108 [1913] 53). — Aus einem gut verriebenen Gemisch von (NH₄)₂SO₄ und NaNO₂ gewinnt man zunächst durch Erhitzen im Vak. ein mit etwas (NH₄)₂SO₄ verunreinigtes Sublimat von NH₄-Nitrit, das durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig kaltem, absol. Alkohol unter Zusatz der dreifachen Menge Äther und nochmalige Vakuumsublimation bei 70° bis 80° unter einem Druck von 10 mm Hg gereinigt wird, R. ESCALES, H. KOEPKE (*J. pr. Ch.* [2] 87 [1913] 275). — Aus einer Lsg. von (NH₄)₂SO₄ in möglichst wenig kaltem Wasser fällt man durch Zusatz der entsprechenden Menge KNO₂ das schwer lösl. K₂SO₄, verdampft das Filtrat unter einem Druck von 10 bis 12 mm Hg bei höchstens 30° bis 35° zur Trockne und erhält durch Sublimation im Vak. bei 70° bis 80° NH₄-Nitrit, das durch Umkrystallisieren aus absol. Alkohol gereinigt wird, R. ESCALES, H. KOEPKE (*l. c. S.* 276).

Man unterwirft ein Lösungsgemisch von NH₄Cl mit überschüssigem NaNO₂ oder KNO₂ der Dest. mit Wasserdampf unter vermindertem Druck bei 70°. Das Destillat wird im Vakuumexsiccator oder weniger gut auf dem Wasserbade eingengt, und das Salz mit absol. Alkohol ausgefällt, P. NEOGI (*l. c. S.* 54).

Aus Stickstoffoxyden und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat. Kleinere Mengen des Salzes werden nach M. BERTHELOT (*C. r.* 78 [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] 21 [1874] 57; *Ann. Chim. Phys.* [5] 6 [1875] 208) bei der Rk. von trockenem NO, O und NH₃ gewonnen nach



Über die experimentelle Ausführung s. beispielsweise L. VANINO (*Handbuch der präparativen Chemie*, 2. Aufl., Stuttgart 1921, S. 396). — Ein wahrscheinlich durch Nitrat verunreinigtes Salz wird von E. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 19 [1847] 255) beim Einleiten der durch Erhitzen von Pb(NO₃)₂ gebildeten, stickstoffoxydhaltigen Gase in überschüssiges wss. NH₃ erhalten. — Eine konz. Lsg. des Salzes wird von O. L. ERDMANN (*J. pr. Ch.* 97 [1866] 395, Anmerk.) beim Überleiten der aus Stärke und HNO₃ entwickelten, Stickstoffoxyd enthaltenden Gase über mit Wasser befeuchtete Stücke von (NH₄)₂CO₃ gewonnen. — In Verbesserung dieser Meth. leitet man nach S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Ch.* 7 [1894] 34) einen lebhaften, regelmäßigen Strom von überschüssigem, aus As₂O₃ und Salpetersäure (1 Tl. H₂O auf 1 Tl. 66%iges HNO₃) entwickeltem NO 24 bis 36 Std. in einem hohen Zylinder durch 200 g trocknes, mäßig fein gepulvertes (NH₄)₂CO₃. Zu der halbflüssigen Masse setzt man 200 cm³ absol. Alkohol zu, schüttelt wiederholt und filtriert nach etwa 1 Std. Durch Waschen mit 100 cm³ absol. Alkohol erhält man einen hauptsächlich aus (NH₄)₂CO₃ bestehenden Rückstand und eine hauptsächlich NH₄NO₂ enthaltende Lsg., aus der durch allmählichen Zusatz von 500 cm³ Äther unter Kühlung mit Eiswasser das Salz abgeschieden wird. Zur Reinigung löst man den dekantierten Nd. in 50 cm³ absol. Alkohol, fällt unter Umrühren mit 50 bis 100 cm³ Äther wieder aus und wiederholt nötigenfalls diese Behandlung nochmals. Man wäscht darauf mit einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 3 Tl. Äther, schließlich mit reinem Äther, saugt unter weiterem Waschen mit Äther möglichst rasch ab und beseitigt Spuren des Äthers durch kurzes Stehenlassen über konz. H₂SO₄. Das isolierte Prod. enthält 90.9 bis 94% NH₄NO₂. Durch Auflösen in 96%igem Alkohol

und Wiederfällen mit Äther unter Kühlung mit Eiswasser kann ein Prod. mit 99.0 bis 99.5% NH₄NO₂ erhalten werden.

Haltbarkeit, Aufbewahrung. NH₄NO₂ zersetzt sich besonders in nicht ganz reinem und trockenem Zustand bereits bei gewöhnl. Temp. unter Entw. von Gasen und Wasserdampf; ferner ist es äußerst hygroskopisch und zerfließt sehr leicht; vgl. hierzu unten „Chemisches Verhalten“. — Infolge seiner Zersetzlichkeit darf das Salz nach M. BERTHELOT (*Bl. Soc. chim.* [2] **21** [1874] 56; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 207) nicht im fest verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden, das durch den Druck der entstehenden Gase zertrümmert werden würde. Bindet man zur Verzögerung der Zers. das dabei gebildete, die Zers. beschleunigende Wasser mittels Kalk, so kann das Salz im evakuierten Exsiccator gelagert werden. — Das aus Alkohol umkrystallisierte Salz ist nach S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Ch.* **7** [1894] 39, 40) im geschlossenen Glase einige Wochen haltbar. Es wird vorteilhaft in einer H-Atmosphäre über gebranntem Kalk in Ggw. eines Stückes (NH₄)₂CO₃ oder besser unter wasser- und alkoholfreiem Äther aufbewahrt. — Das durch Sublimation gereinigte Salz ist nach P. C. RÄY, N. DHAR, T. DE (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1186) im Exsiccator einige Tage, im evakuierten Rohr beliebige Zeit haltbar.

*Heat of
Formation*

Bildungswärme.

(N₂, 2 H₂, O₂)_{fest} = 64.95 kcal J. THOMSEN (*Ber.* **12** [1879] 2063; *J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 473, 477; *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 2, S. 184, 199).

(N₂, 2 H₂, O₂)_{fest} = 64.8 kcal M. BERTHELOT (*C. r.* **90** [1880] 785).

(N₂, 2 H₂, O₂)_{fest} = 65.0 kcal M. BERTHELOT (*Thermochemie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 226, 734).

Stark abweichend gibt M. BERTHELOT (in *Annuaire pour l'An* 1877 *Publié par le Bureau des Longitudes*, Paris, S. 409; s. auch *C. r.* **78** [1874] 212) den Wert 57.6 kcal an.

(N₂, 2 H₂, O₂)_{gelöst} = 60.2 kcal J. THOMSEN (l. c. S. 184), M. BERTHELOT (*Thermochemie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 226, 734).

*Physical
Properties*

Physikalische Eigenschaften.

Krystallform. Farbe. Beim Eindunsten der wss. Lsg. tritt das Salz als undeutlich krystalline, farblose oder infolge geringer Verunreinigung schwach gelbstichige Masse auf. Durch langsame Ausscheidung beim Stehen einer alkohol., mit wenig Äther versetzten Lsg. werden feder- und nadelförmige Krystalle erhalten, P. SÖRENSEN (*Z. anorg. Ch.* **7** [1894] 38). — Die durch Eindunsten der Lsg. erhaltene krystalline Salzmasse ist formbar, elastisch und zähe; setzt sich sehr fest an die Gefäßwände an. Das bei der Rk. von NO, O und NH₃ gebildete Salz tritt in kleinen, würfelförmigen Krystallen auf, M. BERTHELOT (*C. r.* **78** [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] **21** [1874] 56, 58; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 206, 208). — Das sublimierte Salz erscheint als Überzug an der Gefäßwand oder zuweilen in feinen Flocken, P. C. RÄY (*J. chem. Soc.* **95** [1909] 347), P. NEOGI, B. B. ADHICARY (*J. chem. Soc.* **99** [1911] 117). — Der gelblich grüne Farbton des unreinen Salzes verschwindet durch das Sublimieren vollständig, P. C. RÄY, N. DHAR, T. DE (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1185, 1186).

Dampfdichte s. unter chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 89.

Triboluminescenz. Das Salz ist nicht triboluminescent, M. TRAUTZ (*Z. phys. Ch.* **53** [1905] 44).

*Chemical
Reactions*

Chemisches Verhalten.

Die Beständigkeit des NH₄NO₂ ist besonders in nicht ganz reinem Zustand gering. Zur Erklärung der beschleunigenden Wrkg. von Wasser und Säuren bezw. der hemmenden Wrkg. von Ammoniak und NH₄-Carbonat auf die Zers. des festen NH₄NO₂, die auf eine Begünstigung bezw. Verhinderung der Bildg. von freiem HNO₂ zurückzuführen ist, vgl. die „Thermische Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen“ S. 90.

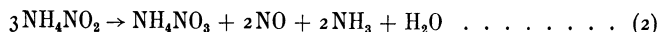
Bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft ist das Salz, das neutrale Rk. zeigt, sehr hygroskopisch und zerfließt äußerst leicht. Außerdem zersetzt es sich beim Aufbewahren, besonders bei etwas erhöhter Temp. der Umgebung allmählich unter Bildg. von N und H₂O (s. die Gleichung (1) auf S. 89). Durch Spuren von NH₃ soll die Stabilität erhöht werden, M. BERTHELOT (*C. r.* **78** [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] **21** [1874] 56; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 206). — Daneben findet beim Aufbewahren Zerfall in Ammoniak und Stickstoffoxyde statt, die von dem Salz festgehalten werden. Dadurch wird seine Zersetzlichkeit erhöht, und die Rk. kann schließlich explosionsartig verlaufen, J. MEYER, E. TRUTZER (*Z. Elektroch.* **14** [1908] 70, 75). — Mit diesem Vorgang verknüpft ist die schon während der Ausscheidung beim Eindunsten der Lsg. langsam erfolgende Bildg. von NH₄NO₃ (s. die Gleichung (2) auf S. 89).

Das durch Sublimation gereinigte Salz ist weniger hygroskopisch und sehr viel weniger zersetzlich, P. C. RÂY, N. DHAR, T. DE (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1185).

Beim Erhitzen zerfällt das Salz noch schneller als bei gewöhnl. Temp. nach



Die Wärmetönung beim Zerfall des festen Salzes in gasförmigen Stickstoff und fl. Wasser beträgt 71.77 kcal, J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 2, S. 183, 199; *J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 476; *Ber.* **12** [1879] 2064); 73.2 kcal, M. BERTHELOT (*C. r.* **90** [1880] 785). — Außerdem wird von RAYLEIGH, W. RAMSAY (*Phil. Trans.* A **186** [1896] 189) die Bildg. von NH₃ und NO beobachtet, während es sich nach einer älteren Angabe von J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **40** [1812] 206) um N₂O handeln soll. — Diese Nebenrk. verläuft wahrscheinlich nach



P. C. RÂY, N. DHAR, T. DE (l. c.).

Bei Temp. von 60° bis 70° bleibt das Salz zunächst einige Zeit unverändert, explodiert dann aber plötzlich mit Heftigkeit. Auch beim Schlag mit einem Hammer erfolgt Detonation, M. BERTHELOT (*C. r.* **78** [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] **21** [1874] 56; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 206). — Die Zeitdauer, während der das Salz erhitzt werden muß, bis das Verpuffen eintritt, nimmt mit steigender Temp. ab. Durch den Zusatz einer kleinen Menge von (NH₄)₂CO₃ wird sie erhöht, durch den Zusatz einer kleinen Menge von Weinsäure vermindert, S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Ch.* **7** [1894] 39). — Für die explosionsartige Zers. des Salzes nach Gleichung (1) (s. oben) wird von H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 207, **22** [1927] 8) eine Wärmetönung von 51.6 kcal/Mol oder 803 kcal/kg (für Bildg. von gasförmigem H₂O), eine Gasentw. von 1050 l/kg angegeben; daraus berechnete Explosionstemp. 2210°, spezif. Energie 9865 kg/l, geschätzte Detonationsgeschwindigkeit 4000 m/sec, Brisanzwert 39500 bei der kub. Dichte 1. S. auch A. STETTbacher (*Schieß- und Sprengstoffe*, 2. Aufl., Leipzig 1933, S. 297).

Im Vak. bei einem Druck von 10 mm Hg beginnt das Salz bei etwa 32° bis 33° zu sublimieren. Die Temp. kann ohne Explosionsgefahr auf 60° bis 70° erhöht werden, wobei unter nur geringer Zers. der größte Teil des Salzes übergeht, P. C. RÂY (*J. chem. Soc.* **95** [1909] 349), P. C. RÂY, N. DHAR, T. DE (l. c.). — Das sublimierte Salz explodiert nach P. NEOGI, B. B. ADHICARY (*J. chem. Soc.* **99** [1911] 118) nicht beim Erhitzen.

Messungen der Dampfdichte von NH₄NO₂ nach der Meth. von A. W. HOFMANN ergeben nach P. C. RÂY, N. DHAR, T. DE (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1186, 1189) für das Mol.-Gew. bei 78° Werte zwischen 64 und 70 (theoretisch 64), aus denen hervorgeht, daß das Salz bei dieser Temp. ohne Dissoz. verdampft. — Bei 100° finden R. ESCALES, H. KOEPKE (*J. pr. Ch.* [2] **87** [1913] 276) nach der gleichen Meth. den Wert 22.8, der dem praktisch vollständigen Zerfall in 2H₂O und N₂ entspricht. Messungen bei 100° von P. NEOGI, B. B. ADHICARY (l. c.) führen zu dem gleichen Ergebnis.

Gegen ultraviolette Strahlung. Durch die Strahlung einer kondensierten Zinkfunkenentladung (Wellenlänge etwa 2080 Å) wird eine durch Sublimation erzeugte Schicht von NH₄NO₂ rasch zersetzt, H. E. BACON, A. B. F. DUNCAN (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 338).

Löslichkeit. In Wasser ist das Salz unter Wärmeabsorption leicht lösl., in absol. Äthylalkohol einigermaßen, aber nur langsam lösl. In wasserhaltigem Äthylalkohol erfolgt schnelle, in Methylalkohol ziemlich leichte Auflösung. Aus der äthylalkohol. Lsg. wird das Salz durch Äther, Chloroform, Essigsäureäthylester, in denen es fast unlösl. ist, zum größten Teil ausgefällt, S. P. L. SÖRENSEN (*Z. anorg. Ch.* **7** [1894] 38). — Über methylalkohol. Lsgg. s. auch unter „Photochemische Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen“ S. 93.

Solubility

Wäßrige Lösung von Ammoniumnitrit.

Lösungswärme. Wärmetönung beim Auflösen von 1 Mol NH₄NO₂ (64 g) in der 120fachen Gewichtsmenge H₂O (7680 g entsprechend etwa 426 Mol H₂O) bei 12.5°: —4.75 kcal, M. BERTHELOT (*C. r.* **78** [1874] 102; *Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 148; s. auch **4** [1875] 102; *Thermochimie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 226).

*Aqueous
Solution of
Ammonium
Nitrite
Heat of
Solution*

Absorption von Strahlung. Eine 0.35 molale NH₄NO₂-Lsg. (enthaltend 0.35 Mol Salz auf 1000 g H₂O) zeigt bei 8 mm Schichtdicke unterhalb einer Wellenlänge von 2500 Å vollständige Absorption, H. E. BACON, A. B. F. DUNCAN (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 338).

*Absorption of
Radiation*

Electric Conductivity

Elektrische Leitfähigkeit. Spezif. Leitfähigkeit κ in rez. Ohm bei 25°, Konz. g NH_4NO_2 in 1000 g H_2O :

Konz. . . . 0.0172 0.0275 0.0344 0.0550 0.0688 0.1101 0.1377 0.2203 0.2754 0.4406 0.5508 1.1015 2.203
 $\kappa \cdot 10^6$. . . 47 68 87 128 165 238 317 462 620 904 1255 2630 5950
 R. SCHWARZ, H. WEISS (*Ber.* 58 [1925] 748). — Äquivalente Leitfähigkeit A bei 20°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	20.7	62.1	186.3	558.9
A	96.72	104.54	107.69	110.92

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. 126.3, P. C. RÂY, N. DHAR (*J. chem. Soc.* 103 [1913] 12).

Factor i

Faktor i aus kryoskop. Messungen für eine Verd. von 18.0 l/Äquival: 0.81, von 20 l/Äquival: 0.87, P. C. RÂY, S. CH. MUKHERJEE (*Pr. chem. Soc.* 26 [1910] 173).

Hydrolysis

Hydrolyse. Aus der Beschleunigung der N-Entw. von NH_4NO_2 -Lsgg. durch Säurezusatz (s. unten unter „Thermische Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen“) wird von K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* 39 [1902] 87, 88, 90) der Hydrolysegrad einer 0.6 molaren NH_4NO_2 -Lsg. bei 75° zu 0.55%, bei 70° zu 0.25% berechnet. Jedoch wird die Richtigkeit dieser Angaben von A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* 41 [1902] 682) bezweifelt. — Die Hydrolysenkonstante bei 25° wird von E. ABEL, H. SCHMID, J. SCHAFFRANIK (*Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband* 1931 52) zu 1.24×10^{-6} berechnet.

Thermal

Thermische Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen.

Decomposition of Ammonium Nitrite Solutions

Wss. Ammoniumnitritlsgg. zerfallen unter Entw. von N_2 neben etwas NO ; Näheres s. unter „Kinetik der Reaktion“ S. 91. — Über die Anwendung dieser Rk. zur Darst. von Stickstoff s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 74.

Older Observations and Hypotheses

Ältere Beobachtungen und Annahmen. Einfluß der Temperatur und der Konzentration. Wss. Lsgg. von NH_4NO_2 zersetzen sich schon bei mäßigem Erwärmen (40° bis 50°) ohne Veränderung der neutralen Rk., J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* 40 [1812] 206), s. auch B. CORENWINDER (*Ann. Chim. Phys.* [3] 26 [1840] 296). — Konz. Lsgg. zerfallen bereits bei gewöhl. Temp., weit schneller als das feste Salz, M. BERTHELOT (*C. r.* 78 [1874] 101; *Bl. Soc. chim.* [2] 21 [1874] 56; *Ann. Chim. Phys.* [5] 6 [1875] 207). — In sehr verd. Lsgg. findet fast keine Zers. statt, so daß ein Konzentrieren auf dem Wasserbade bis zu einem gewissen Betrage möglich ist, E. BOHLIG (*Lieb. Ann.* 125 [1863] 25, 26), s. auch A. SCHÖYEN (*Z. anal. Ch.* 2 [1863] 337). — Im Vak. tritt bei 37° bis 40° nur geringe Zers. ein, P. C. RÂY (*J. chem. Soc.* 95 [1909] 349).

Einfluß von löslichen Salzen. Durch neutrale Salze, die ein mit NH_4NO_2 gemeinsames Ion haben, wie beispielsweise NH_4Cl einerseits, NaNO_2 oder $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ andererseits, wird die Zers. beschleunigt, A. ANGELI, G. BOERIS (*Atti Linc.* [5] 1 II [1892] 70; *Gazz.* 22 II [1892] 349), T. W. J. TAYLOR (*J. chem. Soc.* 1928 1104). — Indifferente Neutralsalze, die kein mit NH_4NO_2 gemeinsames Ion haben, wie KCl , vermindern die Zersetzungsgeschwindigkeit, K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* 39 [1902] 76), A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* 51 [1905] 118), T. W. J. TAYLOR (l. c.). — Über Erklärungsverss. unter Bezugnahme auf die Dissoziationsverhältnisse in den Lsgg. s. A. ANGELI, G. BOERIS (l. c.), K. ARNDT (l. c. S. 81, 90), R. WEGSCHEIDER (*Z. phys. Ch.* 36 [1901] 543; s. auch *Z. Elektroch.* 14 [1908] 133; vgl. ferner *Ber. Wien. Akad.* 109 IIa [1900] 699, 706; *Monatsh.* 21 [1900] 693, 699; *Z. phys. Ch.* 36 [1900] 513, 518). — Salze von Ni, Co, Mn, V, Mo, V- und Mo-Säure sind ohne Einfluß auf die Zers., A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* 41 [1902] 684, 685).

Einfluß von Säuren bezw. Basen. Schon ein geringer Zusatz von Säure bewirkt eine außerordentliche Beschleunigung der Zers. von NH_4NO_2 -Lsgg., E. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] 19 [1847] 255). — Lsgg. von Fe^{III} - und Cu^{II} -Salzen, die infolge Hydrolyse leicht Ndd. unter Abspaltung freier Säure bilden, beschleunigen ebenfalls stark, A. A. BLANCHARD (l. c. S. 685). — Zur Erklärung wird von K. ARNDT (l. c. S. 82, 90; *Z. phys. Ch.* 45 [1903] 571) die wesentliche Mitwirkung von freiem HNO_2 , von A. A. BLANCHARD (l. c. S. 681; *Z. phys. Ch.* 51 [1905] 117) daneben noch eine spezif. Wrkg. der H-Ionen angenommen.

Durch Zusatz selbst kleiner Mengen von NH_3 wird die Zers. stark verzögert bezw. praktisch zum Stillstand gebracht, E. MILLON (l. c.). — Ebenso wirken auch Oxide wie CaO oder PbO , die in der Lsg. NH_3 frei machen, V. H. VELEY (*Pr. chem. Soc.* 19 [1903] 142; *J. chem. Soc.* 83 [1903] 741).

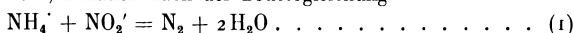
Einfluß von weiteren Zusätzen. Die Zers. wird nach O. LOEW (*Ber.* 23 [1890] 3018), R. VONDRÁČEK (*Z. anorg. Ch.* 39 [1904] 24) durch fein verteiltes Pt (Platinmohr, -schwarz) stark

beschleunigt, so daß bereits in verd. Lsgg. bei gewöhnl. Temp. Gas entwickelt wird. — Annahmen über den Reaktionsmechanismus s. bei R. VONDRAČEK (l. c.), E. OLIVERI-MANDALÀ (*Gazz.* 50 II [1920] 88). — Mit einer kolloiden Platinlsg. nach BREDIG findet A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* 41 [1902] 684, 685) keine Beschleunigung der Rk. im Gegensatz zu J. MEYER, E. TRUTZER (*Z. Elektroch.* 14 [1908] 75). — Kolloide Lsgg. von Ag, AgCl, Fe^{III}-Hydroxyd, ferner frisch gefällte Ndd. von Fe^{III}-, Cu^{II}-Hydroxyd sind ohne Einfluß, A. A. BLANCHARD (l. c.). — Durch fein verteilte Kieselsäure, Bimsstein wird die Gasentw. nach V. H. VELEY (*Phil. Trans.* A 179 [1888] 267) vorübergehend erhöht, sinkt aber bald wieder; ebenso nach V. H. VELEY (*Pr. chem. Soc.* 19 [1903] 142; *J. chem. Soc.* 83 [1903] 748) durch fein verteiltes BaSO₄, das nach K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* 39 [1902] 64) als Bodensatz ohne Wrkg. ist.

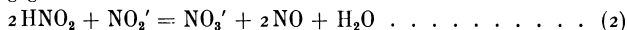
Amine, Hydrazine und, in geringerem Maße, Oxime üben einen verzögernden Einfluß aus. Säureamide der Paraffinreihe wirken vorübergehend beschleunigend, während andere Säureamide wirkungslos sind; durch Saccharin erfolgt eine dauernde Beschleunigung. Die Lsg. nimmt bei der Zers. nicht alkal. Rk. an, V. H. VELEY (l. c.; l. c. S. 744, 749). — Die N-Entw. sehr verd. NH₄NO₂-Lsgg. wird durch Fluorescein, Malachitgrün, Methylrot beschleunigt, durch Gelatine, Agar-Agar verzögert, K. SCHERINGA (*Pharm. Weekbl.* 57 [1920] 1481).

Vergleichende Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit von salpetriger Säure mit organ. Aminen einerseits, mit Ammoniak andererseits s. bei R. H. A. PLIMMER (*J. chem. Soc.* 127 [1925] 2651), T. W. J. TAYLOR (*J. chem. Soc.* 1928 1099).

Kinetik der Reaktion. Wss. Lsgg. von NH₄NO₂ sowie Lsgg., die Ammoniumsalze und Nitrite in nicht äquivalenten Mengen enthalten, zerfallen nach der Bruttogleichung



In einer Nebenrk. zersetzt sich das in der Lsg. gebildete freie HNO₂ und zwar, wenn Nitrit im Überschuß über das freie HNO₂ zugegen ist, nach



Auf den störenden Einfluß dieser Nebenrk. und seine mangelnde Berücksichtigung bezw. Ausschaltung sind die widersprechenden Angaben älterer Autoren über die Reaktionsordnung des Zerfalls zurückzuführen. So wird die Rk. von V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* 83 [1903] 736; *Pr. chem. Soc.* 19 [1903] 142), J. MEYER, E. TRUTZER (*Z. Elektroch.* 14 [1908] 69) als monomolekular, von K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* 45 [1903] 573), E. BERGER (*Bil. Soc. chim.* [3] 31 [1904] 662) als bimolekular, von W. BLITZ, W. GAHL (*Z. Elektroch.* 11 [1905] 409) als kryptobimolekular, d. h. scheinbar mono-, in Wahrheit aber bimolekular, von F. E. E. LAMPLUGH (*Pr. chem. Soc.* 22 [1906] 280) gänzlich abweichend als quadrimolekular bezeichnet. A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* 41 [1902] 705) nimmt zwei verschiedene, voneinander unabhängige, unter N₂-Bildg. verlaufende Rkk. an. — Der Einfluß der Nebenrk. wird von E. ABEL, H. SCHMID, J. SCHAFRANIK (*Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband* 1931 510) durch Arbeiten in einer NO-Atmosphäre und mit definierten HNO₂-Konz. geregelt und möglichst weitgehend unterdrückt. Für den Reaktionsablauf, der im folgenden, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, nach E. ABEL, H. SCHMID, J. SCHAFRANIK (l. c.) beschrieben wird, sind mehrere verschiedene Fälle zu unterscheiden:

Nichtäquivalentes Verhältnis von Ammonium- und Nitritionen, niedrige Säurekonzentration. Für Lsgg., die NH₄-Ionen in Form von NH₄NO₃, NO₂-Ionen in Form von NaNO₂ in nichtäquivalenten Mengen enthalten, und denen zur Erzielung gegenüber dem Nitrit niedriger, definierter HNO₂-Konz. bestimmte kleine Mengen von HNO₃ zugesetzt sind, ist in einer NO-Atmosphäre von bestimmtem Druck (meist 1 Atm.) bei 25° die Reaktionsgeschwindigkeit bei gegebener ionaler Konz. j¹) der Konz. jedes Teilnehmers proportional nach

$$d(\text{N}_2)/dt = k_j[\text{NH}_4'][\text{NO}_2'][\text{HNO}_2] \dots \dots \dots (I)$$

Der Geschwindigkeitskoeff. k_j sinkt von etwa 0.26 auf 0.17, wenn die ionale Konz. von 0.2 auf 3.0 zunimmt, in Übereinstimmung mit älteren Angaben (s. S. 90) über den verzögernden Einfluß von Neutralsalzen. — Ein der Gleichung (I) ähnlicher Ausdruck und ein Geschwindigkeitskoeff. für 25° wird von T. W. J. TAYLOR (*J. chem. Soc.* 1928 1104) angegeben.

Nicht äquivalentes Verhältnis von Ammonium- und Nitritionen, hohe Säurekonzentration. Die Umsetzung in stark sauren Lsgg., d. h. bei einem Überschuß der zugesetzten

¹) j ist im vorliegenden Falle gleich der Summe der Konz. aller in der Lsg. enthaltenen Ionen. Runde Klammerung bedeutet die analyt., eckige Klammerung die tatsächliche Konz. der betreffenden Ionen- oder Molekelgattung.

Säure über das Nitrit, verläuft, wie schon A. A. BLANCHARD (*Z. phys. Ch.* **41** [1902] 702), T. W. J. TAYLOR (l. c.) festgestellt haben, unter sonst gleichen Bedingungen viel langsamer als bei kleinem Säurezusatz. Die sehr starke Erniedrigung des Faktors $[\text{NO}_2']$ in Geschwindigkeitsgleichung (I) — NO_2' -Ionen sind nur in der geringen, durch die Dissoz. von freiem HNO_2 in Ggw. von H^+ -Ionen gebildeten Menge anwesend — muß durch Erhöhung von $[\text{HNO}_2]$ kompensiert werden, um meßbare Geschwindigkeiten zu erzielen. Für solche Lsgg. gilt die Geschwindigkeitsgleichung

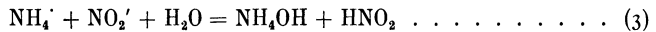
$$\Delta(\text{N}_2)/\Delta t = \bar{k}_j[\text{NH}_4][\text{HNO}_2] \cdot K_s \cdot [\text{HNO}_2]/[\text{H}^+] \dots \dots \dots \text{(II)}$$

in der K_s die Dissoziationskonstante der salpetrigen Säure, $\bar{k}_j = k_j/f$ den Quotienten aus dem Geschwindigkeitskoeff. k_j und dem mittleren Aktivitätskoeff. f bedeutet. Die dabei beobachteten, gegenüber k_j beträchtlich erhöhten Werte von \bar{k}_j deuten vielleicht auf eine spezif. H-Ionenkatalyse der Rk. hin.

Äquivalentes Verhältnis von Ammonium- und Nitritionen, niedrige Säurekonzentration. Für den Zerfall von NH_4NO_2 -Lsgg., die also NH_4^- und NO_2^- -Ionen in äquivalentem Verhältnis enthalten, geht die Geschwindigkeitsgleichung (I) in Ggw. von etwas freiem HNO_2 , d. h. bei Zusatz von wenig Säure, über in

$$d(\text{N}_2)/dt = k_j(\text{NH}_4\text{NO}_2)^2(\text{HNO}_2) \dots \dots \dots \text{(III)}$$

Äquivalentes Verhältnis von Ammonium- und Nitritionen, ohne Säurezusatz. In neutralen NH_4NO_2 -Lsgg. ohne Säurezusatz ist bestimmend für die Zersetzungsgeschwindigkeit die Hydrolyse des NH_4NO_2 , durch die das für die Rk. benötigte HNO_2 gebildet wird, nach



In diesem Falle nimmt die Geschwindigkeitsgleichung (III) die Form an:

$$d(\text{N}_2)/dt = k_j/\bar{K}_H f_{\text{NH}_4\text{NO}_2} (\text{NH}_4\text{NO}_2)^3 \dots \dots \dots \text{(IV)}$$

wo \bar{K}_H die Hydrolysenkonstante, $f_{\text{NH}_4\text{NO}_2}$ der Aktivitätskoeff. des NH_4NO_2 ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist in diesem Falle der 3. Potenz der NH_4NO_2 -Konz. proportional, nimmt also in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen (s. S. 90) mit zunehmender Verd. stark ab.

In den Gleichungen (I) bis (IV) finden die unter „Ältere Beobachtungen und Annahmen“ auf S. 90 wiedergegebenen Angaben verschiedener älterer Autoren ihren Ausdruck, wonach die Zersetzungsgeschwindigkeit mit wachsender Verd. abnimmt, bei Zusatz von NH_4 -Salzen oder von Nitriten erhöht, bei Zusatz von Neutralsalzen (Zunahme der ionalen Konz.) dagegen vermindert wird. Die vermutete katalyt. Beschleunigung durch H-Ionen stellt sich für den Fall, daß die Menge der zugesetzten Säure die des vorhandenen Nitrits nicht überschreitet, als ausschließliche Wrkg. von freiem HNO_2 heraus.

Temperaturkoeffizient. Der Temperaturkoeff. der Zers. ist normal und beträgt 2.9 zwischen 15° und 35°, E. ABEL, H. SCHMID, J. SCHAFRANIK (*Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband* **1931** 519), s. auch Angaben bei K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* **39** [1902] 72, 90).

**Intermediate
Reaction
Products**

Zwischenprodukte der Reaktion. Bei dem Zerfall der Ammoniumnitritlsgg. wird von K. ARNDT (*Z. phys. Ch.* **39** [1902] 89), W. BILTZ, W. GAHL (*Z. Elektroch.* **11** [1905] 412) die intermediäre Bildg. einer Diazoverb. angenommen. — Die diazoartige Struktur dieser vermuteten Zwischenverb. wird von E. ABEL, H. SCHMID, J. SCHAFRANIK (*Z. phys. Ch. Bodenstein-Festband* **1931** 521) durch Formeln wie $\text{HN}=\text{NONO}$ oder HNONO ausgedrückt. Es bleibt unentschieden, ob



die Bildg. oder der Zerfall dieser Zwischenverb. geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtrk. ist. — Von L. F. AUDRIETH (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 538) wird als Zwischenprod. ein Hydroxydiimid $\text{HN}=\text{NOH}$ oder ein tautomeres Nitrosoamin $\text{NO}-\text{NH}_2$ angenommen.

**Photo-
chemical
Decomposi-
tion of
Ammonium
Nitrite
Solutions**

Photochemische Zersetzung von Ammoniumnitritlösungen.

Der Zerfall von NH_4NO_2 in wss. Lsg. wird durch tropisches Sonnenlicht beschleunigt, N. R. DHAR (*Z. anorg. Ch.* **122** [1922] 151). — Eine nahezu gesätt. NH_4NO_2 -Lsg. zeigt bei ultravioletter Bestrahlung starke N-Entw., D. BERTHELOT, H. GAUDECHON (*C. r.* **152** [1911] 524). — Bei der Zers. ist der größte Teil der Strahlung einer Quecksilberlampe wirksam, L. GION (*C. r.* **195** [1932] 422). — Dagegen findet M. HOLMES (*J. chem. Soc.* **1926** 1898) bei vielstd. Einw. des Lichtes einer Quecksilberlampe auf eine 2.5 n- NH_4NO_2 -Lsg. bei 20° nur eine ganz geringe, sich von dem Zerfall im Dunkeln nicht wesentlich unterscheidende Zers. und nimmt an, daß die von D. BERTHELOT, H. GAUDECHON (l. c.) beobachtete N-Entw. nur durch die nicht genügend ausgeschaltete therm. Wrkg. der Be-

strahlung hervorgerufen ist. — Eine methylalkohol. Lsg. von NH₄NO₂ gibt bei Einw. von Sonnenlicht oder von ultravioletten Strahlen nach einigen Std. die Formhydroxamsäurerk. und Entw. von NH₃; nach längerer Bestrahlung ist kein Nitrit mehr vorhanden, O. BAUDISCH, E. MAYER (*Z. physiol. Ch.* **89** [1914] 199, 200).

Chemische Reaktionen.

Mit Elementen. Metall. Cu löst sich in einer NH₄NO₂-Lsg. zunächst unter Bildg. tiefblauer Schlieren von Cu^{II}-Amminsalz, das allmählich in farbloses Cu^I-Amminsalz übergeht. Das dabei entwickelte Gasgemisch besteht überwiegend aus N₂O, daneben aus N und wenig NO, K. A. HOFMANN, G. BUKH (*Ber.* **53** [1920] 2165). — Nach N. R. DHAR (*Z. anorg. Ch.* **119** [1921] 174) ist die Gasentw. bei dieser Rk. bei gewöhnl. Temp. sehr gering. Aus der tiefblauen Fl. scheidet sich nach einiger Zeit ein grünlichblauer Nd., wahrscheinlich ein bas. Salz, aus. Die Auflösung erfolgt selbst in nichtwss. Lösungsm. (Alkohol, Äther, Benzol). Auch Zn und sehr leicht Mg lösen sich unter NH₃-Entw. in einer wss. NH₄NO₂-Lsg. — Metall. Fe wird von einer NH₄NO₂-Lsg. nicht angegriffen, W. VAUBEL (*Ch. Ztg.* **37** [1913] 637).

Mit Verbindungen. Beim Einleiten von H₂S in eine NH₄NO₂-Lsg. (etwa 0.05 n) bildet sich S, das teils ausfällt, teils als Polysulfid gelöst bleibt. Das Nitrit wird allmählich reduziert, hauptsächlich zu Ammoniak. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch (NH₄)₂S erniedrigt, durch Polysulfid erhöht. Es wird angenommen, daß nicht die NO₂-Ionen, sondern durch Hydrolyse gebildetes, freies HNO₂, der wirksame Bestandteil ist, L. S. BAGSTER (*J. chem. Soc.* **1928** 2639, 2643). — Beim Einleiten von NO in Lsgg. von NH₄NO₂ in H-Atmosphäre findet keine Rk. statt, H. B. DUNNICLIFF, S. MOHAMMAD, J. KISHEN (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 1721). — Saure KMnO₄-Lsg. wird entfärbt, R. ESCALES, H. KOEPKE (*J. pr. Ch.* [2] **87** [1913] 275).

Chemical
Reactions
With Elements

With
Compounds

Ammoniumnitrat NH₄NO₃.

Bildung und Darstellung.

Bildung. NH₄NO₃ bildet sich, in ähnlicher Weise wie NH₄NO₂ (s. „Bildung“ S. 85), bei Umsetzungen des gebundenen Stickstoffs, wie namentlich bei der unvollständigen Oxydation von Stickstoff-Wasserstoffverb., insbesondere des NH₃, sowie bei der unvollständigen Red. von Stickstoff-Sauerstoffverb. Auch bei der Überführung des elementaren Stickstoffs in die gebundene Form kann, wenn gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff anwesend sind, unter geeigneten Bedingungen NH₄NO₃ gebildet werden. Im folgenden sind Beispiele für derartige Bildungsweisen aufgeführt.

Über die Bildungsweisen des in der Atmosphäre und in den atmosphär. Niederschlägen vorkommenden Ammoniumnitrats s. unter „Vorkommen von gebundenem Stickstoff“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 16.

Aus elementarem Stickstoff. In ähnlicher Weise wie beim NH₄NO₂ und häufig neben diesem wird die Bildg. von NH₄NO₃ von einigen Autoren bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohle und organ. Stoffen, Phosphor, Schwefel an der Luft angegeben, s. beispielsweise LAVOISIER, FOURCROY, SÉGUIN, VAUQUELIN, CAVENDISH laut TH. DE SAUSSURE (*Ann. Chim.* **71** [1809] 283, 284), H. B. JONES (*Phil. Trans.* **1851** II 407), C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 215), J. D. BOEKE (*Chem. N.* **22** [1870] 57), L. T. WRIGHT (*Chem. N.* **38** [1878] 240), L. ILOSVAY DE N. LOSVA (*Bl. Soc. chim.* [3] **2** [1889] 371, 372, 374), M. BERTHELOT (*C. r.* **130** [1900] 1345, 1430, 1662); vgl. hierzu auch den Abschnitt „Verbrennung flüssiger und fester Stoffe“ bei der Bildg. von Stickstoffoxyd in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 608.

Aus gebundenem Stickstoff. NH₄NO₃ bildet sich, meist neben NH₄NO₂, bei der unvollständigen Oxydation von gasförmigem Ammoniak mit Luft an Katalysatoren wie besonders Platin; vgl. hierzu die Ammoniakoxydation unter „Verbrennung an Katalysatoren“ sowie unter „Verlauf der Umsetzung“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 645, 646.

Bei der Einw. von ultravioletten Strahlen sowie von elektr. Entladungen auf Gemische von gasförmigem Ammoniak und Sauerstoff bildet sich NH₄NO₃ neben NH₄NO₂; vgl. hierzu die Ammoniakoxydation unter „Photochemische Oxydation“ bzw. „Oxydation unter Einwirkung elektrischer Entladungen“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 683, 684.

Bei der Oxydation von gasförmigem oder fl. Ammoniak mit Ozon entsteht NH₄NO₃ ebenfalls häufig neben NH₄NO₂; vgl. hierzu das chem. Verh. des Ammoniaks „Gegen Ozon“ in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 480.

Ammonium
Nitrate
Formation.
Preparation
Formation

Bei der Oxydation wss. Lsgg. von NH₃ oder von einigen NH₄-Salzen mit starken Oxydationsmitteln wie Ozon, Fluor, Persulfat, Permanganat entsteht NH₄NO₃ neben NH₄NO₂, dagegen nicht bei der Oxydation von wss. NH₃ durch den Sauerstoff der Luft in Ggw. von Cu-Ionen; vgl. hierzu unter „Chemisches Verhalten des Ammoniumions und des Ammoniaks in wäßriger Lösung“ S. 12. — Auch bei der elektrolyt. Oxydation von wss. Lsgg. von NH₃ und einigen NH₄-Salzen wird NH₄NO₃ gebildet; vgl. hierzu das elektrochem. Verh. des wss. NH₃, S. 69.

Bei der therm. Zers. von NH₄-Perborat NH₄BO₃ · 1/2 H₂O im Vak. bei Temp. oberhalb 115° bildet sich neben gasförmigen Reaktionsprodd. und NH₄-Borat auch NH₄NO₃, H. MENZEL, J. MECKWITZ, W. KRETZSCHMAR (*Z. anorg. Ch.* **167** [1927] 218, 219), W. KRETZSCHMAR (*Z. anorg. Ch.* **219** [1934] 19).

Bei der Red. von wss. HNO₃ durch Fe-Mg-Legg. wird NH₄NO₃ gebildet, R. KREMAN, J. LORBER (*Monatsh.* **35** [1914] 614).

Bei der Einw. von metall. Fe auf Fe(NO₃)₂-Lsg. entsteht Fe^{II}-Hydroxyd und NH₄NO₃, E. RAMMANN (*Ber.* **14** [1881] 1431).

Preparation. **Darstellung. Reinigung. Trocknung.** Man neutralisiert eine wss. Lsg. von HNO₃ mit der äquivalenten Menge wss. NH₃-Lsg. und dampft zur Krystallisation ein. — Tabellen für die Darst. der Lsgg. des Salzes aus wss. NH₃ und HNO₃ verschiedener Konz. s. bei C. GAUTSCH (*Ch. Ztg.* **40** [1916] 1049).

Zur Entfernung von geringen, im techn. Salz häufig enthaltenen Verunreinigungen von Na₂SO₄ löst man in Wasser, setzt die nötige Menge Baryt hinzu, filtriert, dampft ein und läßt langsam auskrystallisieren, L. VANINO (*Handbuch der präparativen Chemie*, 2. Aufl., Stuttgart 1921, S. 398). — Zur Beseitigung von organ. Stoffen, besonders Aminen von der Herst. aus dem Ammoniakwasser der Kohledest., versetzt man die Lsg. des Salzes nach V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **43** [1883] 374) mit einigen Kubikzentimetern konz. HNO₃ und dampft ein. — Nach L. MOSER (*Die Reindarstellung von Gasen*, Stuttgart 1920, S. 82, 84) kocht man eine gesätt. Lsg. des Salzes mit konz. HNO₃, läßt erkalten und krystallisiert nochmals aus HNO₃-haltiger Lsg. um. — Über Prüfung des Salzes auf Reinheit (Chlorid, Nitrit sowie ferner Sulfid, Sulfit, Carbonat, Arsen, Teerbasen) s. E. MERCK (*Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit*, 4. Aufl., Darmstadt 1931, S. 24), auch L. VANINO (l. c.).

Zur Trocknung soll das Salz nach V. H. VELEY (l. c.) einige Std. etwas über seinen Schmp. erhitzt werden. — Da jedoch nach U. BEHN (*Pr. Roy. Soc.* A **80** [1908] 445) bereits unterhalb des Schmp. die Zers. des Salzes beginnen soll, trocknet man bei gewönl. Temp. im Vak. über P₂O₅, wobei der Wassergehalt des Salzes unter 0.1% sinkt. Die absolute Befreiung von Feuchtigkeit soll jedoch nicht erreichbar sein, da angeblich auch unter diesen Bedingungen geringe Zers. stattfindet. — Nach M. S. SHAH, T. M. OZA (*J. chem. Soc.* **1932** 729) wird das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser gereinigte Salz zunächst 4 Tage auf porösem Ton über H₂SO₄ gehalten, der mittlere Anteil dieser vorgetrockneten Krystalle 4 Tage im Pyrexglasgefäß auf 120° erhitzt, fein gepulvert und in einem flachen Gefäß etwa ein Jahr im Vak. über P₂O₅ aufbewahrt. — Da das Salz hartnäckig Feuchtigkeit festhält, wird es von E. COHEN, J. KOOY (*Z. phys. Ch.* **109** [1924] 85) beim Trocknen häufig zerrieben, um die vorhandenen Vakuolen zu öffnen.

Darstellung reiner Modifikationen. Zur Gewinnung der reinen Modifikation IV (vgl. den Abschnitt „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 95) wird das feuchte Salz einen Monat bei gewönl. Temp. in einer mit Wasserdampf gesätt. Atmosphäre, darauf 2 Wochen im Vak. über H₂SO₄ unter täglichem Zerreiben, schließlich 6 Wochen über P₂O₅ unter häufigem Zerreiben aufbewahrt. Um die reine Modifikation III zu erhalten, läßt man das feuchte Salz zwei Monate bei 75° im Trockenschrank unter wiederholter feiner Pulverisierung, darauf einige Wochen bei etwa 40° über P₂O₅ liegen oder man dunstet die wss. Lsg. des Salzes im Trockenschrank bei 60° ein (etwa 4 Tage), zerreibt und bewahrt bei 60° über P₂O₅ auf, E. COHEN, W. D. HELDERMAN (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 562, 564; *Z. phys. Ch.* **113** [1924] 148, 150). — Über Bildungsweisen und Existenzgebiete der übrigen Modifikationen s. „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 95.

Industrial Preparation **Technische Darstellung.** Wird gemeinsam mit der techn. Darst. der übrigen NH₄-Salze in einem zusammenfassenden Abschnitt abgehandelt, der auf die Beschreibung der einzelnen NH₄-Salze folgt.

Bildungswärme.

(N₂, 2H₂, 3/2O₂)_{fest} = 88.06 kcal J. THOMSEN (*J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 477).

(N₂, 2H₂, 3/2O₂)_{fest} = 88.6 kcal M. BERTHELOT (*Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 226, 734).

Stark abweichend gibt M. BERTHELOT (in *Annuaire pour l'An* 1877 *Publié par le Bureau des Longitudes, Paris*, S. 409; s. auch *C. r.* **78** [1874] 168, 212) den Wert 80.7 kcal an.

(N₂, 2H₂, 3/2O₂)_{gelöst} = 82.4 kcal M. BERTHELOT (*Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 226, 734).

*Heat of
Formation*

Modifikationen des Ammoniumnitrats.

*Ammonium
Nitrate
Modifica-
tions
Review*

Übersicht. NH₄NO₃ ist polymorph und tritt bei gewöhnl. Druck in fünf verschiedenen Modifikationen auf, die in aufeinanderfolgenden Temperaturgebieten beständig sind. Im folgenden werden sie mit den Ziffern I bis V bezeichnet. Dabei entspricht der bei gewöhnl. Temp. beständigen Modifikation die Zahl IV. Nach höheren Temp. schließen sich III bis I an, nach tieferen Temp. folgt V entsprechend der Übersicht:

Modifikation	I	II	III	IV	V
Krystallsystem	regulär	tetragonal oder hexagonal (trigonal) rhomboedrisch	rhombisch oder monoklin (pseudo- tetragonal)	rhombisch bipyramidal (pseudo- tetragonal oder -trigonal)	tetragonal oder hexagonal
Beständigkeits- gebiet	169.6° bis 125°	125° bis 83° oder 84°	83° oder 84° bis 32°	32° bis —16° oder —18°	Unterhalb—16° oder —18°

Über die den Modifikationen zugeordneten Krystallsysteme s. Näheres unter „Krystallform“ S. 100; genaue Angaben über die Temperaturgrenzen der Beständigkeitsgebiete s. unter „Umwandlungstemperaturen“ S. 96.

Die ersten Beobachtungen über verschiedene Formen des NH₄NO₃, und zwar über eine, die mit dem rhomb. KNO₃ übereinstimmt und bei Zimmertemp. auftritt, und eine andere rhomboedr., die bei höheren Temp. sich bildet, werden von M. L. FRANKENHEIM (*Pogg. Ann.* **93** [1854] 18) mitgeteilt. — Die Modifikationen I bis IV unterscheidet zuerst O. LEHMANN (*Dissert. Straßburg* 1876; *Z. Kryst.* **1** [1877] 106) und untersucht ihre Zugehörigkeit zu den verschiedenen Krystallsystemen. Später findet O. LEHMANN (*Ann. Phys.* [4] **18** [1905] 801, Anmerk.) die bei tiefen Temp. beständige Modifikation V. — F. WALLERANT (*Bull. Soc. Min.* **28** [1905] 315; *C. r.* **142** [1906] 217) ändert die krystallograph. Einordnung der vier ersten Modifikationen teilweise ab. Die anscheinend etwa gleichzeitig mit O. LEHMANN (l. c.) gefundene, als tetragonal angesprochene Modifikation V hält F. WALLERANT (l. c. S. 321, 324; l. c. S. 218; s. auch *C. r.* **137** [1903] 805) für identisch mit der bei höheren Temp. beständigen Modifikation II, so daß also die gleiche tetragonale Krystallform in zwei getrennten Temperaturgebieten auftreten würde. Diese Annahme ist nach U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 444) als unwahrscheinlich anzusehen, wird aber von F. WALLERANT (*Bull. Soc. Min.* **39** [1916] 162) weiter aufrechterhalten.

Eine nur bei sehr hohen Drucken (oberhalb 9000 kg/cm²) und Temp. oberhalb etwa 169° auftretende Modifikation VI wird von P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1916] 605) gefunden; Näheres s. unter „Einfluß des Druckes“ S. 98. — Bei Drucken bis 12500 kg/cm² und Zimmertemp. wird keine weitere Modifikation beobachtet, P. W. BRIDGMAN (l. c. S. 613).

Auf eine intramolekulare Umlagerung deutet eine kleine anormale Änderung des spezif. Vol. bei etwa —50°, obwohl Röntgenpulverdiagramme bei —33° und —78° einander weitgehend ähneln, F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK (*Nature* **128** [1931] 410). — Der Verlauf der Wärmekapazitätskurve (s. „Spezifische Wärme“ S. 105) zeigt bei —60.4° ein dieser Umlagerung entsprechendes Maximum, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch. B* **16** [1932] 148, 149), s. dagegen R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 1222, 1236). — Absorptionsmessungen im Ultrarot ergeben für den Verlauf der Isochromaten (Kurven der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Temp. für einzelne Wellenlängen) bei 5.62 μ und weniger deutlich auch bei 6.95 μ eine auf die Umlagerung hinweisende Richtungsänderung, die bei absteigenden Temp. zwischen —50° und —60°

liegt. Bei ansteigenden Temp. tritt die Richtungsänderung dagegen bei etwa -16° auf, vermutlich infolge hysteret. Verzögerung, R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 419). — Das im Zusammenhang mit einer intramolekularen Umlagerung zu erwartende Auftreten von Piezoelektrizität im hochfrequenten Wechselfeld (GIEBE-SCHEIBE-Effekt) wird bei NH₄NO₃ bis herab zur Temp. der fl. Luft nicht beobachtet, A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* A **168** [1934] 360); vgl. hierzu auch NH₄Cl „Polymorphie“ S. 152.

Transition
Temperatures

Umwandlungstemperaturen. Bei einer Temperaturänderung, die das Beständigkeitsgebiet einer Modifikation überschreitet, erfolgt Umwandlung im allgemeinen in die im nächstfolgenden Temperaturgebiet stabile Modifikation nach:



Ferner wird unter Überspringen der Modifikation III die Umwandlung:



bei einer Temp. beobachtet, bei der beide Modifikationen metastabil sind; Näheres hierüber s. S. 97. — Zusammenstellung der Beobachtungen über die Lage der Umwandlungspunkte:

Umwandlungen					Meth.	Autor und Literatur
I \rightleftharpoons II	II \rightleftharpoons III	III \rightleftharpoons IV	IV \rightleftharpoons V	II \rightleftharpoons IV		
125.6 ⁰	82.8 ⁰	32.4 ⁰	—	—	optisch	W. SCHWARZ (<i>Preisschrift Univ. Göttingen</i> 1892, S. 35; <i>Z. Kryst.</i> 25 [1896] 613), auch bei B. GOSSNER (<i>Z. Kryst.</i> 38 [1904] 146)
125 ⁰	82 ⁰	32 ⁰	-16°	—	optisch	F. WALLERANT (<i>Bl. Soc. Min.</i> 28 [1905] 315; <i>C. r.</i> 142 [1906] 217)
125.2 ⁰	82.3 ⁰	32.5 ⁰	-16.6°	—	dilatometr., therm.	K. VOGT (<i>Phys. Z.</i> 12 [1911] 1129)
125.2 ⁰	84.2 ⁰	32.1 ⁰	—	—	dilatometr., therm.	R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (<i>J. chem. Soc.</i> 115 [1919] 1387)
126 ⁰	83 ⁰	32 ⁰	-18°	—	dilatometrisch	U. BEHN (<i>Pr. Roy. Soc. A</i> 80 [1908] 444)
—	—	32.3 ⁰	—	—	dilatometrisch	E. COHEN, J. KOOY (<i>Akad. Amsterdam Versl.</i> 32 [1923] 948; <i>Z. phys. Ch.</i> 109 [1924] 86)
—	—	32.1 ⁰	—	—	dilatometrisch	A. SIEVERTS, H. THEBERATH (<i>Z. anorg. Ch.</i> 144 [1925] 60)
—	—	32.27 ⁰	—	—	Löslichkeit	E. COHEN, H. L. BREDÉE (<i>Z. phys. Ch.</i> 117 [1925] 150)
—	—	—	—	50 ⁰	optisch	N. L. BOWEN (<i>J. phys. Chem.</i> 30 [1926] 721)

Als wahrscheinlichste Werte werden von S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2767) angesehen: **125.2⁰, 84.2⁰, 32.3⁰, -18°** . — Von diesen Werten stärker abweichende oder nur innerhalb von Temperaturintervallen eingegrenzte, meist ältere Bestst. nach den verschiedenen Methth. s. bei O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 106; s. auch *Ann. Phys.* [4] **21** [1906] 181), M. BELLATI, R. ROMANESE (*Atti Istit. Veneto* [6] **4** [1885/1886] 1409, 1417; *N. Cim.* [3] **21** [1887] 16, 22), W. SCHWARZ (l. c.), A. J. BOKS (*Dissert. Amsterdam* 1902), J. v. ZAWIDZKI (*Z. phys. Ch.* **47** [1904] 727), J. STRAUB, R. N. M. A. MALOTAUX (*Chem. Weekbl.* **31** [1934] 455), bei J. v. ZAWIDZKI (l. c.) auch eine Zusammenstellung der vorhergehenden Bestst. — Durch Extrapolation aus Messungen bei höheren Drucken (s. unter „Einfluß des Drucks“ S. 98) ermittelte Werte: 84.6⁰, 31.8⁰, G. TAMMANN (*Wied. Ann.* **68** [1899] 643); 125.5⁰, 82.7⁰, 32.0⁰, P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 609, 610), s. auch Angaben bei S. LUSSANA (*N. Cim.* [4] **1** [1895] 105); 50.5⁰, N. L. BOWEN (l. c. S. 724, 725).

Über den Einfluß des Drucks auf die Umwandlungstemp. sowie über die Umwandlungstemp. der nur unter hohem Druck stabilen Modifikation VI s. unter „Einfluß des Drucks“ S. 98, über den Einfluß von Zusätzen auf die Umwandlungstemp. s. unter „Geschwindigkeit, Verzögerung der Umwandlungen“ S. 97.

Geschwindigkeit, Verzögerung der Umwandlungen. Die meisten Umwandlungen des NH₄NO₃ zeigen beträchtliche Verzögerungserscheinungen, so daß die Modifikationen durch Unterkühlung oder Überhitzung über ihre Umwandlungspunkte hinaus mehr oder weniger weit in die Beständigkeitsgebiete der angrenzenden Modifikationen hinein in metastabilem Zustande erhalten werden können und sogar der direkte Übergang zwischen II und IV unter Überspringen von III möglich ist. — Die Verzögerung der Umwandlungen ist um so größer, je rascher die Temperaturänderung erfolgt, und je niedriger der Umwandlungspunkt liegt, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 108). — NH₄NO₃ gehört zu den Stoffen, bei denen der Übergang einer Modifikation in eine andere besonders schwierig bis zur Vollständigkeit fortschreitet, P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 605). — Im Hinblick auf die Verzögerungen, die bei der Unters. des Druckeinflusses auf die Umwandlungsgeschwindigkeit beobachtet werden, nimmt P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 63, 82) allgemein in der Nähe der Umwandlungspunkte Indifferenzgebiete an, innerhalb deren keine Keimbildg. der neuen Modifikation und also keine Umwandlung erfolgen kann. Vgl. dagegen unten unter „Umwandlung III \rightleftharpoons IV“ die Beobachtungen von E. COHEN, A. K. W. A. VAN LIESHOUT (*Z. phys. Ch. A* **173** [1935] 67) über die ausschlaggebende Bedeutung der therm. Vorbehandlung der Subst. — Eine Verunreinigung des NH₄NO₃ mit nicht Mischkrystalle bildenden Nitraten hat wenig Einfluß; eine solche mit Mischkrystalle bildenden Nitraten ändert dagegen Geschwindigkeit und Temp. der Umwandlungen, J. STRAUB, R. N. M. A. MALOTAUX (*Chem. Weekbl.* **31** [1934] 455). — Die Umwandlungstemp. des reinen NH₄NO₃ werden durch (NH₄)₂SO₄ erniedrigt, E. JÄNECKE, W. EISSNER, R. BRILL (*Z. anorg. Ch.* **160** [1927] 175). — Über den Einfluß des Druckes (bis 9000 kg/cm²) auf die Umwandlungsgeschwindigkeit s. P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 57, 69).

*Transition
Rates and
Inhibition*

Umwandlung IV \rightleftharpoons V. Die Modifikation V kann bis auf +18° überhitzt werden, ohne daß vollständiger Übergang in IV zu erfolgen scheint, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 448).

*IV \rightleftharpoons V
Transition*

Umwandlung III \rightleftharpoons IV. Während die reine Modifikation III bei Zimmertemp. rasch teilweise in IV übergeht, wird ein Gemisch der beiden Modifikationen bei 18° in mehreren Tagen in Berührung mit der gesätt. wss. Lsg., mit Toluol oder Xylol nicht vollständig in IV übergeführt, E. COHEN, W. D. HELDERMAN (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 563, 565; *Z. phys. Ch.* **113** [1924] 149, 151). — Die Temp. der Umwandlung von III in IV bei Berührung mit der gesätt. Lsg. wird nach W. MÜLLER (*Z. phys. Ch.* **31** [1899] 354) durch Zusatz von KNO₃ beträchtlich erniedrigt. — Nach F. WALLERANT (*Bull. Soc. Min.* **28** [1905] 317) werden die Krystalle von III durch Ggw. von KNO₃ sogar bei Zimmertemp. stabil. — Durch Beimengung von Kohle (Ammonpulver) wird die Umwandlung III \rightleftharpoons IV ebenfalls verzögert, A. SIEVERTS, H. THEBERATH (*Z. anorg. Ch.* **144** [1925] 61). — In Berührung mit der wss. Lsg. wird der Umwandlungspunkt bei 32° durch einen Überschuß von HNO₃ oder NH₃ nicht nachweisbar verschoben, N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 179). — Die Geschwindigkeit der Umwandlung III \rightleftharpoons IV ist nach den dilatometr. Messungen von R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 1399, 1402) zwischen 31.8° und 32.2° unmeßbar klein. Die Kurve für die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit v (umgewandelte Menge in % je Std.) von der Temp. t liegt symmetrisch zu beiden Seiten der Umwandlungstemp. t₀. Sie wird wiedergegeben durch die empir. Gleichung (k ist eine Konstante):

*III \rightleftharpoons IV
Transition*

$$\pm (t - t_0) = k \log (\sqrt{v} + 1)$$

Nach A. SIEVERTS, H. THEBERATH (l. c.) hat die Umwandlungsgeschwindigkeit bei 32.1° den Wert Null, ist bei 32.0° und 33.0° eben meßbar, bei 31.1° und 34.5° schon recht erheblich (>4% je Min.). Die Geschwindigkeitskurven (umgesetzte Menge/Zeit) bei 34.0° und 28.0° zeigen einen S-förmigen Verlauf wie bei autokatalyt. Rkk. und gehorchen annähernd der Gleichung:

$$dx/dt = K(a - x)(x - b)$$

wo a die Anfangskonz., x die umgewandelte Menge in % der Gesamtmenge, K und b Konstanten sind; s. auch G. TAMMANN (*Z. anorg. Ch.* **214** [1933] 410). — Entgegen den vorherigen Angaben wird nach E. COHEN, A. K. W. A. VAN LIESHOUT (*Z. phys. Ch. A* **173** [1935] 70) der Umwandlungspunkt bei 32.3° ohne Verzögerung auf wenige Zentigrade scharf bestimmbar, wenn die vollständig trockene Subst. durch häufiges Erwärmen über und Abkühlen unter diese Temp. vorbehandelt worden ist.

Umwandlung II \rightleftharpoons III. Bei dieser Umwandlung treten besonders starke Unterkühlungen auf. Nach R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 1392) wird häufig eine Abkühlung bis

*II \rightleftharpoons III
Transition*

auf 32° beobachtet, ohne daß eine Umwandlung erfolgt. Selbst beim Impfen mit Partikeln von III (auf 60° erhitztes Salz) und Kratzen mit einem spitzen Glasstab finden noch kleine Unterkühlungen (etwa 2°) statt. — Nach U. BEHN (l. c. S. 449) liegt die Unterkühlungsgrenze für die Umwandlung II → III bei 45°. — F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK (*Nature* **128** [1931] 411) beobachten den Übergang II → III in Ggw. einer kleinen Menge Lösungsm. bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 0,5°/Min. bei 76°. — Bei Ggw. einer geringen Menge von CsNO₃ oder TiNO₃ bleibt II beim Abkühlen bis auf Zimmertemp. und tiefer stabil, F. WALLERANT (*Bl. Soc. Min.* **28** [1905] 316, 322; *C. r.* **142** [1906] 218), s. auch GROTH, *Bd. 2*, S. 69.

$I \rightleftharpoons II$
Transition

Umwandlung I ⇒ II. Modifikation I kann bis zu 18° unterkühlt werden, ohne daß Umwandlung in II erfolgt, N. L. BOWEN (*J. phys. Chem.* **30** [1926] 722).

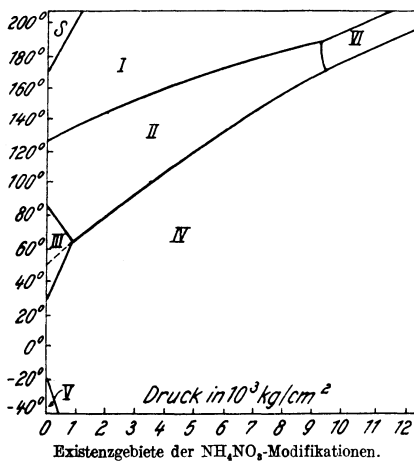
$II \rightleftharpoons IV$
Transition

Umwandlung II ⇒ IV (Überspringen einer Modifikation). Wird beim Abkühlen der Modifikation II die starke Volumenausdehnung beim Übergang in III durch Einschluß unter Druck verhindert, so tritt die Modifikation IV auf. Auch die durch Zusatz von etwas CsNO₃ bei Zimmertemp. stabil gemachte Modifikation II geht bereits bei geringem Druck in IV über; bei Nachlassen des Druckes erfolgt sofortige Rückbildg. von II, F. WALLERANT (*Bl. Soc. Min.* **28** [1905] 319, 322; *C. r.* **140** [1905] 265, **142** [1906] 217, 218). — Aus den Unterss. über den Einfluß des Druckes auf die Umwandlung II ⇒ IV (Näheres s. unten unter „Einfluß des Druckes“) schließt U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 449), daß bei der von ihm beobachteten Grenze der Unterkühlung von II bei 45° der Übergang in IV stattfindet, obwohl er dabei allerdings immer nur III feststellen kann. — Nach N. L. BOWEN (*J. phys. Chem.* **30** [1926] 721) tritt unter gewissen Bedingungen auch bei gewöhnl. Druck die Umwandlung II ⇒ IV unter Ausfall von III unabhängig neben der normalen Umwandlungsfolge II ⇒ III ⇒ IV auf; Umwandlungstemp. 50°. Obwohl bei dieser Temp. II und IV metastabil in bezug auf III sind (s. die gestrichelte Kurve in Fig. 12), wird der Umwandlungspunkt in beiden Richtungen nicht wesentlich überschritten. — Welcher von beiden Übergängen stattfindet, hängt von der Vorbehandlung des Salzes ab. Die Bedingungen sind jedoch nicht völlig geklärt und werden von N. L. BOWEN (l. c.) und S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2775) verschieden und teilweise widersprechend angegeben. — Über den durch Extrapolation auf Atmosphärendruck aus der Unters. der Umwandlung II ⇒ IV bei höheren Drucken abgeleiteten Wert des Umwandlungspunktes s. unten unter „Einfluß des Druckes“.

Effect of
Pressure

Einfluß des Druckes. Die Änderung der Umwandlungstemp. und des Schmp. in Abhängigkeit vom Druck in 10³ kg/cm² nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 605; s. auch *Pr. nat. Acad. Washington* **1** [1915] 513; *Pr. phys. Soc. London* **41** [1928/1929] 352) wird schematisch durch Fig. 12 dargestellt. Die römischen Zahlen bezeichnen die Existenzgebiete der Modifikationen, S das Existenzgebiet der Schmelze. Außer den bei gewöhnl. Druck beständigen Modifikationen I bis V tritt bei Drucken oberhalb 9000 kg/cm² und Temp. oberhalb 169,2° eine weitere Modifikation VI auf. Die bei gewöhnl. Druck metastabile Umwandlung II ⇒ IV wird bei höheren Drucken stabil. — Die gestrichelte Verlängerung der Kurve für die Umwandlung II ⇒ IV bei gewöhnl. Druck ist durch Extrapolation von N. L. BOWEN (*J. phys. Chem.* **30** [1926] 724) ermittelt. — Die Kurve für die Umwandlung IV ⇒ V ist unter Auswertung der Unters. von U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 444) gezeichnet. — Übersicht über die Gleichgewichtsdrucke in kg/cm² und die Gleichgewichtstemp. für die Umwandlungen und Tripelpunkte nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 605):

Fig. 12.



die Gleichgewichtstemp. für die Umwandlungen und Tripelpunkte nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 605):

Um- wandlung	Druck									
	I	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000
I ⇌ II	125.5 ⁰	134.7 ⁰	143.0 ⁰	150.7 ⁰	157.8 ⁰	164.5 ⁰	170.8 ⁰	176.7 ⁰	182.0 ⁰	186.6 ⁰
II ⇌ IV	50.5 ^{0*}	65.3 ⁰	79.6 ⁰	93.4 ⁰	106.8 ⁰	119.7 ⁰	132.2 ⁰	144.3 ⁰	156.0 ⁰	167.4 ⁰

Um- wandlung	Druck					Um- wandlung	Druck			
	I	200	400	600	800		9000	10000	11000	12000
II ⇌ III	82.7 ⁰	79.2 ⁰	75.1 ⁰	70.4 ⁰	65.0 ⁰	I ⇌ VI	186.6 ⁰	194.1 ⁰	201.6 ⁰	—
III ⇌ IV	32.0 ⁰	38.5 ⁰	45.4 ⁰	52.9 ⁰	60.8 ⁰	IV ⇌ VI	167.9 ⁰	176.1 ⁰	184.3 ⁰	192.5 ⁰

Umwandlung	Druck . .	9154	9034	Umwandlung	Druck . .	I	1000
II ⇌ VI	Temp. . .	170.0 ⁰	185.0 ⁰	S ⇌ I	Temp. . .	168 ⁰	202 ⁰

Tripelpunkt . .	II—III—IV	I—II—VI	II—IV—VI
Druck	860	9020	9160
Temp.	63.3 ⁰	186.7 ⁰	169.2 ⁰

*) Die Umwandlungstemp. 50.5⁰ für die Umwandlung II ⇌ IV bei gewöhnl. Druck ist durch Extrapolation von N. L. BOWEN (l. c.) ermittelt. — Die Unters. der Umwandlungen II ⇌ III, III ⇌ IV, II ⇌ IV bei Drucken bis etwa 2800 kg/cm² und Temp. bis 90⁰ von G. TAMMANN (*Wied. Ann.* 68 [1899] 640) ergibt mit den vorstehenden ziemlich gut übereinstimmende Werte; die Best. des Tripelpunktes II—III—IV: 930 kg/cm², 64.16⁰ weicht allerdings etwas stärker ab. — Weitere Unters. der Umwandlungen I ⇌ II, II ⇌ III, III ⇌ IV bei Drucken bis 250 Atm. s. bei S. LUSSANA (*N. Cim.* [4] 1 [1895] 105), bei Druckunterschieden bis über etwa 600 kg/cm² s. bei E. JÄNECKE (*Z. phys. Ch.* 90 [1915] 286). — Über Verss. zur dynam. Unters. der Umwandlungen unter Druck mit Hilfe der Ausflußgeschwindigkeit des Salzes aus einer engen Öffnung bei Drucken bis über 700 kg/cm² s. G. TAMMANN (*Ann. Phys.* [4] 7 [1902] 222).

Volumenänderung. Die Umwandlung IV → III und II → I findet unter Ausdehnung, die Umwandlung III → II unter Kontraktion statt, M. BELLATI, R. ROMANESE (*Atti Istit. Veneto* [6] 4 [1885/1886] 1412, 1414; *N. Cim.* [3] 21 [1887] 18, 19), die Umwandlung V → IV ebenfalls unter Kontraktion, F. WALLERANT (*Bl. Soc. Min.* 28 [1905] 321). — Volumenänderung ΔV in 10⁻² cm³/g bei gewöhnl. Druck:

Volume
Change

II → I	III → II	IV → III	V → IV	Literatur
—	-0.854	1.964	—	5)
1.465	—	—	—	4)
1.32	-0.81	2.20	{zwischen -1.51}	3)
1.351	-0.758	2.026	{und -1.80}	
—	—	2.215	—	2)
—	—	—	—	1)

1) E. COHEN, J. KOOY (*Akad. Amsterdam Versl.* 32 [1923] 955; *Z. phys. Ch.* 109 [1924] 94), Präzisionsmessung nach verschiedenen Methth. — 2) P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* 51 [1915/1916] 614), extrapoliert von einem Druck von 77 kg/cm²; diese Werte sind nach E. COHEN, J. KOOY (l. c. S. 945, 956, 958; l. c. S. 84, 94, 96) zu niedrig infolge der bei diesen Umwandlungen auftretenden Verzögerungen. — 3) Aus den Angaben in Prozenten von U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* 80 [1908] 448) unter Benutzung des Dichtewertes 1.725 umgerechnet von P. W. BRIDGMAN (l. c.). — 4) Unter Benutzung des unsicheren Wertes für die Umwandlungswärme II → I von M. BELLATI, R. ROMANESE (l. c. S. 1417; l. c. S. 22) berechnet von S. LUSSANA (*N. Cim.* [4] 1 [1895] 107, 108). — 5) Aus den Angaben in Prozenten von M. BELLATI, R. ROMANESE (l. c.) unter Benutzung des Dichtewertes 1.675 umgerechnet von P. W. BRIDGMAN (l. c.). — Die Werte von M. BELLATI, R. ROMANESE (l. c.) sind nach E. COHEN, J. KOOY (l. c. S. 946; l. c. S. 85) unsicher. — Weitere Bestst. für die Umwandlung II → I und III → II s. bei M. BELLATI, L. FINAZZI (*Atti Istit. Veneto* 69 II [1909/1910] 1164).

Isobare Volumenänderung ΔV in 10^{-2} cm³/g bei höheren Drucken in kg/cm²:

Umwandlung	Druck	ΔV	Umwandlung	Druck	ΔV
II \rightarrow I	1000 bis 9000	1.171 bis 0.476	VI \rightarrow I	9000 bis 11 000	0.858 bis 0.740
III \rightarrow II	200 bis 800	-0.797 bis -0.913	VI \rightarrow II	9034 und 9154	0.373 und 0.312
IV \rightarrow III	200 bis 800	2.051 bis 2.128	IV \rightarrow VI	9000 bis 12 000	0.959 bis 0.950
IV \rightarrow II	1000 bis 9000	1.210 bis 1.265	I \rightarrow S	1000	0.051

P. W. BRIDGMAN (l. c. S. 609). — Die Werte sind nach E. COHEN, J. KOOY (l. c. S. 956; l. c. S. 94, 95) unsicher, da sich nur ein Teil der Salzmasse an den Umwandlungen beteiligt hat.

Mikrobilder, die die Volumenänderungen bei den Umwandlungen erkennen lassen, s. bei W. FLÖRKE (*Z. phys. ch. Unterr.* **40** [1927] 73, 74). — Über Kornveränderungen bei der Umwandlung I — II — III s. G. TAMMANN, W. BOEHME (*Z. anorg. Ch.* **223** [1935] 367).

Umwandlungswärme in cal/g NH₄NO₃, Werte teilweise umgerechnet:

Heat of
Transition

III \rightarrow IV	II \rightarrow III	I \rightarrow II	Meth.	Literatur
5.02	5.33	11.86	Calorimeter	5)
4.66	3.98	12.95	aus der Druck-Temperaturkurve und der Volumenänderung	4)
5	—	—	} aus den Lösungswärmen in der Nähe bzw. beim Umwandlungspunkt	3)
4.99	—	—		2)
—	3.87	12.24	Strahlungs calorimeter	1)

1) L. E. STEINER, J. JOHNSTON (*J. phys. Chem.* **32** [1928] 937). — 2) E. COHEN, W. D. HELDERMAN (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 569; *Z. phys. Ch.* **113** [1924] 155), Präzisionsmessung unter Benutzung von Präparaten, die aus den völlig reinen Modifikationen III und IV bestehen. — 3) P. MONDAIN MONVAL (*C. r.* **177** [1923] 175; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 114), durch Extrapolation ermittelter Näherungswert. — 4) P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 609, 614). — 5) M. BELLATI, R. ROMANESE (*Atti Istit. Veneto* [6] **4** [1885/1886] 1417; *N. Cim.* [3] **21** [1887] 22). — Die Bestst. unter 3), 4) und 5) sind nach E. COHEN, W. D. HELDERMAN (l. c. S. 559; l. c. S. 145) unsicher, da infolge Verzögerung der Umwandlung Gemische zweier Modifikationen vorliegen; die Übereinstimmung von 5) mit 2) ist zufällig.

Umwandlungswärme für die Umwandlung IV \rightarrow V, berechnet aus der Wärmeabsorption des Salzes zwischen -20° und 15° : 1.62 cal/g, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 451, 454). — Umwandlungswärmen für die verschiedenen Übergänge bei höheren Drucken, berechnet aus dem Verlauf der Druck-Temperaturkurven und den Volumenänderungen bei der Umwandlung s. bei P. W. BRIDGMAN (l. c.).

Die Umwandlungswärme für die aus der Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme ermittelte intramolekulare Umlagerung bei -60.4° (s. S. 95) beträgt 530 cal/Grammion NH₄, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch. B* **16** [1932] 149).

Crystal Form.
Modification
IV

Krystallform. Modifikation IV, gewöhnl. Modifikation, beständig bei Zimmertemp., Existenzbereich 32° bis -16° oder -18° . — Krystallsystem rhombisch-bipyramidal, GROTH, *Bd. 2*, S. 76. Von F. WALLERANT (*Bl. Soc. Min.* **28** [1905] 318) als pseudotetragonal, von O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 107) als pseudotrigonal bezeichnet. WEISSENBURG- und Drehkrystallaufnahmen von S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2780) ergeben ebenfalls rhomb. Symmetrie. — Krystallisiert aus wss. Lsg. bei gewöhnl. Temp. in langen, dünnen, pseudotetragonalen Prismen mit unvollkommenen Endflächen, zuweilen auch tafelig; erscheint auch in Zwillingformen, vgl. GROTH, *Bd. 2*, S. 66, 77. — Über dendrit. Wachstum s. A. PAPAPETROU (*Z. Kryst. A* **92** [1935] 106). — Krystallograph. Beschreibung und Messungen s. bei A. FRANKENHEIM (*Pogg. Ann.* **93** [1854] 18), C. MARIIGNAC (*Ann. Mines* [5] **12** [1857] 22), V. v. LANG (*Ber. Wien. Akad.* **31** [1858] 101), O. LEHMANN (l. c. S. 108), F. WALLERANT (l. c.), B. GOSSNER laut GROTH (l. c.). — Die im folgenden für das Achsenverhältnis angegebenen Werte sind unvereinbar miteinander:

a : b : c = 0.5834 : 1 : 0.736, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **4** [1889] 597), oder unter Verdoppelung des ersten Parameters

a : b : c = 1.1668 : 1 : 0.736, F. WALLERANT (l. c.), s. auch U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 444),

a:b:c = 0.9092:1:1.0553, B. GOSSNER laut GROTH, *Bd.* 2, S. 76, in Übereinstimmung mit dem röntgenographisch ermittelten Wert von S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2768, 2780). — S. auch Angaben bei V. v. LANG (l. c.). — Spaltbarkeit nach der Fläche (010) deutlich, GROTH, *Bd.* 2, S. 77.

Modifikation I, beständig zwischen dem Schmp. 169.6° und etwa 125°, Krystallsystem regulär. — Beim Erstarren der Schmelze beobachtet F. WALLERANT (*C. r.* **140** [1905] 264) Würfel, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 106, 107) Krystallskelette, die mit großer Wahrscheinlichkeit auf Ikositetraeder schließen lassen.

Modification I

Modifikation II, beständig zwischen etwa 125° und etwa 84°. — Krystallsystem: nach den Beobachtungen rhomboedr. Formen von O. LEHMANN (l. c.) als trigonal anzusehen, von E. COHEN, J. KOOY (*Z. phys. Ch.* **109** [1924] 82) als hexagonal rhomboedrisch bezeichnet, nach G. WYROUBOFF laut F. WALLERANT (*Bl. Soc. Min.* **28** [1905] 316; *C. r.* **140** [1905] 264, **142** [1906] 217) dagegen tetragonal. Auch S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2773) nehmen auf Grund der röntgenograph. Unters. (Pulveraufnahmen und Intensitätsmessungen) Zugehörigkeit zum tetragonalen System an. — Wird bei langsamer Abkühlung der wss. Lsg. von etwa 100° in Krystallskeletten erhalten, die tetragonale Symmetrie ohne Anzeichen von Hemi- oder Tetartoedrie erkennen lassen, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 455). — Bei Ggw. von Roseokobaltnitrat [Co(NH₃)₅(H₂O)](NO₃)₃ in der Lsg. ändert sich der Habitus der Krystallskelette, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **12** [1887] 389).

Modification II

Modifikation III, beständig zwischen etwa 84° und etwa 32°. — Wird aus einer gesätt. Lsg. von NH₄NO₃ in absol. Alkohol bei langsamer Abkühlung von 50° auf 35° in langen Nadeln mit gut entwickelten Seitenflächen erhalten, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2776), s. auch O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 107). — Krystallsystem von O. LEHMANN (l. c.) als rhombisch, von F. WALLERANT (l. c. S. 317; *C. r.* **142** [1906] 217) als monoklin pseudotetragonal angegeben. — Die röntgenograph. Unters. (WEISSENBERG- und Drehkrystallaufnahmen) ergibt rhomb. Symmetrie, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c.), ebenso die mikroskop. Unters., H. E. PHIPPS, J. H. REEDY (*J. phys. Chem.* **40** [1936] 89; *C.* **1936** I 3646).

Modification III

Modifikation V, beständig unterhalb -16° oder -18°. — Krystallsystem von F. WALLERANT (l. c. S. 320; l. c. S. 218) als tetragonal angegeben. — Wird bei langsamer Abkühlung der verd. alkohol. Lsg. bis auf etwa -30° in meistens nur nach zwei Richtungen entwickelten Krystallskeletten erhalten, die tetragonale Symmetrie ohne Anzeichen von Hemi- oder Tetartoedrie erkennen lassen, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 455). — Aus der röntgenograph. Unters. (Pulveraufnahmen) schließen S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (*Z. Kryst.* **A 85** [1933] 155) auf ein hexagonales Gitter, während nach S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2785, 2786) das Gitter möglicherweise nur pseudohexagonal ist.

Modification V

Die verschiedenen Modifikationen durch Farbstoffe selektiv anzufärben, gelingt nicht. Die benutzten Farbstofflsgg. (Krystallviolett, Nilblau, Kongorot, Wasserblau, Ponceau) werden durch NH₄NO₃ zersetzt, U. BEHN (l. c. S. 456).

Krystallstruktur. Kantenlängen a, b, c des Elementarkörpers, Anzahl der darin enthaltenen Molekeln Z und Raumgruppe R der verschiedenen Modifikationen bei Temp. innerhalb ihrer Beständigkeitsbereiche:

Crystal Structure

Modifikation	Temp.	Kantenlänge	Z	R
I (kubisch)	155°	a = 4.40 Å	1	—
II (tetragonal) . . .	100° ± 10°	a = b = 5.75 Å, c = 5.00 Å	2	—
III (rhombisch) . . .	35°	a = 7.06 Å, b = 7.66 Å, c = 5.80 Å	4	V _h ¹⁶
IV (rhombisch) . . .	etwa 29°	a = 5.75 Å, b = 5.45 Å, c = 4.96 Å	2	V _h ¹³
V (hexagonal) . . .	-78°	a = 5.75 Å, c = 15.9 Å	6	—

S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2766), s. auch S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (*Z. Kryst.* **A 85** [1933] 143), ferner einige Angaben bei F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK (*Nature* **128** [1931] 410). — Für die rhomb. Modifikation IV gibt C. D. WEST (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2256) übereinstimmend mit W. H. BRAGG (*Trans. Faraday Soc.* **20** [1924] 60) bei veränderter Aufstellung des Krystalls die Werte: a = 4.928 Å, b = 5.434 Å, c = 5.732 Å, Z = 2, R = V_h¹³. Die starke Doppelbrechung der Modifikation IV ist wahrscheinlich

durch Anordnung der Nitratgruppen in parallelen Ebenen zu deuten. — Die Struktur der kub. Modifikation I wird von S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2772, 2773) unter der Annahme molekularer Rotationen der Nitratgruppen in wenigstens drei aufeinander senkrechten Richtungen gedeutet. — Die daraus gefolgerte Übereinstimmung der Molrefraktionen der Modifikation I und der Schmelze wird von S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (l. c. S. 148) experimentell bestätigt; vgl. hierzu „Lichtbrechung“ S. 105. — Gegenüber der von S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2785, 2786) erörterten Möglichkeit, daß die Modifikation V vielleicht nur pseudo-hexagonal ist, ergeben Pulveraufnahmen von S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (l. c. S. 155) ein augenscheinlich hexagonales Gitter mit 6 Molekeln NH₄NO₃ im Elementarkörper. — Pulveraufnahmen bei -33° und -78° sind bei Berücksichtigung der Linienverschiebung infolge der therm. Ausdehnung innerhalb der Beobachtungsfehler identisch trotz der im Verlauf der Wärmekapazitätskurve sich zeigenden intramolekularen Umlagerung bei etwa -60° (s. S. 105), S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2784, 2786), s. auch F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK (l. c.). — Pulverdiagramme der 5 Modifikationen des NH₄NO₃ bei -150° , -80° , $+20^{\circ}$, 62° , 100° bis 110° , 140° bis 150° im Vergleich mit denen von HNO₃·H₂O bei -150° und -80° s. bei E. ZINTL, W. HAUCKE (*Z. phys. Ch.* A **174** [1935] 313).

Physical Properties
Molecular Weight

Physikalische Eigenschaften.

Molgewicht. Dampfdichte des Salzes bei 280° und einem Druck von 80 mm Hg im Mittel: 20.66; das Salz dissoziiert unter diesen Umständen vollständig in NH₃ und HNO₃; gleichzeitig zerfällt ein Teil in N₂O und H₂O, P. CH. RAY, S. CH. JÂNÁ (*J. chem. Soc.* **103** [1913] 1565, 1567). — Messungen des Dampfdrucks von Lsgg. des Salzes in fl. NH₃ ergeben für das Molgew. Werte zwischen 81.8 und 83.4 (theoretisch 80.05), A. I. SCHATTENSTEIN, A. M. MONOSSOHN (*Z. phys. Ch.* A **165** [1933] 151). — Über Berechnung des Molgew. aus der Lage des Eutektikums NH₄NO₃-Eis s. E. KORDES (*Z. anorg. Ch.* **173** [1928] 1, 7).

Crystal Form.
Crystal Structure
Isomorphism

Krystallform. Krystallstruktur. S. hierzu „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 100, 101.
Isomorphie. Zur Frage der Isomorphie von NH₄NO₃ mit den Nitraten der Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs und des Tl^I s. die zusammenfassende Darstellung bei GROTH, Bd. 2. S. 66 bis 71, ferner R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 966); vgl. auch die Angaben über Mischkrystallbildg. bei den Systemen von NH₄NO₃ mit den genannten Nitraten.

Crystallization and Dissolution Rates

Krystallisations- und Auflösungsgeschwindigkeit. Die Krystallisation von NH₄NO₃ aus seiner Lsg. verläuft nach einer Geschwindigkeitsgleichung erster Ordnung. Bei verschiedenen Lösungsm. (Messungen an Lsgg. in Wasser, Methylalkohol, Gemischen von diesem mit Glycerin oder Milchsäure bei 0°) ist die Krystallisationsgeschwindigkeit K stark abhängig von der inneren Reibung η der gesätt. Lsg. nach: $K = \text{const.}/\eta^{0.59}$; s. auch über die Auflösungsgeschwindigkeit von NH₄NO₃ in Wasser und in alkohol. Glycerin, J. D. JENKINS (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 903, 916, 917, 920). NH₄NO₃ zeigt das SCHAUMSche Phänomen, d. h. Rotation eines allseitig mit Paraffin überzogenen, an zwei gegenüberliegenden Stellen davon freien Krystals auf einer mit verd. H₂SO₄ über-schichteten Hg-Oberfläche infolge Bildg. von Auflösungsströmen, H. REIBSTEIN (*Koll. Z.* **59** [1932] 337).

Density

Dichte. Ältere Messungen s. bei H. KOPP (*Lieb. Ann.* **36** [1840] 27), C. J. B. KARSTEN (*Abh. Berl. Akad.* **1840** 95), L. PLAYFAIR, J. P. JOULE (*Mem. Pr. chem. Soc.* **2** [1843/1845] 436), H. SCHIFF (*Lieb. Ann.* **112** [1859] 88, 91), H. SCHRÖDER (*Pogg. Ann.* **106** [1859] 253), H. BUIGNET (*J. Pharm. Chim.* [3] **40** [1861] 161, 337; *Jber.* **1861** 15).

Modification IV

Modifikation IV, beständig bei Zimmertemp. Genaue Messungen sind durch Hygroskopizität des Salzes erschwert.

D = 1.730, Krystalle, nicht völlig trocken, Schwebemeth., B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38** [1904] 144).
D¹⁵ = 1.725, einschlußfreie Krystalle, Schwebemeth., J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **4** [1889] 597, 598).

D²⁰ = 1.725, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 448).

D²³ = 1.697, grobes Pulver, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 280).

D^{25.9} = 1.707, Krystalle, M. BELLATI, L. FINAZZI (*Atti Ist. Veneto* **69** II [1909/1910] 1165).

Für die reine Modifikation IV bei der Temp. der Umwandlung III \rightleftharpoons IV bei 32.3° gemessen:
D₄^{32.3} = 1.714, E. COHEN, W. D. HELDERMAN (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 564; *Z. phys. Ch.* **118** [1924] 151).

Aus der Best. des spezif. Vol. der Modifikation IV bei 32.3°: $v_{32.3} = 0.5826$ umgerechnet: $D_4^{32.3} = 1.716$, E. COHEN, J. KOOY (*Akad. Amsterdam Versl.* **32** [1923] 953; *Z. phys. Ch.* **109** [1924] 92).

Aus röntgenograph. Daten berechnet:

$D = 1.720$, C. D. WEST (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2256).
 $D = 1.70$ } S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] (direkt bestimmt 1.72) } 2781).

Weitere Modifikationen. Dichten gemessen bei Temp. innerhalb der Beständigkeitsbereiche:

Other
Modifica-
tions

Modifikation	I	II	III	V
Temp.	$130^\circ \pm 5^\circ$	$93^\circ \pm 5^\circ$	$40^\circ \pm 1^\circ$	$-25^\circ \pm 5^\circ$
D	1.594	1.666	1.661	1.710 ± 0.005

S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (*Z. Kryst.* **A 85** [1933] 147). — Für die reine Modifikation III bei der Temp. der Umwandlung $III \rightleftharpoons IV$ bei 32.3° gemessen:

$D_4^{32.3} = 1.652$, E. COHEN, W. D. HELDERMAN (l. c.; l. c. S. 150).

Aus der Best. des spezif. Vol. der Modifikation III bei 32.3°: $v_{32.3} = 0.6046$ umgerechnet:

$D_4^{32.3} = 1.654$, E. COHEN, J. KOOY (l. c.).

Aus röntgenograph. Daten berechnet bzw. direkt bestimmt:

Modifikation	I	II	III	V
D (berechnet)	1.55	1.60	1.68	1.76
D (direkt bestimmt)	1.57	1.64	1.66	1.74

S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2770, 2773, 2776, 2785).

Eine graph. Darstellung des spezif. Vol. der fünf Modifikationen nach den Dichtemessungen anderer Autoren s. bei S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (l. c. S. 2768). — Eine kleine, anomale Änderung des spezif. Vol. tritt bei -50° auf, F. C. KRACEK, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK (*Nature* **128** [1931] 410).

Geschmolzenes Salz. $D = 1.36$ bei 200° , L. POINCARÉ (*C. r.* **108** [1889] 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 314), $D = 1.40$ bei 166° bis 167° (Schmp.), H. SCHIFF, U. MONSACCHI (l. c.), $D = 1.402$ bei 175° , G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5** [1885] 364), $D = 1.42 \pm 0.01$ bei $175^\circ \pm 5^\circ$, S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (l. c.). — Durch Extrapolation aus Dichtemessungen der wss. Lsg. für die Dichte des wasserfreien Salzes zwischen 160° und 280° ermittelte Werte s. bei F. M. A. HOEG (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 115).

Molten Salt

Über **Dampfdichte** s. unter „Molgewicht“ S. 102.

Volumenkontraktion. Unter Zugrundelegung der Dichte von NH_4NO_3 zu 1.707 bei gewöhnl. Temp. beträgt das Vol. der Verb. 0.48 des additiven Vol. der Elemente, I. I. SASLAWSKY (*Z. anorg. Ch.* **146** [1925] 316, 319).

Vapor
Density
Volume
Contraction

Thermische Ausdehnung. Wahrer kub. Ausdehnungskoeff. γ bei der Temp. t:

Thermal
Expansion

t	-60°	-20°	0°	18°	60°	100°
$\gamma \cdot 10^6$	677	852	920	978	982	1069

s. auch die graph. Darstellung der therm. Ausdehnung, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 448, 449). — Ältere Angaben s. bei M. BELLATI, R. ROMANESE (*Atti Istit. Veneto* [6] **4** [1885/1886] 1412), M. BELLATI, L. FINAZZI (*Atti Istit. Veneto* **69** II [1909/1910] 1164). — Eine Diskussion der Messungen s. bei P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 617), eine graph. Darstellung der neu durchgerechneten früheren Messungen s. bei S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2768).

Elastizität. Plastizität. Die bei Zimmertemp. aus der wss. Lsg. ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle von NH_4NO_3 (Modifikation IV) lassen sich biegen und verdrehen. Ihre Elastizität ist gering; bei rascher Formänderung erweisen sie sich als spröde. S. auch Angaben über das Verh. der Krystalle im Durchbiegevers., W. N. BOND (*Phil. Mag.* [6] **41** [1921] 1, 19). — Die Krystalle der Modifikationen IV und III sind plastisch, S. B. HENDRICKS, E. POSNJAK, F. C. KRACEK (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2780). — Krystalltheoret. Betrachtungen im Anschluß an das plast. Verh. der Krystalle s. bei F. WALLERANT (*C. r.* **141** [1905] 768).

Elasticity.
Plasticity

Kompressibilität. Angaben der Kompression bei gewöhnl. Temp. und Drucken bis 10 Kilobar s. bei L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (*J. Washington Acad.* **21** [1931] 387). — Vergleichende Angaben

Compressibi-
lity

der Kompressibilität für die verschiedenen Modifikationen s. bei P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 616).

*Surface
Tension*

Oberflächenspannung γ des geschmolzenen NH₄NO₃ in dyn/cm bei der Temp. t, gemessen nach der Meth. des Maximaldrucks in Blasen:

t	168.5 ⁰	179.0 ⁰	187.0 ⁰	100.0 ⁰
γ	99.5	98.8	98.4	103.8 (extrapoliert)

P. REHBINDER (*Z. phys. Ch.* **121** [1926] 111).

*Flow Under
Pressure*

Fließdruck. 11 kg/mm² bei 15⁰ bis 20⁰; Durchmesser der Ausflußöffnung 2.86 mm, Durchmesser des Druckgefäßes 8.66 mm, N. KURNAKOW, S. ŽEMČUŽNIJ [SHEMŤSCHUSHNY] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **45** [1913] 1033; *Jb. Rad.* **11** [1914] 28). — Weitere Angaben s. bei J. DEWAR (*Pr. chem. Soc.* **10** [1894] 137).

Viscosity

Innere Reibung. Relative, auf Wasser von 15⁰ bezogene Viscosität des geschmolzenen Salzes $\eta_{\text{NH}_4\text{NO}_3}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei der Temp. t:

t	162 ⁰	185 ⁰
$\eta_{\text{NH}_4\text{NO}_3}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	2.477	1.980

G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5** [1885] 364). — Aus diesen Messungen ergibt sich durch Extrapolation auf 262⁰ der Wert 0.9, A. I. RABINOVICH (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 955). — Vers. zur Messung der Fluidität (reziproke innere Reibung) von erhitztem NH₄NO₃ nach der Meth. des Ausfließens aus einer engen Öffnung bei hohem Druck führen zur Zers., gelegentlich zur Explosion des Salzes, A. BENRATH, W. STANDOP (*Z. anorg. Ch.* **136** [1924] 378).

Diffusion

Diffusion. Bei der Diffusion des im evakuierten Rohr bei etwa 260⁰ verdampften Salzes durch ein Diaphragma wird zunächst alkal., später saure Rk. nachweisbar. Von den durch Dissoz. des NH₄NO₃ gebildeten Prodd. eilt NH₃ dem HNO₃ in der Diffusion voraus, P. CH. RÂŸ, S. CH. JÂNÂ (*J. chem. Soc.* **103** [1913] 1567).

Boiling Point

Siedepunkt. 210⁰ bei einem Druck von 11 mm Hg; das Salz destilliert unzersetzt, R. REIK (*Monatsh.* **23** [1903] 1055); Sdp. bei gewönl. Druck (extrapoliert): 230⁰, F. M. A. HOEG (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 115). — Qualitative Angaben über Verdampfung s. unter „Sublimation“ S. 108.

*Melting
Point*

Schmelzpunkt. Infolge eines geringen Wassergehalts des Salzes zu niedrige Messungen (zwischen 152⁰ und 161⁰), s. bei M. BERTHELOT (*C. r.* **82** [1876] 932; *Ann. Chim. Phys.* [5] **10** [1877] 362), E. MAUMENÉ (*C. r.* **97** [1883] 1216), V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **43** [1883] 374), G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5** [1885] 358), O. LEHMANN (*Ann. Phys.* [4] **21** [1906] 181). — Weitere Werte zwischen 165⁰ und 167⁰ s. bei S. PICKERING (*Chem. N.* **33** [1878] 267; *J. chem. Soc.* **36** [1879] 200), H. SCHIFF, Ü. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 280), A. J. BOKS (*Dissert. Amsterdam* 1902).

168⁰ O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 106), J. v. ZAWIDZKI (*Z. phys. Ch.* **47** [1903] 722).

168⁰ ± 0.5⁰ P. REHBINDER (*Z. phys. Ch.* **121** [1926] 111).

169⁰ H. L. SAUNDERS (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 702), M. S. SHAH, T. M. OZA (*J. chem. Soc.* **1932** 729).

Schmp. bei einem Druck von 1000 kg/cm²: 202⁰, P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 609). S. hierzu auch Fig. 12 auf S. 98.

Metastabiler Schmp. der Modifikation II des NH₄NO₃: 155⁰ bis 156⁰, ermittelt durch Extrapolation aus der Unters. von NH₄NO₃-AgNO₃-Schmelzgemischen von J. v. ZAWIDZKI (*Z. phys. Ch.* **47** [1904] 721), von NH₄NO₃-NaNO₃-Schmelzgemischen von R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 966, 969).

Durch (NH₄)₂SO₄ wird der Schmp. des NH₄NO₃ infolge Mischkristallbildg. erhöht; Näheres s. beim System NH₄NO₃-(NH₄)₂SO₄ unter „Ammonium und Schwefel“.

Erstarrungspunkt eines Präparates, das durch wiederholtes Zerreiben und Vortrocknen im Vak. über CaCl₂ und darauf längere Zeit über P₂O₅ völlig von Spuren von Wasser befreit ist: 169.6⁰, R. G. EARLY, TH. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 1388).

*Transition
Points*

Umwandlungspunkte. S. unter „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 96.

*Heat of
Fusion*

Schmelzwärme. Wärmetönung für den Übergang der Schmelze in die Modifikation I, berechnet aus der Änderung des Schmp. zwischen gewönl. Druck und einem Druck von 1000 kg/cm² und der Volumenänderung beim Übergang: 16.2 cal/g, P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 609).

*Heats of
Transition*

Umwandlungswärmen. S. unter „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 100.

Spezifische Wärme. Ältere Messungen s. bei H. KOPP (*Phil. Trans.* **155** [1865] 140, 176; *Lieb. Ann. Suppl.* **3** [1864/1865] 298, 333), J. TOLLINGER (*Ber. Wien. Akad.* **61** [1870] 319), A. WINKELMANN (*Pogg. Ann.* **149** [1873] 12). — Mittlere spezif. Wärme c in cal in den Temperaturintervallen zwischen verschiedenen Umwandlungspunkten:

Temp.	0° bis 31°	31° bis 82.5°	82.5° bis 124°
c	0.407	0.355	0.426

M. BELLATI, R. ROMANESE (*Atti Istit. Veneto* [6] **4** [1885/1886] 1417).

Temp.	−15° bis +15°	−79° bis −20°	−190° bis gewöhnl. Temp.	−190° bis −20°
c	0.395	0.352	0.305	0.274

die ersten Werte gemessen, der letzte berechnet, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 451, 454). — Abweichend messen C. FORCH, P. NORDMEYER (*Ann. Phys.* [4] **20** [1906] 423) zwischen −190° und +14°: $c = 0.254$ cal. — c und mittlere Molwärme C in verschiedenen Temperaturintervallen:

Temp.	20.1° bis 0.5°	0° bis −76.1°	−187.9° bis −81.0°
c	0.3979	0.3782	0.2320
C	31.82	30.25	18.56

Der bei verschiedenen anderen NH₄-Salzen beobachtete anomale, auf eine intramolekulare Umwandlung hinweisende Anstieg der spezif. Wärme zwischen 0° und etwa −78° wird bei NH₄NO₃ nicht beobachtet, R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 1222, 1228, 1236). — Wahre Molwärme C (gemessen) bei der Temp. t (ausgewählte Werte):

t . . .	−90°	−70°	−66°	−64°	−62°	−60°	−58°	−56°	−54°	−50°	−40°	−20°	0°
C . . .	35.72	44.63	54.72	63.00	80.98	104.92	87.25	64.59	34.37	33.59	35.47	38.29	40.64

Die Kurve, die die Temperaturabhängigkeit der Molwärme darstellt, zeigt eine Anomalie, die auf eine intramolekulare Umlagerung bei −60.4° hinweist, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* **B 16** [1932] 147, 149, 151). — Über Berechnung der Molwärme nach einer empir. Formel s. I. MAYDEL (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 318). — Über Berechnung der Differenz der spezif. Wärme der Modifikationen II und III sowie III und IV s. P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 618).

Lichtbrechung. Brechungszahlen der verschiedenen Modifikationen und des geschmolzenen Salzes bei Temp. innerhalb ihrer Beständigkeitsbereiche:

Modifikation IV, Zimmertemp., Na-Licht:

$n_a = 1.45$; $n_\beta = 1.59$; $n_\gamma = 1.63$, H. H. THOMAS, A. F. HALLIMOND (*Trans. Faraday Soc.* **20** [1924] 56),

$n_a = 1.41$; $n_\beta = 1.61$; $n_\gamma = 1.64$, N. L. BOWEN (*J. phys. Ch.* **30** [1926] 722).

Der Wert $n_a = 1.45$ ist nach N. L. BOWEN (l. c. Anmerk.) viel zu hoch.

Hg- und He-Linien, Wellenlänge λ in Å:

λ	4050	4470	5020	5880	6680
n_a	—	1.4194	1.4163	1.4130	1.4110
n_β	—	1.634	1.623	1.611	1.605
n_γ	1.6766	1.6621	1.6494	1.6370	1.6296

H. E. MERWIN in *Internat. crit. Tables*, Bd. 7, S. 19.

Weitere Modifikationen, geschmolzenes Salz, D-Linie:

Modifikation	Temp.	Brechungszahlen
Schmelze	$175^\circ \pm 5^\circ$	$n = 1.458 \pm 0.005$
I (kubisch)	$130^\circ \pm 5^\circ$	$n = 1.530 \pm 0.005$
II (tetragonal)	$93^\circ \pm 5^\circ$	$n_w = 1.509 \pm 0.005$; $n_s = 1.585 \pm 0.010$
III (rhombisch)	$40^\circ \pm 1^\circ$	$n_a = 1.463 \pm 0.002$; $n_\beta = 1.543 \pm 0.005$; $n_\gamma = 1.600 \pm 0.002$
V (hexagonal)	$-25^\circ \pm 5^\circ$	$n_w = 1.493 \pm 0.007$; $n_s = 1.623 \pm 0.007$

Die mittleren Brechungszahlen der doppelbrechenden Modifikationen stimmen bei Red. auf gleiche Dichte annähernd überein. Die berechneten Werte der größten Brechungszahlen dieser Modifikationen stimmen mit den experimentell gefundenen überein, S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (*Z. Kryst.* **A 85** [1933] 147, 148, 155).

Molrefraktion (LORENTZ-LORENZ) für die Schmelze bei 175° : 15.37, für Modifikation I bei 130° : 15.50; die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein, S. B. HENDRICKS, W. E. DEMING, M. E. JEFFERSON (l. c.).

Optical
Refraction

Doppelbrechung. Modifikationen IV und III zweiachsig negativ, Modifikation II einachsig positiv, Modifikation I isotrop. Die außerordentliche Stärke der Doppelbrechung von Modifikation IV nimmt bei den Modifikationen III und II sukzessive ab, bleibt aber immer noch hoch, N. L. BOWEN (*J. phys. Chem.* **30** [1926] 722). Angaben über Modifikation IV s. auch bei GROTH, *Bd. 2*, S. 77. — Modifikation V positiv, etwas schwächer als Modifikation II, U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 445). — Über die opt. Eigenschaften von schleifenförmig gebogenen Krystallen von NH₄NO₃ s. W. N. BOND (*Phil. Mag.* [6] **41** [1921] 13).

Infrared Spectrum

Ultrarotspektrum. Im kurzwelligen Ultrarot werden folgende Kernschwingungsbanden beobachtet: 7.45 μ , Reflexionsmessung an geschmolzenem Salz, A. H. PFUND (*Astrophys. J.* **24** [1906] 34, 39); 3.2, 7.00, 7.39, 9.7, 12.13 μ , Reflexionsmessungen an festem Salz, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 3); 3.18, 4.25, 5.62, 7.00, 7.42 μ , Absorptionsmessungen an im Vak. sublimierten Schichten bei gewöhnl. und tieferen Temp., R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 416). Die Banden 7.42 μ und 7.00 μ sind die stärksten, 7.42 μ entspricht einer Eigenschwingung des NO₃-Ions, 7.00 μ ebenso wie alle anderen Banden Eigenschwingungen des NH₄-Radikals. Die Banden zeigen Feinstruktur, die bei genauerer Unters. im Gebiet von 6.3 bis 6.65 μ auf Rotation des Ammoniumradikals hindeutet. Die Banden bei 3.18 und 7.00 μ werden bei Temperaturniedrigung (von gewöhnl. Temp. auf -80°) intensiver. Die Isochromaten (Durchlässigkeits-Temperatur-Kurven für einzelne Wellenlängen) für λ 5.62 und 7.00 μ zeigen, wenn auch nicht so ausgeprägt wie die entsprechenden für NH₄Cl und NH₄Br, Unstetigkeiten bei -50° , die mit einer Umlagerung des NH₄-Radikals in diesem Temperaturgebiet zusammenhängen, R. POHLMAN (l. c.). S. hierzu „Modifikationen des Ammoniumnitrats“ S. 95. — Über Temperaturabhängigkeit der Ultrarotbanden des NH₄NO₃ zwischen 12° und 33° vgl. auch O. REINKOBER (l. c. S. 323).

Raman Effect

Ramaneffekt. Frequenzverschiebungen $\Delta\nu$ in cm⁻¹, Wellenlängen λ in μ :

$\Delta\nu$	λ	$\Delta\nu$	λ	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$	Autor und Literatur
706	—	1056	—	—	—	R. BÄR (<i>Nature</i> 124 [1929] 692)
709.3	13.89	1043.0	9.588	—	—	P. KRISHNAMURTI (<i>Indian J. Phys.</i> 5 [1930] 5)
709	—	1043	—	—	—	I. R. RAO (<i>Pr. Roy. Soc. A</i> 144 [1934] 161)
—	—	—	—	3120	3210	I. R. RAO, C. S. RAO (<i>Z. Phys.</i> 88 [1934] 130)

Triboluminescence

Tribolumineszenz wird an NH₄NO₃ (fein kristallisiert) nicht beobachtet, M. TRAUTZ (*Z. phys. Ch.* **53** [1915] 46). — Weder die rhomb. noch die rhomboedr. Modifikation (offenbar IV und II) des Salzes, die letztere bei 100° untersucht, zeigt Tribolumineszenz, A. IMHOF (*Phys. Z.* **18** [1917] 84).

Emission of Radiation

Emission von Strahlung. Über eine bei Stromdurchgang durch gepreßte Salzpulver auftretende kurzwellige Strahlung (λ zwischen 200 und 4000 Å) s. G. REBOUL, G. DÉCHÈNE, R. JACQUESSON (*J. Phys. Rad.* [6] **8** [1927] 208).

Magnetic Susceptibility

Magnetische Subzeptibilität. Spezif. und molare Suszeptibilität bei 11° : $\chi = -0.421 \times 10^{-6}$, $\chi_{\text{mol}} = -33.6 \times 10^{-6}$, K. KIDO (*Sci. Rep. Tōhoku* **21** I [1932] 161).

Electric Conductivity

Elektrische Leitfähigkeit. Spezif. Leitfähigkeit κ in rez. Ohm für das geschmolzene Salz bei der Temp. t:

t	172 ^o	187 ^o	202 ^o	213 ^o
κ	0.320	0.369	0.397	0.447

Die Messungen lassen sich durch die Formel:

$$\kappa_t = 0.400[1 + 0.0073(t - 200)]$$

darstellen, L. POINCARÉ (*C. r.* **108** [1889] 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 309). — Messungen des spezif. Widerstandes des festen und des geschmolzenen Salzes s. bei G. FOUSSEREAU (*Ann. Chim. Phys.* [6] **5** [1885] 358, 367).

Ion Emission

Ionenemission. Beim Erhitzen auf 400° werden stets nur positive Ladungen abgegeben, G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **75** [1924] 348), O. GOSSMANN (*Z. Phys.* **22** [1924] 273).

Piezoelectricity

Piezoelektrizität. Das Auftreten von Piezoelektrizität im hochfrequenten elektr. Wechselfeld (GIEBE-SCHIEBE-Effekt) wird an NH₄NO₃ bei tiefen Temp. bis herab zur Temp. der fl. Luft im Unterschied zu anderen NH₄-Salzen nicht beobachtet, A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* **A 168** [1934] 360).

Chemisches Verhalten.

Chemical
Reactions
In the Air

An der Luft. (Hygroskopizität, Zusammenbacken, Zerfließen). NH₄NO₃ ist hygroskopisch. — Das reine, besonders von Ca- und Mg-Nitrat freie Salz ist an nicht zu feuchter Luft nicht zerfließlich, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 280). — Bei 15° findet kein Zerfließen bei einer relativen Luftfeuchtigkeit unter 70%, bei 32° unter 60% statt, E. B. R. PRIDEAUX (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **39** [1920] 183). — Die Grenze für den Teildruck des Wasserdampfes in der Luft, bei dem das Salz bei gewöhnl. Temp. zu zerfließen anfängt, liegt zwischen 8.49 und 10.8 mm Hg, F. L. KORTRIGHT (*J. phys. Chem.* **3** [1899] 328). — Dementsprechend beobachtet C. H. VAN HARREVELD-LAKO (*Arch. Suikerind. Nederlandsch-Indië Meded. Proefstation* **29** [1921] 1258, 1262) bei einem Teildruck des Wasserdampfes von 18.65 mm Hg und höheren Teildrucken Wasseraufnahme des Salzes unter weitgehender Verflüssigung. — Wassergehalt (in Prozenten) von kristallisiertem und granuliertem NH₄NO₃, bei 130° getrocknet, in 5 bis 7 mm dicker Schicht ausgebreitet, bei 7tägiger Lagerung in Abhängigkeit von der relativen Feuchtigkeit in Prozenten, Temp. 20.1°:

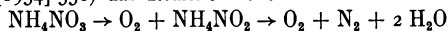
Luftfeuchtigkeit	97.5	87.75	78.0	73.0	68.0
Wassergehalt { kristallisiert	36.5±0.1	27.5±0.2	17.0±0.1	—	—
des Salzes { granuliert	29.8±0.3	23.6±0.1	11.5±0.1	8.9±0.1	3.9±0.1

Von einer relativen Luftfeuchtigkeit von 87.75% aufwärts beginnt das Salz zu zerfließen, A. B. BEAUMONT, R. A. MOONEY (*Ind. eng. Chem.* **17** [1925] 635). — Über Gewichtszunahme an feuchter Luft s. H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 57). — Über Luftfeuchtigkeitszahl und relatives Trocknungsvermögen des Salzes s. J. OBERMILLER, M. GOERTZ (*Z. phys. Ch.* **109** [1924] 145, 154). — Vgl. hierzu die Angaben über den Wasserdampfdruck von gesätt. wss. NH₄NO₃-Lsgg. bei verschiedenen Temp. unter „Dampfdruck“ der wss. Lsg., S. 121.

Die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsaufnahme zwischen -10° und +20° (Modifikation IV) ist von der Temp. unabhängig. In diesem Temperaturgebiet findet bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 69 bis 84% keine Absorption von Feuchtigkeit statt. Mit einer Erhöhung von 84 bis 100% steigt die Absorptionsgeschwindigkeit stark an. In mit Wasserdampf gesätt. Luft geht das Salz in 10 Tagen vollständig in eine Fl. über. Von den weiteren Modifikationen ist in mit Wasserdampf gesätt. Luft II am stabilsten, III am meisten hygroskopisch; I nimmt eine Mittelstellung ein; S. WOLFKOWITSCH, R. REMEN (*S. S. R. Naučno-tehn. Upravljenie V. S. N. Ch.* [russ.] Nr. 216 [1927]; *C.* **1929** I 1498). S. hier auch Unterr. an Gemischen von NH₄NO₃ mit (NH₄)₂SO₄, KCl, NaCl, KCl·MgCl₂·6 H₂O, K- und Ca-Phosphaten. — Die Geschwindigkeit der Wasserabsorption ist bei gegebener Temp. und Luftfeuchtigkeit konstant, vom Feuchtigkeitsgehalt und der Korngröße des Salzes unabhängig. Mit steigender Temp. und relativer Luftfeuchtigkeit nimmt sie zu. Die Absorption spielt sich hauptsächlich in der äußeren Schicht des Salzes ab, von wo Diffusion einer gesätt. Lsg. in das Innere stattfindet. Durch Übersichten des Salzes mit einer Schicht von Sand, Gips (50 bis 75 mm dick) wird sie sehr stark herabgesetzt, G. GORSTEIN (*Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **10** Nr. 7 [1933] 47; *C.* **1934** I 2475). — Über Verteilung der Feuchtigkeit s. J. S. CHASSKISS (*Žurnal prikladnoj Chim.* [russ.] **8** [1935] 1344; *C.* **1936** I 4351).

Die Neigung zum Zusammenbacken wird von A. B. BEAUMONT, R. A. MOONEY (l. c.) durch Messungen der Druckfestigkeit des bei 130° vorgetrockneten, 14 Tage bei 20.1° bei einer relativen Feuchtigkeit von 97.5 bis 78.0% gelagerten und darauf bei 40° in einer Form getrockneten Salzes bestimmt. — Beim Lagern von Preßlingen des Salzes bei konstanter Temp. (20°) und Luftfeuchtigkeit ändert sich die Festigkeit nur wenig. Durch Austrocknen über H₂SO₄ bei 20° oder durch Abkühlen auf 0° nimmt sie selbst bei einem sehr geringen anfänglichen Feuchtigkeitsgehalt zu, mit steigendem Gehalt der Anfangsfeuchtigkeit bis zu einem Maximum. Beim Lagern bei steigenden Temp. zeigen die Preßlinge zwischen 25° und 40° eine sprunghafte Festigkeitszunahme infolge des Übergangs der Modifikation IV in die Modifikation III, die stärker zum Zusammenbacken neigt. Mit zunehmender Korngröße des Salzes vermindert sich die Festigkeit sehr erheblich, G. GORSTEIN (l. c.).

Gegen Strahlung. Für den Zerfall in N₂, O₂ und H₂O durch die Strahlung einer kondensierten Zinkfunkenentladung (Schwerpunkt des eingestrahnten Lichtes 2080 Å) nehmen H. E. BACON, A. B. F. DUNCAN (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 338) das Reaktionsschema



an.

Verhalten beim Erhitzen.

Über das Auftreten der verschiedenen Modifikationen des Ammoniumnitrats in Abhängigkeit von der Temp. s. S. 95.

With
Radiation

Reactions on
Heating

Sublimation

Sublimation. Bei vorsichtigem Erhitzen auf dem Sandbad in einer mit Filtrierpapier bedeckten Schale nicht über 190° bis 200° läßt sich NH₄NO₃ in schönen, glänzenden Krystallen sublimieren, M. BERTHELOT (*C. r.* **82** [1876] 932; *Ann. Chim. Phys.* [5] **10** [1877] 363). — Bei vermindertem Druck sublimiert das Salz völlig ohne Zers., R. REIK (*Monatsh.* **23** [1903] 1055), M. S. SHAH, T. M. OZA (*J. chem. Soc.* **1932** 727). — Im Vak. der Wasserstrahlpumpe (etwa 12 mm Hg) beginnt die Sublimation langsam bei etwa 180°, P. CH. RAY, S. CH. JÂNÂ (*J. chem. Soc.* **103** [1913] 1565). — Bei einem Druck von etwa 10⁻⁵ mm Hg findet die Sublimation schon bei etwa 60° statt, wobei sich jedoch kein krystalliner Nd., sondern anscheinend eine in unterkühltem Zustand befindliche fl. Schicht bildet. Bei höheren Drucken von etwa 0.2 mm Hg und mehr und entsprechend höheren Sublimierungstemp. entstehen dagegen aus großen krystallinen Gebilden bestehende, feste Salzsichten, R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 398).

Mit Wasserdampf ist das Salz bei 100° flüchtig, E. COHEN, J. KOOY (*Akad. Amsterdam Versl.* **32** [1932] 949; *Z. phys. Ch.* **109** [1927] 87).

Thermal**Decomposition**

Thermische Zersetzung. Bei niedrigen Temp., die nicht sehr hoch über dem Schmp. liegen (maximal bis etwa 260°), zersetzt sich NH₄NO₃ ruhig unter Entw. von Gasen, die hauptsächlich aus N₂O und H₂O neben wenig N₂ bestehen. Bei höheren Temp. steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, die Zers. nimmt allmählich explosionsartigen Charakter an, die N-Bildg. tritt dabei in den Vordergrund. Bei genügend starker Initialzündung mit Sprengstoffen explodiert die Salzmasse. Ein vollständiger Zerfall in N₂, O₂ und H₂O wird jedoch dabei im allgemeinen nicht erreicht. — Die Reaktionsgleichungen und Wärmetönungen sind gemeinsam mit den für den explosiven Zerfall geltenden auf S. 111 behandelt.

At Low**Temperatures**

Bei niedrigen Temperaturen. Einfluß der Temperatur. Reaktionsprodukte. Über die therm. Zers. von NH₄NO₃ als Darstellungsmeth. für N₂O s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 513. — Die untere Temperaturgrenze der therm. Zers. wird entgegen älteren, wesentlich höheren Angaben (250° bis 280°) von M. BERTHELOT (*C. r.* **82** [1876] 932; *Ann. Chim. Phys.* [5] **10** [1877] 362), E. MAUMENÉ (*C. r.* **97** [1883] 1215) zu 210° bis 212°, von S. PICKERING (*Chem. N.* **38** [1878] 267), V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **43** [1883] 374) zu 185° bis 186° bestimmt. — Nach Unters. an sehr reinen, unter besonderen Maßnahmen getrockneten Präparaten des Salzes von M. S. SHAH, T. M. OZA (*J. chem. Soc.* **1932** 730), W. KRETZSCHMAR (*Z. anorg. Ch.* **219** [1934] 31, 34) wird der Zerfall bei 190° bzw. bereits bei 170° merklich. — Messungen des Drucks zeigen bei 150° und 160° nach 6std. Erhitzen keine Spur einer Zers., bei 170° und erst recht bei 180° deutliche Zers., (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 149). — NH₄NO₃ kann nach T. J. R. ALEXANDER laut A. FINDLAY, C. ROSEBOURNE (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **41** [1922] 58) sehr lange Zeit (100 Tage) ohne merkliche Zers. auf 100° erhitzt werden. Dagegen wird nach U. BEHN (*Pr. Roy. Soc. A* **80** [1908] 445) beim Erhitzen des Salzes auf 100° in dem einen Schenkel eines gebogenen, evakuierten Rohres im anderen auf -79° gekühlten Schenkel dauernd durch Zers. entstandenes Wasser kondensiert. Unter gewissen Bedingungen soll nach U. BEHN (l. c.) Zers. bereits bei gewöhnl. Temp. eintreten; Näheres s. unter „Darstellung. Reinigung. Trocknung“ S. 94.

Bei 200° verläuft die Zers. noch langsam und ruhig. Selbst durch mehrstd. Erhitzen werden bei dieser Temp. nur einige Prozente des Salzes in Gasform gebracht, R. KAISER (*Ang. Ch.* **48** [1935] 150). — Bei sehr langsamem Erhitzen kann das Salz zwischen etwa 160° und 220° ohne merkliche Zers. flüssig gehalten werden, L. POINCARÉ (*C. r.* **108** [1889] 140). — Mit steigender Temp. nimmt die Gasentw. zu, bleibt aber bis 250° stetig. Oberhalb dieser Temp. erfolgt sie häufig stoßweise, wenig oberhalb 260° zuweilen unter kleinen Explosionen, H. L. SAUNDERS (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 702). — Bei längerem Erhitzen auf 260° bis 269° bilden sich Nebel, und es erfolgt Explosion, R. KAISER (l. c.). — Ähnlich beobachten M. S. SHAH, T. M. OZA (l. c. S. 730, 731) bei 240° noch langsame Zers., die bis 290° sehr stark beschleunigt wird und bei 300° heftig verläuft. — Durch höheren Druck scheint die Zers. erschwert zu werden, P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **51** [1915/1916] 607).

Die Menge des N₂O beträgt nach H. L. SAUNDERS (l. c.) zwischen 220° und 260° 98%, die des N₂ nahezu 2%. Das Volumenverhältnis N₂/N₂O ist nach M. S. SHAH, T. M. OZA (l. c. S. 731) zwischen 240° und 290° fast konstant 1:32. — In den Zersetzungsgasen ist nach H. L. SAUNDERS (l. c.) im genannten Temperaturgebiet außerdem noch NO und NO₂ in sehr geringen Mengen (je 0.001%) vorhanden. Dagegen ist nach W. KRETZSCHMAR (l. c. S. 34) von etwa 250° an zwar etwas O₂ (1 bis 4%) nachweisbar, in keinem Falle aber andere Stickstoffoxyde als N₂O. — Unabhängig

von der eigentlichen Zers. entweicht ferner durch Dissoz. des NH₄NO₃ entstandenes NH₃ infolge seiner höheren Diffusionsgeschwindigkeit, im noch unzersetzten Salz findet eine Anreicherung an freiem HNO₃ statt, M. S. SHAH, T. M. OZA (l. c.); vgl. auch P. CH. RAY, S. CH. JÂNÂ (*J. chem. Soc.* **103** [1913] 1567), die beim Erhitzen des Salzes im Vak. (80 mm Hg) auf etwa 260° finden, daß NH₃ schneller durch ein poröses Diaphragma diffundiert als HNO₃. — Ein Präparat des Salzes, das zunächst bei einem Gehalt von 0.0034% NH₃ schwach alkalisch reagiert, weist beim Erhitzen auf 145° nach 43 Std. einen Gehalt an freiem HNO₃ von 0.016%, nach 67 Std. von 0.044%, nach 91 Std. von 0.090% auf, H. TRAMM, H. VELDE (*Ang. Ch.* **47** [1934] 782).

Einfluß fremder Stoffe. Die Anfangstemp. und die Geschwindigkeit des Zerfalls werden stark beeinflusst vom Aciditätsgrad des Ammoniumnitrats. Durch freies Ammoniak (Zusatz eines bas. Oxydes wie PbO [Bleiglätte] oder Einleiten von gasförmigem NH₃ in das geschmolzene Salz) wird der Zersetzungsbeginn um 50° bis 60° erhöht. Die Geschwindigkeit der Gasentw. steigt in dem Maße, wie NH₃ entweicht, bis zu einem Maximum und nimmt dann allmählich ab. Bei dauernd aufrecht erhaltener hoher NH₃-Konz. kann die begonnene Zers. zum Stillstand gebracht werden. Durch Zusatz von freiem HNO₃ wird die Anfangsgeschwindigkeit der Gasentw. stark erhöht, wobei auch höhere Stickstoffoxyde entweichen, V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **43** [1883] 370). — Bei einem Gehalt bis 0.2% an freiem HNO₃ zeigt ein von Chlorid freies techn. Präparat von NH₄NO₃ bei mehrtägigem Erhitzen auf 145° bis 175° keine Zers., H. TRAMM, H. VELDE (l. c.). — Durch Chloride (NH₄Cl, NaCl) wird der Zerfall des Salzes noch in so geringen Mengen wie 0.1% stark beschleunigt. Der Zers. geht eine Induktionsperiode voraus. Die Entw. von N₂ tritt auf Kosten derjenigen von N₂O besonders bei Temp. über 215° in den Vordergrund. Die Gase enthalten stets kleine, vom Anfangsgehalt und der Temp. abhängige Mengen Cl₂, die im Verlauf der Rk. abnehmen, H. L. SAUNDERS (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 702, 706, 711). — Bei einem Zusatz von 0.1% Chlor in Form von NH₄Cl zu einem techn. Präparat von NH₄NO₃ findet bei Temp. bis 175° keine Zers. statt, solange die Schmelze alkalisch oder neutral bleibt. Dagegen tritt bei Zusatz von 0.2% HNO₃ bereits bei 145° sofort eine Gasentw. auf (N₂O, überwiegend N₂, anfangs Cl₂-haltig), die unter Anstieg der Temp. und des Säuregehalts bald stürmisch wird, durch Einleiten von gasförmigem NH₃ jedoch in kurzer Zeit wieder zum Stillstand kommt, H. TRAMM, H. VELDE (l. c. S. 783). — Bei Zusatz von 1 bis 2% NH₄Cl beginnt die heftige Gasentw. nach etwa 2- bis 2¹/₂std. Erhitzen auf 175°, (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 146, 147). — NaNO₃ sowie Sulfate wie (NH₄)₂SO₄, Na₂SO₄ (1 bis 2%) haben unterhalb 250° keinen wesentlichen Einfluß auf die Zers. von NH₄NO₃-Schmelzen, H. L. SAUNDERS (l. c. S. 707, 711). — Über die Einw. der Zusätze von ThO₂, As₂O₅, Na₂SO₄, CuSO₄ auf die Zers. s. M. S. SHAH, T. M. OZA (*J. chem. Soc.* **1932** 733, 734). — Durch Stoffe wie Bimsstein, BaSO₄ und besonders Platinschwarz wird die Geschwindigkeit der Gasentw. stark erhöht, V. H. VELEY (*Phil. Trans.* **A 179** [1889] 268). — Mit Platinmohr soll das bei 160° entwickelte Gas nach J. REISET, E. MILLON (*J. pr. Ch.* **29** [1843] 367) nur aus N₂ bestehen. Über die Rk. in Ggw. von Pt s. auch „Bei höheren Temperaturen“ S. 110. — Beim Erhitzen mit Zusätzen von Eisenpulver, Staub, Zement, Fe-Oxyd auf Temp. bis 175° steigt die Temp. der Salzmasse nur wenig (1° bis 3°) über die des Erhitzungsbades; s. auch Druckmessungen in Ggw. der genannten Stoffe, (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 146, 147). — Angaben von Zersetzungs-(Verpuffungs-)temp. beim Erhitzen in Ggw. pulverförmiger Zusätze von Al, Fe, Zn, Fe-Oxyd s. bei H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 58).

Die Zersetzlichkeit des NH₄NO₃ wird durch Zusatz von Kohle oder anderen leicht brennbaren Stoffen (z. B. Holzmehl) begünstigt, s. beispielsweise H. KAST (*Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig* 1921, S. 318, 340). — Messungen der entwickelten Gasvol. bei der Zers. des Salzes mit Zusätzen von Holzmehl, Stärke bei 100° und bei Zurückdrängung der Zers. durch Harnstoff, Diphenylamin, Phenylbenzyläther s. bei A. FINDLAY, C. ROSEBOURNE (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **41** [1922] 58). — Angaben von Zersetzungs-(Verpuffungs-)temp. beim Erhitzen in Ggw. pulverförmiger Zusätze von Paraffin, Naphthalin, Holzkohle, Holzmehl s. bei H. KAST (l. c.).

Bei höheren Temperaturen. Bereits bei Temp. etwas oberhalb 260° geht nach H. L. SAUNDERS (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 702) die Zers. des geschmolzenen NH₄NO₃ zuweilen unter kleinen Explosionen vor sich, die die Arbeitsgefäße zertrümmern können. — Dabei wird von R. KAISER (*Ang. Ch.* **48** [1935] 150) zunächst die Bildg. grauer Salznebel beobachtet, die mit braunen Stickstoffoxyden gemischt sind; bei längerem Erhitzen erfolgt dann bei Temp. von 260° bis 269° in der Gasphase Explosion. — Der Gehalt der Zersetzungsgase an N₂O bei dem explosionsartigen Zerfall

At Higher
Temperatures

nahe 300° ist stark zugunsten desjenigen an N₂, NO und NO₂ vermindert. Das Verhältnis N₂/NO/NO₂ hat annähernd den Wert 5:4:2, H. L. SAUNDERS (l. c. S. 710).

Beim Erhitzen im offenen Kessel (wasserfreies Salz oder mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 0.08%) findet bei sehr schneller Steigerung der Temp. bis auf 375° in 10 Min. vollständige Verflüchtigung des Salzes unter Entw. von anfangs weißen, später roten und gelben Dämpfen, aber keine Explosion statt, CH. E. MUNROE, F. C. ZEISBERG (*Chem. met. Eng.* **26** [1922] 539). — Bei schnellem Erhitzen auf Rotglut erfolgt Zers. unter Aufglühen, P.-A. FAVRE, J.-T. SILBERMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **36** [1852] 19). — Das Salz ist nicht eigentlich brennbar, unterhält aber die Verbrennung oxydierbarer Stoffe. Durch Feuer oder Hitze wird keine Detonation herbeigeführt, J. L. SHERRICK (*Army Ordnance* **4** [1924] 237, 329; *Chem. met. Eng.* **30** [1924] 623). — Beim Brandversuch im offenen Feuer in Eisenblechkästen (10 cm Kantenlänge, 1 mm Wandstärke) vergast das Salz ohne merkliche Druckäußerung (Verpuffen), H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208, **22** [1927] 8, 60). — Auch durch die sehr starke, plötzliche Wärmezufuhr einer brennenden Thermitmischung wird das Salz (frei gelagert oder bei nur geringem Einschluß) nicht zur Explosion gebracht, (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 151), CH. E. MUNROE (*Chem. met. Eng.* **30** [1926] 622). — In Ggw. eines Kontaktstoffes wie Platin gelingt es, NH₄NO₃ zum Abbrennen unter Flammerscheinung zu bringen, R. KAISER (*Ang. Ch.* **48** [1935] 150).

Explosiver Zerfall. Detonation.

Explosive

Decomposition.

Detonation

Vgl. hierzu F. HEISE (*Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse*, Berlin 1904, S. 99), R. ESCALES (*Ammonsalpetersprengstoffe in: Die Explosivstoffe*, Leipzig 1909, Heft 4, S. 40), H. BRUNSWIG (*Explosivstoffe in: G. BREDIG, Handbuch der angewandten physikalischen Chemie*, Leipzig 1909, Bd. 10, S. 6, 16, 73, 78), H. KAST (*Spreng- und Zündstoffe*, Braunschweig 1921, S. 317), A. STETT-BACHER (*Die Schieß- und Sprengstoffe*, 2. Aufl., Leipzig 1933, S. 297).

On Heating

Beim Erhitzen. NH₄NO₃ kann gelegentlich nur durch Erhitzen auch ohne oder mit nur geringem Einschluß zur Explosion gebracht werden; Näheres s. oben unter Zerfall „Bei höheren Temperaturen“

By Friction or Impact

Durch Reibung, Schlag, Stoß. Die Angaben von CH. E. MUNROE, F. C. ZEISBERG (*Chem. met. Eng.* **26** [1922] 540), daß durch Reibung, Schlag, Stoß keine Explosion erfolgt, werden von H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208, **22** [1927] 8) in bezug auf Reibung bestätigt. Dagegen wird unter dem Fallhammer bei einem Gewicht von 10 kg und einer Fallhöhe von 20 cm eine Explosion beobachtet.

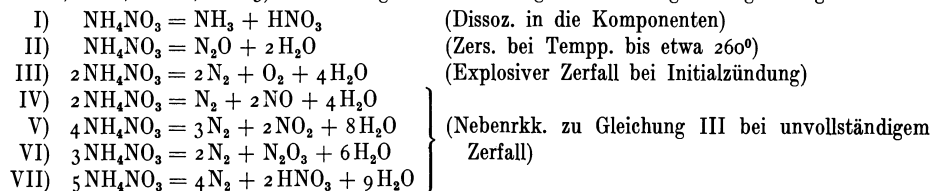
By Initial Ignition

Durch Initialzündung. Durch Initialzündung mit Sprengstoffen kann NH₄NO₃ zur Detonation gebracht werden. Seine Empfindlichkeit und Fähigkeit zur Fortpflanzung der Detonationswelle ist jedoch nur gering. Zur Herbeiführung der Detonation ist daher ein starker Initialimpuls und Einschluß des Salzes erforderlich. Auch dann verläuft diese im allgemeinen nicht vollständig unter Zerfall des Salzes in N₂, O₂ und H₂O, sondern, wie aus dem fast stets beobachteten Auftreten braunroter Rauchwolken hervorgeht, wenigstens teilweise unvollständig unter Bildg. von N₂ und verschiedenen Stickstoffoxyden; Reaktionsgleichungen s. unter „Reaktionsgleichungen. Wärmetönung“ S. 111. — Mit nicht zu geringen Mengen von Knallquecksilber wird das Salz in kleinen Granaten zuerst von C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **10** [1891] 127), mit einer Trinitrotoluolsprengschnur, die durch das in Metallpatronen gepreßte Salz hindurchgeht, von LHEURE (*Ann. Mines* [10] **12** [1907] 169) zur Detonation gebracht. — Die Unters. über die Abhängigkeit der Detonation von der Stärke der Initialzündung ergibt, daß erst mit Kupferkapsel Nr. 8 vollständige Detonation erreicht wird, R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **18** [1923] 119). — Angaben über Sprenggelatine als Initialzündung s. bei CH. E. MUNROE, F. C. ZEISBERG (*Chem. met. Eng.* **26** [1922] 540). — Eine Reihenfolge für die Wirksamkeit einer größeren Anzahl von Sprengstoffen als Initialzündung gibt J. L. SHERRICK (*Army Ordnance* **4** [1924] 237, 329; *Chem. met. Eng.* **30** [1924] 623; s. auch *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 158) an. — Die Wichtigkeit des festen Einschusses für die Detonation und ihre Fortpflanzung wird von verschiedenen Autoren betont. Entgegen CH. E. MUNROE (*Chem. met. Eng.* **30** [1926] 622), nach dem Detonation ohne Einschluß nicht zu erzielen ist, zeigt R. AUFSCHLÄGER (l. c.), daß auch das frei liegende Salz bei genügend starkem Initialimpuls völlig detoniert. — Den günstigen Einfluß höherer Temp. (bis etwa 140°) auf die Detonation des Salzes untersuchen CH. E. MUNROE, F. C. ZEISBERG (l. c. S. 541), G. W. JONES (*Army Ordnance* **5** [1924/1925] 599, 626), D. B. GAWTHROP (*Army Ordnance* **6** [1925/1926] 47). — Mit steigender Ladedichte (Packungsdichte) nimmt die

Detonationsempfindlichkeit des Salzes ab. Das Fortschreiten der Detonationswelle von der Zündungsstelle aus erfolgt mit abnehmender Geschwindigkeit und Intensität, CH. E. MUNROE (l. c.), J. L. SHERRICK (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 158). — In fein verteilter, voluminöser Form mit einer den Wert 0.75 nicht übersteigenden Dichte detoniert das Salz vollständig und zeigt eine größere Bleiblockausbauchung als das techn. Salz, IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD. (E. P. 436302 [1934]; C. **1936** I 2019). — Der erstarrte Schmelzfluß des Salzes ist kaum noch detonationsfähig. Die Feuchtigkeit ist von geringem Einfluß; erst von einem Gehalt von etwa 5% an ist das Salz praktisch völlig insensibel, R. AUFSCHLÄGER (l. c.). — Im Vergleich zum festen Salz (geschüttet, gepreßt, gegossen) bei gewöhnl. Temp. zeigt die fl. Schmelze bei 180° bis 190° bei gleichen Bedingungen der Initialzündung und des Einschusses eine wesentlich höhere Detonationsfähigkeit. Erst ein Wassergehalt von 35% erniedrigt die Empfindlichkeit bei diesen Temp. so weit wie ein solcher von 5% bei gewöhnl. Temp., (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 152). Über die Detonationsfähigkeit von wss. Lsgg. s. auch die therm. Zers. der wss. Lsg. S. 130. — In Staubform kann reines NH₄NO₃ (etwa 20 mg) in einer speziellen Apparatur mit Verstäubungseinrichtung und elektr. Zündung nicht zur Explosion gebracht werden, W. P. МАТНА (*Chem. Weekbl.* **32** [1935] 508).

Durch Zusatz von organ. Stoffen wird die Detonationstemp. und -fähigkeit des NH₄NO₃ erhöht, vgl. beispielsweise H. KAST (*Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig* 1921, S. 317).

Reaktionsgleichungen. Wärmetönungen. Der Mechanismus des Zerfalls von NH₄NO₃ ist nicht genau untersucht. Von M. BERTHELOT (*Sur la Force des Matières Explosives, Paris* 1883, Bd. 1, S. 20, Bd. 2, S. 183) werden folgende sieben möglichen Bruttogleichungen aufgestellt:



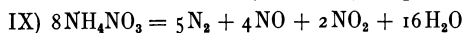
Welche von den Rkk. bei der Zers. besonders hervortritt, hängt von der Temp. und der Erhitzungsgeschwindigkeit des Salzes ab. — Zu obigen Gleichungen gehörige Wärmetönungen Q₁ und Q₂ in kcal/Mol NH₄NO₃ berechnet für festes und geschmolzenes NH₄NO₃ und gasförmige Zersetzungsprodd.:

Gleichung. . .	I	II	III	IV	V	VI	VII
Q ₁	-41.3	+10.2	+30.7	+9.2	+29.5	+23.3	+33.4
Q ₂	etwa -37.0	etwa +14.0	etwa +35.0	etwa +13.0	etwa +33.5	etwa +27.0	etwa +37.5

M. BERTHELOT (l. c.), abweichende Angaben s. bei M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **6** [1875] 188, **10** [1877] 364, ferner [4] **18** [1869] 77, **22** [1871] 81), J. THOMSEN (*Ber.* **12** [1879] 2064), H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 207). — Die Zers. bei Temp. nicht über 260° wird nach H. L. SAUNDERS (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 702) durch die obigen Gleichungen (I) und (II) und eine weitere Gleichung für die Nebenrk.:



ausgedrückt. — Unterss. über den Einfluß des Druckes (10 bis 76 cm Hg), der Menge des zur Zers. gelangenden Salzes, der Wrkg. fremder Stoffe auf den therm. Zerfall bei 240° bzw. 250° ergeben nach M. S. ШАН, T. M. ОЗА (*J. chem. Soc.* **1932** 731, 733, 735), daß zunächst Dissoz. nach Gleichung (I) erfolgt. Die Bildg. von N₂ durch die Oxydation von NH₃ und HNO₃ spielt sich in gasförmigem Zustande ab und zwar wahrscheinlich nicht direkt nach Gleichung (VIII), sondern stufenweise unter intermediärer Bildg. von HNO₂. Die N₂O-Bildg. nach Gleichung (II) findet nicht in der gasförmigen, sondern in der fl. Phase statt. — Eine thermodynam. Berechnung des Gleichgewichtes NH₄NO₃ ⇌ N₂O + 2H₂O führt zu außerordentlich geringen Gleichgewichtskonz. für NH₄NO₃, L. S. KASSEL (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 1839). — Der unvollständige explosionsartige Zerfall bei Temp. nahe 300° verläuft nach H. L. SAUNDERS (l. c. S. 710) hauptsächlich nach der Rk.



für die sich nach H. KAST (l. c.) eine Wärmetönung von 132.6 kcal/8 Mol bzw. 16.57 kcal/Mol oder 207 kcal/kg berechnet. — Auch bei der Detonation des Salzes durch starke Initialzündung unter Einschluß verläuft die Rk. nicht nach der Gleichung (III) für den vollständigen Zerfall,

*Reaction
Equations.
Thermal
Data*

sondern wenigstens teilweise nach den für unvollständigen Zerfall geltenden Gleichungen (IV) bis (IX), H. KAST (l. c.; *Z. ang. Ch.* **36** [1923] 73).

*Explosive
Data*

Sprengtechnische Daten. Berechnet von H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 8, s. auch **15** [1920] 173, 184; *Z. ang. Ch.* **36** [1923] 75), s. ferner H. KAST (*Spreng- und Zündstoffe, Braunschweig* 1921, S. 70, 71), H. KAST (in *Ergänzungswerk zu MUSPRATT'S Encyclopädischem Handbuch der Technischen Chemie*, herausgegeben von B. NEUMANN, Braunschweig 1921, Bd. 1, Tl. 2, S. 870), für die Explosion des Salzes bei der kub. Dichte 1.0 bei unvollständigem und vollständigem Zerfall (s. hierzu den vorigen Abschnitt):

Zerfall	unvollständig	vollständig
Explosionswärme in kcal/kg	207	347
Explosionstemp.	800°	1230°
Spezif. Gasvol. in l/kg	945	980
Spezif. Energie in kg/l	3840	5575
Detonationsgeschwindigkeit in m/sec	etwa 1500	etwa 3000
Maximale Arbeitsleistung (Brisanz) ¹⁾	etwa 5800	etwa 17000

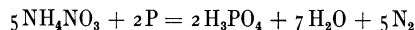
Einige Angaben s. auch bei F. HEISE (*Sprengstoffe und Zündung der Sprengschüsse, Berlin* 1904, S. 99), H. BRUNSWIG (*Explosivstoffe* in: G. BREDIG, *Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, Leipzig* 1909, Bd. 10, S. 78), A. STETTbacher (*Die Schieß- und Sprengstoffe, 2. Aufl., Leipzig* 1933, S. 297), R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **18** [1923] 118, 120), J. P. KOETT-NITZ (*Z. Elektroch.* **34** [1928] 773).

Messungen des maximalen Explosionsdruckes in Abhängigkeit von der Ladedichte von E. SARRAU, P. VIEILLE (*Mémorial Poudres Salpêtres* **2** [1884/1889] 126) s. bei WILL (*Z. Elektroch.* **12** [1906] 563), der Sprengwirkung durch Aufbauchung im Bleizylinder (TRAUZZL) s. bei H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 9, auch **15** [1920] 173), der Stauchung und Aufbauchung von Bleizylindern bei Detonation von geschmolzenem und festem Salz s. (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* **7** [1928] 154), der Explosionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren s. bei H. KAST (l. c. S. 31; *Z. ang. Ch.* **36** [1923] 74).

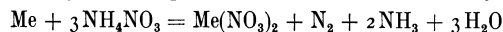
*Reactions
with Other
Substances
Elements*

Verhalten gegen andere Stoffe.

Elemente. Mit H reagiert NH₄NO₃ bei der stillen elektr. Entladung unter Red. zu NH₄NO₂, NO₂ und NH₃, S. MIYAMOTO (*Bl. chem. Soc. Japan* **9** [1934] 139, 149). — P verbrennt in geschmolzenem NH₄NO₃ bei allmählichem Eintragen unter glänzender Lichterscheinung, R. F. MARCHAND (*J. pr. Ch.* **13** [1838] 442). — Die Rk. erfolgt hauptsächlich unter N-Entw. nach:



In dem Maße, wie die dabei gebildete Phosphorsäure zunimmt, tritt schwacher Geruch nach Stickstoffoxyden auf, C. WINKLER (*Ber.* **33** [1900] 1694). — Mit den unedleren Metallen Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Pb, aber auch mit den edleren Bi und Cu reagiert geschmolzenes NH₄NO₃, besonders bei feiner Verteilung des Metalls (Folie, Blech) oder bei Temp. von 10° bis 20° über dem Schmp. lebhaft bis heftig unter Bildg. von entsprechenden Nitraten, von N, NH₃ und H₂O nach:



Al, Mn, Cr, Fe, Sn, Sb werden nicht angegriffen, möglicherweise infolge Bildg. einer unlösl. Oxydschicht. Auch Hg reagiert nicht, Ag nur wenig. Bei Ggw. von etwas NH₄Cl in der Schmelze wird Au gelöst, W. R. HODGKINSON, A. H. COOTE (*Chem. N.* **90** [1904] 142), W. R. HODGKINSON (*J. Soc. chem. Ind.* **32** [1913] 519), L. LOVITON (*Ann. Chim. anal.* **14** [1909] 325), L. F. AUDRIETH, M. T. SCHMIDT (*Pr. nat. Acad. Washington* **20** [1934] 223), s. auch ältere Angaben bei J. B. EMMETT (*Am. J. Sci.* **18** [1830] 259), ferner in bezug auf das Verh. von Edelmetallen wie Hg, Ag, Pd hierzu in Widerspruch stehende Angaben bei W. R. HODGKINSON, N. E. BELLAIRS (*Chem. N.* **71** [1895] 280; *Pr. chem. Soc.* **11** [1895] 114). — Die Einw. des NH₄NO₃ auf Metalle wird von W. SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* **14** [1895] 629) auf die Ggw. von freiem HNO₃ in der Schmelze zurückgeführt. — Zur Einw. des NH₄NO₃ auf Metallpulver s. auch bei der therm. Zers. unter „Einfluß fremder Stoffe“ S. 109.

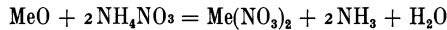
¹⁾ Definiert durch das Prod. aus spezif. Energie, kub. Dichte und Detonationsgeschwindigkeit.

Nichtmetallverbindungen. Beim Behandeln mit 30%igem H₂O₂ addiert NH₄NO₃ weder bei 0° noch bei 100° aktiven Sauerstoff, J. RUDENKO (*J. Russ. Ges. [chem.]* **44** [1912] 1212). — Ist in fl. H₂S unlösl., reagiert aber damit unter Bildg. von Sulfid und freiem S, G. N. QUAM (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 103). — Reagiert mit H₂SO₄ je nach den Mengen- und Temperaturverhältnissen verschieden. Bei Anwendung einer nicht zu großen, weniger konz. Säuremenge und bei nicht zu hoher Temp. (90° bis 120°) entweicht HNO₃, beim Arbeiten mit einem großen Überschuß konz. Säure bei etwa 150° wird N₂O und H₂O gebildet, J. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **2** [1841] 47). — Neben dem N₂O entsteht bei dieser Rk. auch O₂ und N₂. Bei sofortigem Erhitzen der Mischung von Salz und konz. Säure überwiegt N₂O beträchtlich (84 bis 86%), bei längerem Stehen oder bei Anwendung von H₃PO₄ nimmt seine Menge ab. Es wird die intermediäre Bildg. von Nitramid NH₂NO₂ angenommen, das unter Wasserentziehung in N₂O, unter Wasseraufnahme in NH₃ und HNO₃ übergeht. HNO₃ zerfällt weiter in O₂ und NO₂, das letztere reagiert mit NH₃ unter Bildg. von Stickstoff, T. L. DAVIS, A. J. J. ABRAMS (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 1043).

*Nonmetal
Compounds*

Metalloxyde und Salze. Reagiert mit geschmolzenem KNO₃ unter explosionsartiger Umsetzung und lebhafter Feuererscheinung, D. TOMMASI (*Chem. N.* **43** [1881] 242). — Setzt sich im Gemisch mit der stöchiometr. Menge KClO₃ bei etwa 120° plötzlich unter Bildg. von KNO₃ und verschiedenen gasförmigen Prodd. um, die durch die Zers. von intermediär auftretendem NH₄ClO₃ entstehen. Die Wärmetönung der Rk. beträgt für die erste Stufe (Bildg. von NH₄ClO₃ ohne nachfolgende Zers.) 44 kcal, für die erste und zweite Stufe (Bildg. und Zers. von NH₄ClO₃) 125 kcal, R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 115). — Die Metalloxyde CuO, UO₃, MgO, CdO, PbO, CaO, NiO, HgO, BaO, ZnO lösen sich in geschmolzenem NH₄NO₃ unter Bildg. von entsprechenden Nitraten, NH₃ und H₂O nach:

*Metal Oxides
and Salts*



Mit der Schmelze reagieren nicht BeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂O₃, ThO₂, SnO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃, WO₃, während sich Nitrate wie Th(NO₃)₄, Be(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ darin lösen. Carbonate wie BaCO₃, MnCO₃, CaCO₃ gehen in der Schmelze in die entsprechenden Nitrate über, Zn- und Pb-Sulfid werden langsam angegriffen unter Bildg. von Nitraten, Sulfaten, etwas H₂S, NH₃ und H₂O. Unter Oxydation erfolgt die Einw. bei Cu^I-Oxyd, Fe^{II}- und Sn^{II}-Chlorid, Cr^{II}-Nitrat. Aus der Schmelzlg. von NH₄NO₃ und NH₄-Arsenat bezw. Bi- oder Sb-Nitrat können die Elemente elektrolytisch abgetrennt werden; die beiden letzteren gehen aber bei Stromunterbrechung sofort wieder in Lsg., L. F. AUDRIETH, M. T. SCHMIDT (*Pr. nat. Acad. Washington* **20** [1934] 223, 224). — Auch La₂O₃ löst sich in geschmolzenem NH₄NO₃. Durch therm. Zers. des überschüssigen NH₄NO₃ wird La(NO₃)₃ erhalten, L. F. AUDRIETH, E. E. JUUKOLA, R. E. MEINTS, B. S. HOPKINS (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 1307). — Bei vorsichtigem Erhitzen von BaCO₃ oder SrCO₃ mit NH₄NO₃ entweicht (NH₄)₂CO₃ und die entsprechenden Nitrate bleiben zurück, E. SELVATICI (*Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Distill. France* **27** [1910] 669; *C.* **1910** I 1109). — Mit Oxalaten wie CaC₂O₄ reagiert NH₄NO₃ bei Rotglut unter Entw. von CO₂ und NO₂, W. OECHSNER DE CONINCK (*Bl. Acad. Belg.* **1911** 332). — Beim Erhitzen mit HgJ₂ werden Joddämpfe entwickelt, die beim Abkühlen wieder absorbiert werden, I. GUARESCHI (*Atti Acad. Torino* **50** [1915] 231; *C. A.* **1915** 2358).

Organische Stoffe. Über das Verh. beim Erhitzen mit organ. Stoffen s. die therm. Zers. unter „Einfluß fremder Stoffe“ S. 109.

*Organic
Substances
Solubility*

Löslichkeit.

Über die Löslichkeit in nichtwss. Lösungsm. s. „Nichtwäßrige Lösung“ S. 131, in fl. und wss. NH₃ sowie in reinem und wss. HNO₃ s. die entsprechenden Systeme auf S. 138, 140, 141.

In Wasser. Ältere bezw. Einzelangaben der Löslichkeit s. bei HARRIS (*C. r.* **24** [1847] 818), J. J. POHL (*Ber. Wien. Akad.* **6** [1851] 595), MULDER (*Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water in: Scheikundige verhandelingen en onderzoeking, Rotterdam* 1864, *Tl.* 3, S. 94, 95), W. SCHWARZ (*Preisschrift Univ. Göttingen* 1892, S. 42; *Z. Kryst.* **25** [1896] 613), H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 281), W. MÜLLER (*Z. phys. Ch.* **31** [1899] 356), W. MÜLLER, P. KAUFMANN (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 497), F. A. H. SCHREINEMAKERS, W. C. DE BAAT (*Arch. Néerland* [2] **15** [1911] 415), P. P. FEDOTIEFF, J. KOLTUNOFF (*Z. anorg. Ch.* **85** [1914] 251), H. HUNT (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 3511), C. F. PRUTTON, J. C. BROSHEER, S. H. MARON (*J. Am. Soc.* **57** [1935] 1657). — Näherungswerte zwischen 12° und 139° s. bei E. RENGADE (*Rev. générale Sci. pures appl.* **28** [1917] 494; s. auch *Chim. Ind.* **7** [1922] 391 T [1093]).

In Water

Eine Übersicht über die Löslichkeitsverhältnisse gibt Fig. 13. F ist der Schmp. des NH₄NO₃, CG die metastabile Fortsetzung der Löslichkeitskurve von Modifikation III.

Löslichkeit unter Berücksichtigung der verschiedenen Modifikationen des Bodenkörpers, Konz. in Gew.-% NH₄NO₃:

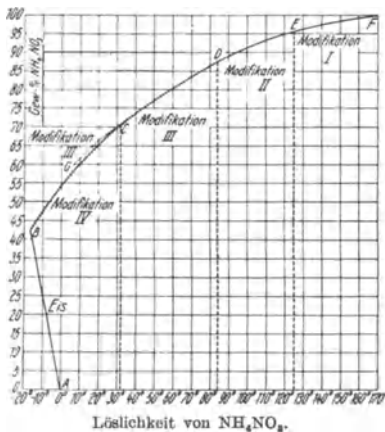
Temp.	0.00°	5.00°	10.00°	15.00°	20.00°	25.00°	30.00°	32.00°	33.00°	36.00°	39.00°	42.00°	45.00°
Gew.-%	54.23	57.23	60.05	62.76	65.24	67.63	69.90	70.77	71.12	72.21	73.27	74.32	75.34
Bodenkörper	Modifikation IV								Modifikation III				

S. auch Gleichungen zur Wiedergabe der Messungen, E. COHEN, H. L. BREDÉE (*Z. phys. Ch.* **117** [1925] 148, 150). — Löslichkeit von Modifikation IV bei 32.00°: 70.68 Gew.-%, von Modifikation III bei 32.50°: 70.81 Gew.-%, E. COHEN, J. KOOY (*Akad. Amsterdam Versl.* **32** [1923] 952; *Z. phys. Ch.* **109** [1924] 90). — Weitere Messungen der Löslichkeit von Modifikation IV und III zwischen 26.7° und 39.2° s. bei P. MONDAIN MONVAL (*C. r.* **177** [1923] 177; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 128; *Bl. Soc. chim.* [4] **39** [1926] 39).

Temp.	6.2°	16.9°	24.5°	31.9°	34.3°	38.1°	43.7°	51.5°	58.4°	71.4°	81.4°	83.8°	85.6°
Gew.-%	59.70	64.64	68.03	71.05	71.84	73.80	75.71	78.04	80.24	83.96	86.56	87.11	87.84
Bodenkörper	Modifikation III (metastabil)				Modifikation III (stabil)								

Temp.	90.4°	93.7°	95°	99°	100.1°	112°	120.8°	122°	133°	135.8°	146°	157°	170°
Gew.-%	88.99	89.70	89.96	91.24	91.10	93.76	95.23	95.61	96.80	97.14	97.99	98.95	100
Bodenkörper	Modifikation II							Modifikation I					

Fig. 13.



Ausgewählte Werte nach I. L. MILLICAN, A. F. JOSEPH, T. M. LOWRY (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 961, 962). — Auf der Löslichkeitskurve zeigt sich die Umwandlung des Bodenkörpers NH₄NO₃ bei 125° durch einen Knick, diejenigen bei 84° und 32° machen sich nicht bemerkbar. Aus dem Ausbleiben des Knicks bei 32° geht hervor, daß sich die von 31.9° bis 6.2° gemessenen Löslichkeiten auf die in diesem Temperaturgebiet metastabile Modifikation III als Bodenkörper beziehen. Eine Löslichkeitsbest. bei 0° ergibt unter Mitbenutzung älterer Messungen von W. MÜLLER, P. KAUFMANN (l. c.) ein der Modifikation IV als Bodenkörper zugeordnetes Kurvenstück, bei dem der Knick bei 32° deutlich in Erscheinung tritt, I. L. MILLICAN, A. F. JOSEPH, T. M. LOWRY (l. c. S. 960, 962, 963).

Temp.	0°	20°	40°	60°	80°	98°
Gew.-%	54.20	64.00	74.64	80.41	86.44	91.15
Bodenkörper	Modifikation IV		Modifikation III			Modifikation II

E. A. NIKITINA (*Žurnal obščej Chim.* [russ.] **3** [1933] 515, 516). — Löslichkeitsmessungen zwischen 0° und 98.5° s. auch bei A. A. KASANZEW (*S. S. S. R. Naučno-techn. Otdel V. S. N. Ch.* [russ.] Nr. 16 [1923] 24).

Temp.	—10°	0°	25°	35°	55°	80°	86°	100°	130°
Gew.-%	47.24	54.94	68.19	72.21	79.40	85.68	86.89	89.41	95.64
Bodenkörper	Modifikation IV			Modifikation III			Modifikation II		Modifikation I

Temp.	—3.0°	—5.5°	—7.9°	—10.6°	—14.4°	—15.6°	—16.90°
Gew.-%	7.85	14.42	20.15	26.98	37.41	39.87	42.30
Bodenkörper	Eis						Eis + Modifikation IV

N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 172, 176, 181).

— Ältere Bestst. von Punkten auf der Eiskurve von F. RÜDORFF (*Pogg. Ann.* **114** [1861] 71, **145** [1872] 608; s. auch *Ber.* **2** [1869] 68), L. C. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25** [1872] 544; *Bl. Soc. Vaudoise Sci. natur.* [2] **11** [1872] 27; *Z. phys. Ch.* **22** [1897] 240), J. TOLLINGER (*Ber. Wien. Akad.* **72** II [1875] 558, 560), F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49** [1875] 20, 206, 266, [5] **1** [1876] 49, 354, 446; *Jber.* **1875** 66, **1876** 53), F.-M. RAOULT (*C. r.* **87** [1878] 169, **98** [1884] 509), W. H. RODEBUSH (*J. Am. Soc.* **40** [1918] 1210) ordnen sich den obigen Messungen von N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c.) gut ein. Die eutekt. Temp. wird zwischen -17.4° und -16.67° , die Zus. der Lsg. zwischen 41.2 und 43.7 Gew.-% NH₄NO₃ angegeben. — Über eutekt. Gefrierpunktserniedrigung s. E. KORDES (*Z. anorg. Ch.* **154** [1926] 93, 98, **167** [1927] 97, 101, **173** [1928] 1, 7). — Schmelzwärme des Kryohydrats Eis + NH₄NO₃: 68.4 kcal/kg, H. GRÖBER (*Dissert. München T. H.* 1908, S. 24).

Interpolationsformel. Im Temperaturbereich zwischen 170° und 50° kann die Löslichkeit des NH₄NO₃ durch die Gleichung von I. SCHRÖDER (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 449):

$$\ln N = -L/R (1/T - 1/T_f)$$

dargestellt werden, wo N den Molenbruch des gelösten Salzes in der bei der absol. Temp. T gesätt. Lsg., T_f die absol. Schmelztemp., L die molare Schmelzwärme des festen Salzes, R die Gaskonstante in cal bedeuten, A. W. DAVIDSON (*J. chem. Education* **10** [1933] 234).

Löslichkeit bei hohen Drucken. Ein Löslichkeitsdiagramm von NH₄NO₃ (Modifikation IV) und Eis (Modifikation VI) bei 25° und Drucken bis über 12000 bar (1 bar = 10^6 dyn/cm²) s. bei L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 4530, 4533).

Übersättigung. S. hierzu D. GERNEZ (*C. r.* **60** [1865] 1029), D. N. BHATTACHARYYA, N. DHAR (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 405).

Wäßrige Lösung von Ammoniumnitrat.

Lösungswärme. Ältere Messungen s. bei F. RÜDORFF (*Ber.* **2** [1869] 68), A. WINKELMANN (*Pogg. Ann.* **149** [1873] 25), P.-A. FAYRE, C.-A. VALSON (*C. r.* **77** [1873] 803), J. TOLLINGER (*Ber. Wien. Akad.* **72** II [1875] 540, 547).

Erste Lösungswärme L (beim Auflösen in einer praktisch unendlich großen Menge Wasser) in kcal/Mol:

Temp.	Mol H ₂ O	L	Autor und Literatur
10° bis 15°	50 bis 100	-6.20	M. BERTHELOT (<i>Ann. Chim. Phys.</i> [5] 4 [1875] 101)
18°	200	-6.32	J. THOMSEN (<i>J. pr. Ch.</i> [2] 17 [1878] 170, 178)
0°	110 bis 120	-6.48	} P. MONDAIN-MONVAL (<i>C. r.</i> 176 [1923] 891; <i>Ann. Chim.</i> [10] 3 [1925] 91)
19°	110 bis 120	-6.2	

Integrale Lösungswärme, d. h. die beim Auflösen von 1 Mol Salz bis zur Sättigung auftretende Wärmemenge: -4.0 kcal; letzte (theoret.) Lösungswärme, d. h. die beim Auflösen von 1 Mol Salz in der gesätt. Lsg. auftretende Wärmemenge: -3.6 kcal; Temp. 18° , CH. M. VAN DEVENTER, H. J. VAN DE STADT (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 54). — Letzte Lösungswärme, extrapoliert aus den Lösungswärmen für konz. Lsgg., bei 0° : -3.04 kcal, bei 19° : -3.06 kcal, P. MONDAIN-MONVAL (l. c.; l. c. S. 114).

Intermediäre Lösungswärme in kcal/Mol, d. h. die Wärmemenge beim Auflösen von 1 Mol Salz in einer Lsg. der Konz. c, die dabei in die Konz. c' (c' im vorliegenden Fall im Durchschnitt etwa gleich $c + 2\%$) übergeht; für die Modifikationen IV und III des Salzes bei 28° bzw. 36° :

c in Gew.-%	0	20.0	34.8	50.0	56.8	57.0	65.6	70.0	70.6
Modifikation IV	-5.90	-4.62	—	-3.33	-3.19	—	-3.02	—	-2.93*
Modifikation III	-5.35	—	-3.44	—	—	-2.86	—	-2.54	-2.53*

*) letzte Lösungswärme, extrapoliert aus einer Messung der Lösungswärme bei 31.8° für die bei dieser Temp. gesätt., 70.6 Gew.-% NH₄NO₃ enthaltende Lsg., P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **177** [1923] 178; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 113). — Intermediäre Lösungswärme für die Modifikation IV und III

bei der Umwandlungstemp. 32,3°; mittlere Konz. $c_m = (c' - c)/2$, wo $c' - c$ von etwa 0.7 bis 2.5 Gew.-% variiert:

c_m in Gew.-%	13.77	27.50	41.29	54.77	68.75
Modifikation IV	-4.903	-4.120	-3.584	-3.200	-2.940
Modifikation III	-4.509	-3.717	-3.187	-2.796	-2.539

S. auch Gleichungen für die Wiedergabe der beiden Messungsreihen, E. COHEN, W. D. HELDERMAN (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 568; *Z. phys. Ch.* **113** [1924] 154); s. ferner E. COHEN, H. L. BREDÉE (*Z. phys. Ch.* **117** [1925] 155). — Über eine Beziehung zwischen der Kontraktion und der Lösungswärme s. M. LEWALT-JESERSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* **47** [1915] 177; *C.* **1916** I 779).

Heat of
Dilution

Verdünnungswärme. Intermediäre Verdünnungswärme Q in cal/Mol NH₄NO₃, d. h. die Wärmemenge, die frei wird, wenn einer Lsg., die x Mol H₂O auf 1 Mol NH₄NO₃ enthält, so viel Wasser zugesetzt wird, daß die gesamte Wassermenge y Mol H₂O beträgt; Temp. 18°:

x	y →	3	5	10	20	50	100	200
2.5		-334	-641	-1259	-1789	-2292	-2509	-2614
3		—	-307	-925	-1455	-1958	-2175	-2280
5		—	—	-618	-1148	-1651	-1868	-1973
10		—	—	—	-530	-1033	-1250	-1355
20		—	—	—	—	-503	-720	-825
50		—	—	—	—	—	-217	-322
100		—	—	—	—	—	—	-105

J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen, Leipzig* 1883, Bd. 3, S. 37, 96). — Q für eine Lsg., die 1 Mol NH₄NO₃ in 2.5 Mol H₂O enthält (64.00 Gew.-% NH₄NO₃), beim Verdünnen auf x Mol H₂O bei 18.2° und 25.0° (Mittelwerte aus je 5 bis 10 Messungen):

Temp.	18.2°						25.0°				
x	80.2	99.1	133.0	164.9	200.3	232.0	99.2	133.7	167.0	201.6	231.3
Q	-2408	-2462	-2520	-2561	-2588	-2607	-2280	-2333	-2369	-2385	-2392

S. auch Gleichungen für die Wiedergabe der beiden Messungsreihen, B. LERNER-STEINBERG (*Z. phys. Ch.* **122** [1926] 121), vgl. auch H. v. WARTENBERG, B. LERNER-STEINBERG (*Z. phys. Ch.* **122** [1926] 113). — Weitere Messungen von Q beim Verdünnen der gesätt. Lsg. bei 0° und 19° s. bei P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **176** [1923] 891; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 97, 98, 105).

Differentiale Verdünnungswärme Q_d in cal/Mol H₂O, d. h. die Wärmemenge, die bei Zugabe von 1 Mol H₂O zu einer unendlich großen Menge der Lsg. frei wird, berechnet aus den Dampfdrücken der Lsg. nach der Gleichung von KIRCHHOFF für den Temperaturbereich 0° bis 100°, und maximale Verdünnungsarbeit A in cal für 0° und 100°, Konz. x Mole H₂O auf 1 Mol NH₄NO₃:

x	3.669	4.934	7.631	11.46	19.91	34.01
Q_d	-223	-181	-113	-74	-26	-12
$A_{0°}$	144	115	81	58	36	23
$A_{100°}$	279	223	152	106	58	35

R. FRICKE, L. HAVESTADT (*Z. Elektroch.* **33** [1927] 448, 451). — Angaben von Q_d zwischen 0° und 10°, $A_{0°}$ und $A_{10°}$ s. bei R. FRICKE (*Z. Elektroch.* **35** [1929] 632), weitere Angaben s. bei G. RÜMELIN (*Dissert. Freiburg* 1905, S. 33, 39; *Z. phys. Ch.* **58** [1907] 465), W. S. TUCKER (*Phil. Trans. A* **215** [1915] 349).

Integrale Verdünnungswärme, d. h. die Wärmemenge, die beim Verdünnen von der Konz. c auf unendliche Verd. frei wird, für eine 0.1 n-NH₄NO₃-Lsg. bei 25°: -65 cal/Mol Salz, J. ZIRKLER (*Z. phys. Ch. A* **164** [1933] 136).

Temperaturabhängigkeit der Verdünnungswärme im Temperaturintervall von 0° bis 35° s. F. R. PRATT (*J. Franklin Inst.* **185** [1918] 682, 687).

Physikalische Eigenschaften.

Dichte. D₄ bei verschiedenen Temp., Konz. in Gew.-% NH₄NO₃; Messungen auf Vak. reduziert:Physical
Properties
Density

Gew.-%	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	80°
1	1.0043	1.0039	1.0023	1.0011	0.9996	0.9961	0.9919	0.9870	0.9755
2	1.0088	1.0082	1.0064	1.0051	1.0036	1.0000	0.9958	0.9908	0.9793
4	1.0178	1.0168	1.0147	1.0132	1.0116	1.0079	1.0036	0.9985	0.9869
6	1.0268	1.0254	1.0230	1.0214	1.0197	1.0158	1.0114	1.0063	0.9946
8	1.0358	1.0340	1.0313	1.0297	1.0278	1.0238	1.0193	1.0142	1.0024
10	1.0448	1.0427	1.0397	1.0380	1.0360	1.0319	1.0272	1.0221	1.0102
12	1.0539	1.0515	1.0482	1.0464	1.0443	1.0400	1.0352	1.0301	1.0181
14	1.0630	1.0603	1.0567	1.0548	1.0527	1.0482	1.0433	1.0381	1.0261
16	1.0721	1.0691	1.0653	1.0633	1.0612	1.0565	1.0515	1.0462	1.0341
18	1.0813	1.0780	1.0740	1.0719	1.0697	1.0649	1.0598	1.0544	1.0424
20	1.0905	1.0870	1.0828	1.0806	1.0783	1.0734	1.0682	1.0627	1.0506
22	1.0997	1.0960	1.0916	1.0894	1.0870	1.0820	1.0767	1.0711	1.0589
24	1.1090	1.1051	1.1005	1.0982	1.0958	1.0907	1.0852	1.0796	1.0673
26	1.1183	1.1142	1.1095	1.1071	1.1047	1.0994	1.0938	1.0882	1.0758
28	1.1277	1.1234	1.1186	1.1161	1.1136	1.1082	1.1025	1.0968	1.0844
30	1.1371	1.1327	1.1277	1.1252	1.1226	1.1171	1.1113	1.1055	1.0931
35	1.1613	1.1565	1.1512	1.1486	1.1458	1.1402	1.1342	1.1281	1.1154
40	1.1862	1.1810	1.1754	1.1727	1.1697	1.1640	1.1579	1.1515	1.1385
45	1.2118	1.2062	1.2003	1.1975	1.1943	1.1885	1.1822	1.1757	1.1623
50	1.2380	1.2320	1.2258	1.2229	1.2195	1.2136	1.2072	1.2006	1.1868

J. A. BEATTIE in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 59, nach krit. Prüfung zahlreicher Angaben umgerechnet und interpoliert aus den Messungen in erster Linie von C. BENDER (*Wied. Ann.* **20** [1883] 566), M. C. CHÉNEVEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12** [1907] 218), W. W. NICOL (*Phil. Mag.* [5] **16** [1883] 129), W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 721), F. ZECCHINI (*Gazz.* **35** II [1905] 75, 76), C. FORCH (*Wied. Ann.* **55** [1895] 112, 117), S. DE LANNOY (*Z. phys. Ch.* **18** [1895] 457), in zweiter Linie von G. TH. GERLACH (*Ch. Ind.* **9** [1886] 244; *Z. anal. Ch.* **26** [1887] 503, **27** [1888] 282, 310), Y. SOMERSALO (*Övers. Finska Vetensk. Soc. Förh.* **56** A Nr. 10 [1914] 4, 9), N. TSCHERNAJ (*J. Russ. Ges. [chem.]* **21** [1889] 76). — D₄, Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	20°	40°	60°	80°	100°	Gew.-%	120°	140°	160°	180°
20	1.0830	1.0725	1.0620	1.0515	1.0410	80	1.3285	—	—	—
30	1.1275	1.1160	1.1045	1.0935	1.0820	90	1.3930	1.3785	—	—
40	1.1750	1.1630	1.1510	1.1390	1.1270	94	1.4210	1.4065	1.3940	—
50	1.2250	1.2130	1.2005	1.1875	1.1745	97	—	1.4285	1.4165	1.4060
60	1.2785	1.2660	1.2525	1.2395	1.2265	extrapolierte Werte				
70	—	1.3220	1.3090	1.2960	1.2825					
80	—	—	1.3685	1.3555	1.3420					
90	—	—	—	—	1.4075					
						Gew.-%				
						160°	180°	200°	220°	
						99	1.4325	1.4225	1.4120	1.4030

F. M. A. HOEG (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 115).

Einige weitere Dichtemessungen (ausgewählte Arbeiten):

D₄¹⁵, 5 bis 50 Gew.-% F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 17, 39),

D₄¹⁶, 0 bis 4.8 g Salz/1000 g Lsg. D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 107),

D₄²³, 4 bis 42 Gew.-% H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 281; *Gazz.* **27** I [1897] 122),

D₄²⁵, 0.26 bis 4.66 Äquival/l F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 726).

D₄²⁵, aus Präzisionsmessungen des spezif. Vol. umgerechnete, ausgewählte Werte:

Gew.-%	0	1	5	15	25
D ₄ ²⁵	0.997077	1.001116	1.017305	1.058956	1.102770
Gew.-%	35	45	55	65	68
D ₄ ²⁵	1.148983	1.197763	1.249369	1.304109	1.321248

S. auch über den Einfluß hoher Drucke bis 10000 bar (1 bar = 10⁶ dyn/cm²) auf das spezif. Vol., L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 4522, 4524). — Weitere Präzisionsmessungen von D₄²⁵, Konz. 1.155 bis 7.4567 Äquival/l s. bei R. LÜHDEMANN (*Dissert. München* 1933; *Z. phys. Ch.* B **29** [1935] 143); D₄³², 24.51 bis 66.73 Gew.-%, E. COHEN, J. KOOY (*Akad. Amsterdam Versl.* **32** [1923] 952; *Z. phys. Ch.* **109** [1924] 91). — D₄ bei Temp. von 15.0° bis 35.0° für eine 5- und eine 10%ige Lsg., A. H. SAVOLAHTI (*Soc. Fenn. Comment.* **1** Nr. 15 [1922/1923] 8). — D₄¹⁰⁰ (zwischen 99.75° und 100.15°):

Gew.-%	1.00	2.08	5.27	10.5	20.7	30.9	40.9	50.9	61.8	71.8	81.4	86.8
D ₄ ¹⁰⁰	0.962	0.964	0.978	0.997	1.039	1.082	1.129	1.175	1.237	1.293	1.355	1.383

A. J. RABINOWITSCH (*Z. phys. Ch.* **99** [1921] 422). — D₄ bei Temp. von 0° bis 100°, Konz. von 2.00 bis 59.94 Gew.-%, GORKE (*Dissert. Leipzig* 1905) zitiert nach ABEGG, *Bd. 3, Tl. 3*, S. 316.

Spezif. Vol. v bei 32.30° (Umwandlungstemp. der Modifikationen III ⇌ IV):

Gew.-%	10.01	20.05	30.08	39.95	49.81	59.52	69.62
v _{32.30°}	0.96628	0.92839	0.89165	0.85630	0.82167	0.78850	0.75492

S. auch eine Gleichung für die Wiedergabe der Messungen, E. COHEN, W. D. HELDERMAN, A. L. TH. MOESFELD (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 360, 361; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 138). — v bei 32.3° und 50.00°:

Gew.-%	14.99	25.00	34.99	44.98	54.98	64.98	70.65	74.99
v _{32.3°}	—	0.91012	0.87377	0.83829	0.80374	0.77003	0.75125	—
v _{50.00°}	0.95525	0.91828	0.88207	0.84630	0.81122	0.77710	—	0.74348

S. auch Gleichungen für die Wiedergabe der beiden Messungsreihen, E. COHEN, H. L. BREDÉE (*Z. phys. Ch.* **117** [1925] 147, 149).

Gesättigte Lösung. Dichte D₄^t der gesätt. Lsg. bei der Temp. t, Sättigungskonz. in Gew.-%:

t	0°	10°	15°	20°	25°	30°	32°	32.3°	34°	36°	38°	40°
Gew.-%	54.33	58.85	62.51	65.63	68.29	70.74	71.72	71.87	72.35	73.05	73.85	74.79
D ₄ ^t	1.264	1.2909	1.3003	1.3103	1.3200	1.3303	1.3345	1.3351	1.3380	1.3411	1.3438	1.3464

J. A. BEATTIE in *Internat. crit. Tables*, *Bd. 3*, S. 104, umgerechnet aus den Messungen von W. MÜLLER, P. KAUFMANN (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 499).

t	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°	160°*	170°*
Gew.-%	66.1	73.3	80.2	85.9	91.0	94.7	97.4	99.4*	100*
D ₄ ^t	1.3115	1.3415	1.3519	1.3940	1.4145	1.4260	1.4320	1.4360*	1.4370*

*) extrapolierte Werte, F. M. A. HOEG (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 116). — Für die bei 32.00° gesätt. Lsg. enthaltend 70.68 Gew.-% Salz; D₄^{32.00} = 1.3322, für die bei 32.50° gesätt. Lsg. enthaltend 70.81 Gew.-% Salz; D₄^{32.50} = 1.3329, E. COHEN, J. KOOY (l. c. S. 951; l. c. S. 90). — Eine Best. bei 15° s. bei F. STOLBA (*J. pr. Ch.* **97** [1866] 503).

Dichte beim Siedepunkt. S. unter „Siedepunkt“ S. 123.

Dichtemaximum. Temp. t des Dichtemaximums von Lsgg. der Konz. C_{valal} = Äquival NH₄NO₃/1000 g H₂O und äquivalente Erniedrigung Δ_{val} bezogen auf das Dichtemaximum von Wasser 3.96° nach der Wasserstoffskala:

C _{valal}	0.0575	0.1215	0.2573
t	3.19° ± 0.01°	2.36° ± 0.01°	0.56° ± 0.01°
Δ _{val}	13.4	13.2	13.2

F. DREYER (*Izvēstija Peterburgskago politechn. Inst.* [russ.] **14** [1910] 198), s. auch L. B. V, S. 439. — Erniedrigung Δ der Temp. des Dichtemaximums von Wasser, Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	1.0	0.25	0.125	0.0625
Δ	14.4	3.6	1.8	0.9

R. WRIGHT (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 121). — S. auch Angaben für 4 bis 44 Gew.-% Salz bei S. DE LANNON (*Z. phys. Ch.* **18** [1895] 457, 458).

*Volume
Change on
Dissolution*

Volumenänderung beim Lösen. Die Auflösung des NH₄NO₃ ist mit einer starken Volumenvergrößerung verbunden. — Dilatation je 100 g Lsg. ΔV = V_{Lsg.} - (V_{Salz} + V_{Wasser}) in cm³ bei 23°, in Abhängigkeit von der Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	4	7	14	21	28	42	63
ΔV	0.1764	0.1162	0.2417	0.5151	0.8117	1.7182	2.9796

S. auch Messungen der Dilatation beim Auflösen von NH₄NO₃ in wss. HNO₃, KNO₃, NH₄Cl, die größer sind als in H₂O allein, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 281; *Gazz.* **27** I [1897] 123). — Weitere Literatur, auch über Volumenänderung (Kontraktion) beim Verdünnen: GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* [2] **1** [1816] 214), E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 365), R. BROOM (*Pr. Edimb. Soc.* **13** [1886] 172; *Wied. Ann. Beibl.* **1886** 604), G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* **27** [1888] 348), M. ROGOW (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 657), A. GERITSCH (*J. Russ. Ges. [chem.]* **23** I [1891] 353; *Wied. Ann. Beibl.* **1891** 748), A. TAFEL (*Trans. Faraday Soc.* **19** [1923/1924] 103).

Molvolumen. Ältere Arbeiten: I. TRAUBE (*Z. anorg. Ch.* **3** [1893] 20), D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 107). — Scheinbares Molvol. φ des gelösten NH₄NO₃ bei 25°, Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	0	1	5	10	15	20	25	35	45	55	68
φ_1	47.486	47.878	48.363	48.727	48.973	49.268	49.502	49.958	50.392	50.800	51.317
φ_2	47.558	47.906	48.358	48.720	49.013	49.273	49.514	49.961	50.384	50.795	51.326

φ_1 aus den auf 1 g Salz bezogenen Angaben von L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 4522) auf 1 Mol umgerechnet, φ_2 nach F. T. GUCKER JR. (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 316). — φ bei 25°, Konz. 0.03872 bis 1.22065 Äquival/l, W. GEFFCKEN, D. PRICE (*Z. phys. Ch. B* **26** [1934] 85), Konz. 1.555 bis 7.4567 Äquival/l, R. LÜHDEMANN (*Dissert. München* 1933; *Z. phys. Ch. B* **29** [1935] 143). — Über den Einfluß von Drucken bis 10000 bar (1 bar = 10⁶ dyn/cm²) s. L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (l. c. S. 4525, 4526). — Weitere Literatur: D. O. MASSON (*Phil. Mag.* [7] **8** [1929] 227), A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 3391), I. SASLAWSKY (*Žurnal obščej Chim.* [russ.] **3** [1933] 901).

Thermische Ausdehnung (Volumenänderung beim Erwärmen). Mittlerer Ausdehnungskoeff. $\gamma \cdot 10^6$ je Grad für verschiedene Temperaturintervalle, Konz. C_{mol} = Mol/l:

C _{mol}	0° bis 5°	5° bis 10°	10° bis 15°	15° bis 20°	20° bis 25°	25° bis 30°	30° bis 35°	35° bis 40°
0.5	78	134	189	239	284	324	359	403
1	158	202	247	288	325	359	388	424
2	273	301	333	364	388	415	441	462

C. FORCH (*Wied. Ann.* **55** [1895] 119). — γ bei Temp. von 10° bis 35°, Konz. von 5 bis 15 Gew.-% s. bei Y. SOMERSALO (*Övers. Finska Vetensk. Soc. Förh.* **56** A Nr. 10 [1914] 9), A. H. SAVOLAHTI (*Soc. Fenn. Comment.* **1** Nr. 15 [1922/1923] 7). — $\gamma \cdot 10^6$ bei 50° und 100°:

Gew.-%	4	12	20	44
50°	441	483	524	550
100°	761	731	712	650

S. DE LANNOY (*Z. phys. Ch.* **18** [1895] 457). — Volumenänderung ΔV und $\Delta'V$ in cm³ einer n- bzw. einer 0.5 n-Lsg., bezogen auf 10⁴ cm³ Lsg. bei 20°:

Temp.	20° bis 0°	20° bis 10°	20°	20° bis 30°	20° bis 40°	20° bis 50°
ΔV	-43.1	-25.7	0	34.4	72.1	120.2
$\Delta'V$	-43.1	-26.5	0	33.6	71.7	120.6

F. L. HAIGH (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1152). — S. ferner Angaben bei M. P. DE HEEN (*Mém. couronn. Acad. Belg.* **31** Nr. 4 [1881] 45), N. TSCHERNAJ (*J. Russ. Ges. [chem.]* **21** [1889] 73), H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 281).

Volumenänderung unter Druck. Volumenkompression k, d. h. Volumenabnahme von 1 cm³ Lsg. bei einer Drucksteigerung Δp von 1 bar auf Drucke von 1000 bis 10000 bar (1 bar = 10⁶ dyn/cm²). $k \cdot 10^4$ bei 25° ± 0.003°, Konz. der Lsg. in Gew.-% NH₄NO₃:

Δp	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
15 Gew.-%	351	626	850	1039	1205	1349	1478	1592	1701	1802
30 Gew.-%	309	556	762	935	1087	1222	1344	1451	1553	1650
37.5 Gew.-%	289	524	719	891	1039	1174	1300	—	—	—
45 Gew.-%	270	490	677	840	1001	1151	—	—	—	—
52.5 Gew.-%	250	467	667	—	—	—	—	—	—	—

s. auch spezif. Kompression kv (v bedeutet spezif. Vol.), d. h. Volumenabnahme von 1 g Lsg. bei der Drucksteigerung Δp , L. H. ADAMS, R. E. GIBSON (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 4524).

Thermal
Expansion

Volume
Change
Under
Pressure

Kompressibilitätskoeffizient β bei 20° zwischen 1 und 40 Atm. Druck:

Gew.-% . . .	0	11.10	11.50	19.10	20.38	28.00	30.36	40.50	40.55	47.80	49.75
$\beta \cdot 10^6$. . .	45.80	42.27	42.21	39.76	39.32	36.90	35.53	32.81	32.45	29.80	29.05

C. W. SWEITZER (*J. phys. Chem.* **31** [1927] 1173, 1190). — Weitere Literatur: W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 186), H. GILBAULT (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 438).

*Surface
Tension*

Oberflächenspannung. Ältere Bestst. nach der Meth. der Steighöhe in Capillaren; Angaben von Werten des Produktes aus Steighöhe und Dichte s. bei C.-A. VALSON (*C. r.* **74** [1872] 103), W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 209). — Oberflächenspannung γ in mg/mm bei Temp. zwischen 14.5° und 15.5°, bestimmt nach der Meth. des Maximaldrucks in Blasen, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.904	1.808	3.76	5.57	7.50
γ	7.941	8.047	8.252	8.487	8.745

C. FORCH (*Ann. Phys.* [4] **17** [1905] 753). — γ in dyn/cm bei 100.0°, bestimmt nach der Meth. des Maximaldrucks in Blasen, Konz. in Gew.-% H_2O :

Konz.	100.0	95.0	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	46.0	12.0	0.00
γ	58.7	59.2	60.1	61.6	63.3	65.3	67.5	68.5	85.5	103.8*

*) extrapoliert aus den Messungen von γ am geschmolzenen Salze (s. „Oberflächenspannung“ S. 104), P. REHBINDER (*Z. phys. Ch.* **121** [1926] 111). — Interpolationsformel für γ in dyn/cm, aus Messungen nach der Meth. des Tropfengewichts berechnet für eine Lsg. von 1 Äquival/1000 g H_2O und Temp. t zwischen 0° und 30°: $\gamma_t = 75.11 - 0.1357 t$, für eine Lsg. von 2 Äquival/1000 g H_2O zwischen 0° und 40°: $\gamma_t = 76.47 - 0.1412 t$, J. L. MORGAN, G. A. BOLE (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1755). — Eine Kurve für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konz. s. bei F. DE BLOCK (*Naturw. wetensch. Tijdschr.* **9** [1927] 65).

Über spezifische Kohäsion s. H. SENTIS (*Ann. Univ. Grenoble* **9** [1897] 78).

Viscosity

Innere Reibung. Ausflußzeiten von NH_4NO_3 -Lsgg. verschiedener Konz. und Temp. s. bei POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21** [1847] 83), A. SPRUNG (*Arch. phys. nat.* [2] **53** [1875] 119; *Pogg. Ann.* **159** [1876] 10).

Relative Viscosität $\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 20°, bezogen auf Wasser gleicher Temp., Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.1	0.5	1	2	3	4	5	6	7
$\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	0.9877	0.9706	0.9518	0.9378	0.955	0.985	1.032	1.109	1.194

L. W. ÖHOLM (*Finska Kemistsamfundets Medd.* **44** [1935] 37). — $\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 25°, bezogen auf Wasser gleicher Temp.:

C_{val}	0.125	0.25	0.5	1	2
$\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	0.9958	0.9908	0.9862	0.9722	0.9547

A. KANITZ (*Z. phys. Ch.* **22** [1897] 340). — $\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 100° (99.75° bis 100.15°), bezogen auf Wasser von 100°:

C_{val}	0.12	0.25	0.64	1.31	2.68	4.18	5.77	7.47	9.55	11.6	13.8	15.0
$\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.006	1.013	1.037	1.077	1.175	1.319	1.54	1.84	2.53	3.71	6.01	8.44

A. J. RABINOWITSCH (*Z. phys. Ch.* **99** [1921] 422). — $\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 18°, Konz. in Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol NH}_4\text{NO}_3$:

Konz.	3	4	5	6
$\eta/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.659	1.343	1.213	1.101

Die Abnahme der Viscosität beim Übergang der Lsg. mit 3 Mol H_2O in die mit 4 Mol $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol NH}_4\text{NO}_3$ ist viel größer als die durch weiteren Wasserzusatz verursachte Abnahme, A. HANTZSCH (*Ber.* **59** [1926] 1112). — Einige Messungen s. auch bei R. ABEGG (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 252), eine Formel zur Berechnung s. bei O. PULVERMACHER (*Z. anorg. Ch.* **113** [1920] 142).

Reibungskoeffizient η bei 25°:

C_{val}	1.279	1.454	2.245	2.587	2.909	3.636	4.664
$\eta_{25^\circ} \cdot 10^3$	8.602	8.579	8.500	8.565	8.627	8.850	9.308

F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 726). — Für eine 11.5 n-Lsg. bei 25°: $\eta \cdot 10^3 = 95.2$,

$\eta/\eta_{H_2O} = 2.5$, A. J. RABINOVICH [RABINOWITSCH] (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 955). — η bei verschiedenen Temp., Konz. $C_{\text{molal}} = \text{Mol}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$:

C_{molal}	1	2	3	4	5
$\eta_{10^\circ} \cdot 10^3$	16.208	15.398	15.010	14.433	15.022
$\eta_{110^\circ} \cdot 10^3$	12.195	11.693	11.682	11.792	11.942
$\eta_{130^\circ} \cdot 10^3$	7.879	7.872	7.894	8.032	8.281
$\eta_{175^\circ} \cdot 10^3$	3.960	4.076	4.240	4.398	4.564

G. TAMMANN, H. RABE (*Z. anorg. Ch.* **168** [1928] 76).

Fluidität. Relative auf Wasser von 25° bezogene Messungen für Konz. zwischen 2 und 59.94 Gew.-% und Temp. zwischen 0° und 100° s. bei GORKE (*Dissert. Leipzig* 1905) zitiert nach ABEGG, *Bd. 3, Tl. 3, S. 319*.

Diffusion. Diffusionskoeff. 2- bis 5%iger NH₄NO₃-Lsgg. gegen Wasser bei 14° bis 16°: $\Delta = 1.098 \text{ cm}^2/\text{Tag}$, J. C. GRAHAM (*Z. phys. Ch.* **59** [1907] 691). — Δ bei 20°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.1	0.25	0.5	1	2	4	7
Δ	1.403	1.356	1.343	1.312	1.291	1.251	1.228

L. W. ÖHOLM (*Finska Kemistsamfundets Medd.* **44** [1935] 51). — Weitere Literatur: T. GRAHAM (*Phil. Trans.* **140** [1850] 1, 805; *Lieb. Ann.* **77** [1851] 56, 129), J. H. LONG (*Phil. Mag.* [5] **9** [1880] 313; *Wied. Ann.* **9** [1880] 630, 632), R. ABEGG (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 253).

Osmose s. S. G. HEDIN (*Arch. Physiol.* **78** [1899] 205; *C.* **1900** I 206), F. E. BARTELL (*J. Am. Soc.* **36** [1914] 648, 650) F. E. BARTELL, C. D. HOCKER (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 1038, 1039).

LUDWIG-SORET-Phänomen. Über Bestst. nach einer opt. Meth. s. C. C. TANNER (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 75).

Adsorption. Blutkohle (Tierkohle) adsorbiert aus einer wss. NH₄NO₃-Lsg. sowohl das Kation als auch das Anion in geringer und vermutlich äquivalenter Menge, P. RONA, L. MICHAELIS (*Bioch. Z.* **94** [1919] 253, 258). Über Adsorption an Holzkohle s. S. ODÉN, H. ANDERSSON (*J. phys. Chem.* **25** [1911] 324, 326), M. N. CHAKRAVARTI, N. R. DHAR (*Koll. Z.* **45** [1928] 19, 20), an Mastix- und Eisenhydroxydsol s. N. SCHLOW, A. IWANITZKAJA (*Z. phys. Ch.* **100** [1922] 436, 438).

Adsorption

Dampfdruck p in mm Hg bei 0° und 100° (die letzteren Werte aus den Messungen der Dampfdruckerniedrigung von G. TAMMANN, s. S. 122, umgerechnet), Konz. in Molen H₂O/Mol NH₄NO₃:

Vapor Pressure

Konz.	3.669	4.934	7.631	11.46	19.91	34.01	∞
p_0	3.509	3.706	3.944	4.118	4.287	4.391	4.579
p_{100°	521.5	562.5	619.0	659.0	702.5	724.5	760.0

R. FRICKE, L. HAVESTADT (*Z. Elektroch.* **33** [1927] 448). — p bei 0° und 10°, Konz. in Molen H₂O/Mol NH₄NO₃:

Konz.	3.121	4.733	6.248	15.01
p_0	3.388	3.694	3.864	4.313
p_{10°	6.649	7.296	7.658	8.561

R. FRICKE, J. LÜKE (*Z. Elektroch.* **35** [1929] 632). — Weitere Werte von p bei 100° ebenfalls aus den Messungen der Dampfdruckerniedrigung des Wassers von G. TAMMANN (s. S. 122) umgerechnet s. bei C. W. SWEITZER (*I. phys. Chem.* **31** [1927] 1173). — p für verschiedene Temp., Konz. in g Salz/100 g H₂O:

Konz.	32.6°	40.0°	44.6°	47.8°
150	—	36.90	47.29	—
185	22.83	34.36	43.84	51.64
240	20.81	31.26	39.77	46.70

P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **178** [1924] 1165; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 144).

p für die gesätt. Lsg. bei der Temp. t, aus den Messungen für ganzzahlige Temperaturwerte interpoliert:

t	19.0°	20.0°	21.0°	22.0°	23.0°	24.0°	25.0°	26.0°	27.0°	28.0°	29.0°	30.0°
p	10.46	11.10	11.79	12.48	13.21	13.96	14.73	15.51	16.35	17.19	18.04	18.91

G. EDGAR, W. O. SWAN, N. E. OGLESBY (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 574). — p und relative, mit der gesätt. Lsg. im Gleichgewicht stehende Luftfeuchtigkeit f:

t	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°
p	6.88	8.95	11.74	14.94	18.93	29.11	44.71
f	75.3	69.8	66.9	62.7	59.4	52.5	48.4

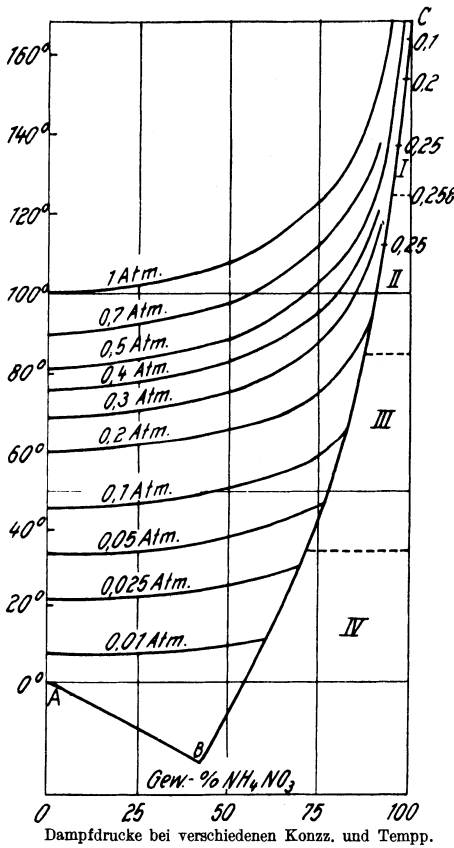
J. R. ADAMS, A. R. MERZ (*Ind. eng. Chem.* **21** [1929] 306). — p für die gesätt. Lsg.:

t	28°	42°	61°	76°	80°	89°	100°	124°	140°	150°	160.5°	165°
p	20	30	65	100	112	136	178	196	186	167	100	55

E. JÄNECKE, E. RAHLFS (*Z. anorg. Ch.* **192** [1930] 239). — p für drei ungesätt. Lsgg., enthaltend 49.9, 75.8 und 89.7 Gew.-% NH₄NO₃:

	49.9 Gew.-%						75.8 Gew.-%				89.7 Gew.-%			
t	65.5°	80.5°	93.0°	94.5°	101°	103°	80.5°	101.5°	113°	117°	118°	124.5°	135°	143.5°
p	149	271	444	466	587	640	181	379	560	641	340	417	563	716

Fig. 14.



E. JÄNECKE, E. RAHLFS (l. c.).

Eine Übersicht über die Dampfdrucke bei verschiedenen Konz. und Temp. gibt Fig. 14 nach E. JÄNECKE, E. RAHLFS (l. c. S. 242). AB ist die Eiskurve, BC die Löslichkeitskurve des NH₄NO₃. Die Isobaren für 0.3 Atm. und höhere Drucke erreichen BC nicht mehr, da der Dampfdruck gesätt. NH₄NO₃-Lsgg. den maximalen Wert von 0.258 Atm. nicht übersteigt. Die Dampfdruckkurve der gesätt. Lsgg. wird nach E. JÄNECKE, E. RAHLFS (l. c. S. 241) durch Fig. 15, S. 123 dargestellt. Sie zeigt bei etwa 125° einen maximalen Dampfdruck von 196 mm Hg oder 0.258 Atm. Aus dem Verlauf der Kurve geht hervor, daß der Dampfdruck steigt, wenn eine bei Temp. oberhalb 125° gesätt. Lsg. abgekühlt wird. In beiden Figg. bedeuten die Ziffern I, II, III und IV die in den durch gestrichelt gezeichnete Linien abgegrenzten Temperaturgebieten beständigen Modifikationen des NH₄NO₃. In Fig. 14 geben die rechts neben dem oberen Teil der Löslichkeitskurve BC stehenden Zahlen die Sättigungsdrucke der mit den Bodenkörpern im Gleichgewicht befindlichen Lsgg. in Atm. an.

Dampfdruck der gesätt. Lsg. (dauernd feucht gehaltenes Salz) in % des Sättigungsdampfdruckes des Wassers (Luftfeuchtigkeitszahl) bei 20°: 65%, J. OBERMILLER, M. GOERTZ (*Z. phys. Ch.* **109** [1924] 154, 158), J. OBERMILLER (*Z. ang. Ch.* **37** [1924] 904). — Vgl. hierzu auch das chem. Verh. des festen NH₄NO₃ „An der Luft“ S. 107.

Weitere Messungen des Dampfdruckes s. bei E. B. R. PRIDEAUX, R. M. CAVEN (*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **38** [1919] 353), E. B. R. PRIDEAUX

(*J. Soc. chem. Ind. Trans.* **39** [1920] 182), eine ältere Angabe bei H. LESCOEUR (*C. r.* **103** [1886] 1260).

Dampfdruckerniedrigung des Wassers Δ in mm Hg durch NH₄NO₃ bei 100°, Konz. in g Salz/100 g H₂O:

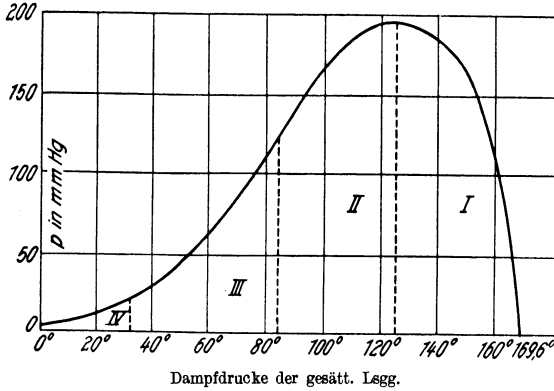
Konz.	5.02	6.07	11.91	21.18	32.38	39.43	53.25
Δ	14.6	16.6	31.6	55.4	83.5	102.6	132.1
Konz.	67.40	88.96	93.86	118.51	146.93	177.04	192.93
Δ	158.2	195.6	203.3	235.9	275.5	309.2	324.3

G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35** [1887] Nr. 9, S. 41, s. auch *Z. phys. Ch.* **2** [1888] 43). — Relative Dampfdruckerniedrigung Δ/p_{H_2O} bei 20.28°, wo p_{H_2O} den Dampfdruck des Wassers bedeutet; Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	15.97	22.28	29.48	46.01	50.07	56.10	60.47	60.52
Δ/p_{H_2O}	0.0625	0.0894	0.1209	0.2071	0.2329	0.2754	0.3116	0.3113

R. E. GIBSON, L. H. ADAMS (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 2684). — Eine ältere Angabe s. bei F.-M. RAOULT (*C. r.* **87** [1878] 169). — Über Dampfdruckerniedrigung bei Ggw. von Gelatine s. K. GERIKE (*Koll. Z.* **17** [1915] 86).

Fig. 15.



Berechnung der Verdampfungswärme des Wassers aus NH₄NO₃-Lsgg. s. bei E. B. R. PRI-DEAUX, R. M. CAVEN (*l. c.* S. 354).

Siedepunkt. Siedetemp. t_s , Konz. g Salz auf 100 g Wasser (ausgewählte Werte):

Boiling Point

Konz.	0	52	108	172	248	337	439	554	682	823	977
t_s	100°	105°	110°	115°	120°	125°	130°	135°	140°	145°	150°
Konz.	1155	1370	1606	1844	2400	3112	4099	5618	8547	16950	∞
t_s	155°	160°	165°	170°	180°	190°	200°	210°	220°	230°	240°

G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* **26** [1887] 445, 477). — t_s , Dichte beim Siedepunkt D^s , Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	35.1	51.9	63.1	71.3	77.15	81.4	87.0
t_s	105°	110°	115°	120°	125°	130°	140°
D^s	1.100	1.177	1.234	1.276	1.306	1.328	1.358
Gew.-%	90.75	93.4	95.9	97.55	98.9*	100*	
t_s	150°	160°	180°	200°	220°*	230°*	
D^s	1.375	1.390	1.398	1.401	1.403*	1.405*	

*) extrapolierte Werte, F. M. A. HOEG (*Z. anal. Ch.* **81** [1930] 116). — Weitere Angaben s. bei T. GRIFFITHS (*Quart. J. Sci.* **18** [1825] 90; *Pogg. Ann.* **2** [1824] 227), E. RENGADÉ (*Rev. générale Sci. pures appl.* **28** [1917] 494). — Über Siedepunkterhöhung s. J. LEGRAND (*Ann. Chim. Phys.* [2] **59** [1835] 435; *Pogg. Ann.* **37** [1836] 389).

Gefrierpunktserniedrigung. Über Gefrierpunkte der wss. Lsg. s. unter „Löslichkeit“ S. 114; dort auch ältere Messungen der Gefrierpunktserniedrigung.

Freezing Point Depression

Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ_{mol} , Konz. $C_{mol} = \text{Mol/l}$:

C_{mol}	0.01	0.02	0.025	0.05	0.10	0.20	0.50	1.0	2.0	3.0
Δ_{mol}	3.58	3.54	3.490	3.470	3.424	3.321	3.372	3.148	2.992	2.906

Die Werte im C_{mol} -Intervall von 0.01 bis 0.20 sind gemessen von E. H. LOOMIS (*Phys. Rev.* **3** [1896] 279; *Wied. Ann.* **57** [1896] 505), im Intervall von 0.50 bis 3.0 von H. C. JONES, F. H. GETMAN (*Z. phys. Ch.* **46** [1903] 270).

C_{mol}	0.25	0.60	0.72	1.17	1.40	2.23	3.16	4.01	4.73	5.46	6.10
Δ_{mol}	3.32	3.34	3.33	3.29	3.25	3.09	2.96	2.93	2.88	2.86	2.85

L. C. DE COPPET (*J. phys. Chem.* **8** [1904] 534; s. auch *Ann. Chim. Phys.* [4] **25** [1872] 544).

Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ_{mol} , Konz. $C_{\text{molal}} = \text{Mol NH}_4\text{NO}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$:

C_{molal}	. . .	0.02788	0.007272	0.11355	0.15608	0.19429	0.24588	0.28970	0.32791	0.39162	0.44496
Δ_{mol}	. . .	3.598	3.452	3.366	3.337	3.289	3.267	3.222	3.206	3.182	3.147

A. ABEL (Dissert. Braunschweig 1929, S. 42).

C_{molal}	1.102	2.573	3.926	6.240	7.755	8.882	9.344
Δ_{mo}	2.89	2.53	2.31	2.04	1.899	1.821	1.784

aus den Messungen von W. H. RODEBUSH (*J. Am. Soc.* **40** [1918] 1210) umgerechnet in L. B. V, S. 1451. — Weitere Messungen s. bei H. C. JONES, B. P. CALDWELL (*Am. chem. J.* **25** [1901] 387), H. C. JONES, F. H. GETMAN, H. P. BASSETT (*Carnegie Inst.* **60** [1907] 51), H. C. JONES (*J. Franklin Inst.* **176** [1913] 484), N. V. SIDGWICK, E. K. EWBank (*J. chem. Soc.* **125** [1924] 2274).

Über eutekt. Gefrierpunktserniedrigung s. E. KORDES (*Z. anorg. Ch.* **154** [1926] 93, 98, **167** [1927] 97, 101, **173** [1928] 1, 7).

Osmotic
Pressure
Specific Heat

Osmotischer Druck von NH_4NO_3 -Lsgg. bei etwa 15° enthaltend 0.025 und 0.05 Mol/l beträgt 0.66 bzw. 1.48 Atm., R. H. ADIE (*J. chem. Soc.* **59** [1891] 367).

Spezifische Wärme c in cal, Konz. in Molen $\text{H}_2\text{O}/\text{Mol NH}_4\text{NO}_3$:

Temp.	Konz.	5	20	25	50	100
etwa 18°	c_1	0.697	0.859	—	0.929	0.962
20° bis 25°	c_2	—	—	0.8797	0.9293	0.9610

c_1 nach J. THOMSEN (*Pogg. Ann.* **142** [1871] 361, 371; *Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 1, S. 42, 50), c_2 nach C. MARIgnac (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8** [1876] 410; *Arch. phys. nat.* [2] **55** [1876] 120). — Hiermit gut übereinstimmende Messungen s. bei A. WINKELMANN (*Pogg. Ann.* **149** [1873] 19, 21), s. auch Angaben bei J. TOLLINGER (*Ber. Wien. Akad.* **72** [1875] 539, 540). — Über Berechnung von c bei Verd. von 92 und 100 Mol H_2O auf 1 Mol NH_4NO_3 s. B. LERNER-STEINBERG (*Z. phys. Ch.* **122** [1926] 125). — Über eine Interpolationsformel s. N. PASCHSKI (*J. Russ. Ges. [phys.]* **43** [1911] 166; *C.* **1911** II 1101). — Wahre spezif. Wärme c bei 32.30° (Umwandlungstemp. der Modifikationen III bis IV des festen Salzes), Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	10.03	19.22	30.03	40.06	50.03	61.31	69.46
$c_{32.30^\circ}$	0.9254	0.8620	0.7931	0.7379	0.6847	0.6297	0.5935

S. auch eine Gleichung zur Wiedergabe der Messungen, E. COHEN, W. D. HELDERMAN, A. L. TH. MOESVELD (*Akad. Amsterdam Versl.* **33** [1924] 361, 362; *Z. phys. Ch.* **112** [1924] 139).

Optical
Refraction

Lichtbrechung. Brechungsahl n für Na-Licht bei 25°, Konz. in Gew.-%:

Gew.-%	11.10	19.10	28.00	30.36	40.55	49.75
n	1.3470	1.3574	1.3695	1.3723	1.3871	1.4007

C. W. SWEITZER (*J. phys. Chem.* **31** [1927] 1173). — n für Lsgg. von 0.5 und 1 Äquival/l Lsg., F. L. HAIGH (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1154). — n für Lsgg. von 0.05 bis 2.00 Äquival/l Lsg., H. C. JONES, F. H. GETMAN, H. P. BASSETT (*Carnegie Inst.* Nr. 60 [1907] 51), H. C. JONES, F. H. GETMAN (*Z. phys. Ch.* **46** [1903] 270). — n für Lsgg. von 7.42 bis 33.43 Gew.-%, C. CHÉNEVEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12** [1907] 218), 7.06 bis 44.3 Gew.-%, F. ZECCHINI (*Gazz.* **35** II [1905] 75). — Temperaturabhängigkeit der Brechungsahl n für Na-Licht:

Temp.	15°	17.5°	20°	22.5°	25°	27.5°	30°	32.5°	35°
5 Gew.-%	. . .	1.33969	1.33938	1.33913	1.33881	1.33863	1.33831	1.33806	1.33776	1.33745
10 Gew.-%	. . .	1.34603	1.34576	1.34548	1.34518	1.34484	1.34453	1.34414	1.34380	1.34344

A. H. SAVOLAHTI (*Soc. Fenn. Comment.* **1** Nr. 15 [1922/1923] 2); entsprechende Messungen für 5-, 10- und 15%ige Lsgg. s. bei Y. SOMERSALO (*Övers. Finska Vetensk. Soc. Förh.* A **56** Nr. 10 [1914] 6, 10). — Die Temp. der maximalen Lichtbrechung liegt für 0.25 n-Lsg. bei -5.2°, für 0.5 n-Lsg. bei etwa -7.9°, N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 3014).

Molrefraktion R_{mol} für Na-Licht, Temp. von 8.7° bis 10.9°, Konz. von 7.06 bis 44.3 Gew.-%, F. ZECCHINI (l. c.). — R_{mol} für Na-Licht, Temp. 19°, Konz. 0.113 bis 0.038 Mol Salz auf ein Mol H_2O , A. HANTZSCH, F. DÜRIGEN (*Z. phys. Ch.* **136** [1928] 11). — R_{mol} nimmt in sehr verd. Lsgg. mit steigender Verd. (abnehmendem osmot. Druck) zu, C. CHÉNEVEAU (*C. r.* **172** [1921] 1408, vgl. **150** [1910] 866).

Brechungszahldifferenz $\Delta n = n_{\text{Lsg.}} - n_{\text{H}_2\text{O}}$, Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) bei 25°, für verschiedene Wellenlängen in Å, Konz. $C_{\text{molal}} = \text{MolNH}_4\text{NO}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$; Tabelle im Auszug:

	C_{molal} . . .	0.00987 ₆	0.13002 ₅	12.020 ₇		C_{molal} . . .	0.00987 ₆	0.13002 ₅	12.020 ₇
6563Å	$10^3 \Delta n$. .	0.09650 ₉	1.2461 ₂	64.7570 ₅	4800Å	$10^3 \Delta n$. .	0.10109 ₅	1.3052 ₉	67.9824 ₇
	R_{mol} . . .	15.204 ₃	15.203 ₅	15.111 ₄		R_{mol} . . .	15.609 ₇	15.606 ₈	15.501 ₀
5876Å	$10^3 \Delta n$. .	0.09772 ₆	1.2617 ₅	65.6118 ₂	4358Å	$10^3 \Delta n$. .	0.10350 ₅	1.3364 ₂	69.6855 ₆
	R_{mol} . . .	15.317 ₀	15.315 ₄	15.220 ₄		R_{mol} . . .	15.809 ₀	15.804 ₈	15.691 ₃

A. KRUIS (*Dissert. München* 1934). — Innerhalb derselben Konzentrationsgrenzen untersucht auch R. LÜHDEMANN (*Dissert. München* 1933; *Z. phys. Ch.* B **29** [1935] 143) die Abhängigkeit von R_{mol} von der Konz. — Die Werte für R_{mol} zeigen einen linearen Konzentrationsgang bis herab zu $C = 0.05$, W. GEFFCKEN, A. KRUIS (*Z. phys. Ch.* B **23** [1933] 189, 190, 191; *Phys. Z. Sowjetunion* **5** [1934] 155). — Brechungszahldifferenz und Molrefraktion für Na-Licht in Abhängigkeit von der Konz. ($C = 0.008$ bis 2 Äquival/l Lsg.) und Dispersion für H_α und H_β , D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 94, 96).

Diffuse Beugung. Über Messung des Depolarisationsgrades des molekular gestreuten Lichtes in Abhängigkeit von der Konz. s. C. W. SWEITZER (*Pr. Trans. Soc. Can.* [3] **19** III [1925] 31, **20** III [1926] 347; *J. phys. Chem.* **31** [1927] 1173).

*Diffuse
Diffraction*

Absorption von Strahlung. S. hierzu auch unten „Spektrum“.

*Absorption of
Radiation*

Im Ultrarot. Während nach J. S. GUY, E. J. SCHAEFFER, H. C. JONES (*Phys. Z.* **14** [1913] 281, 284), vgl. H. C. JONES (*J. Franklin Inst.* **176** [1913] 677), die Durchlässigkeit einer 3.12 n-NH₄NO₃-Lsg. für 710 bis 1445 μ mit derjenigen einer Wasserschicht von der Dicke des in der Lsg. enthaltenen Wassers praktisch übereinstimmt, wird nach J. R. COLLINS (*Phys. Rev.* [2] **20** [1922] 495) die Absorption bei den Banden 0.97, 1.20 und 2.00 μ gegenüber der von Wasser erhöht, bei der Bande 1.44 μ dagegen erniedrigt; Konz. der Lsg.: 743.0 g Salz/l Lsg.

Im Ultraviolett. Relative auf Wasser bezogene Messung zwischen 3000 und 2300 Å s. bei J. CLUZET, T. KOFMAN (*C. r. Soc. Biol.* **103** [1930] 783).

Im Röntgengebiet. A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bl. Soc. chim.* [3] **21** [1899] 396), T. E. AURÉN (*Phil. Mag.* [6] **33** [1917] 481, **37** [1919] 177). — Über den Schwächungskoeff. für eine Strahlung von der Wellenlänge 0.709 Å s. K. A. WINGÄRDH (*Z. Phys.* **8** [1922] 371; *Dissert. Lund* 1923, S. 28).

Magnetische Drehung der Polarisationssebene. VERDETSche Konstante ω für die Lsg. in min/cm · Ørsted und spezifische magnet. Drehung ω/D des gelösten Salzes ($D =$ Dichte) für eine Lsg. enthaltend 37.25 Gew.-% NH₄NO₃ bei der Wellenlänge λ in Å, Temp. 28°:

*Magnetic
Rotation of
Polarization
Plane*

λ	4500	4300	4100	3900	3700	3500
ω	0.02183	0.02450	0.02752	0.03088	0.03496	0.04050
ω/D	0.0116	0.0134	0.0151	0.0168	0.0191	0.0225

Im Konzentrationsbereich von 6.20 bis 46.90 Gew.-% bei $\lambda = 3514$ Å beträgt die spezif. Drehung des gelösten Salzes ω/D im Mittel: 0.021, A. OKAZAKI (*Mem. Ryojun Coll. Engg.* **6** [1933] 192, 213). — Ältere relative auf Wasser als Einheit bezogene Messungen s. bei E. VERDET (*Ann. Chim. Phys.* [3] **52** [1858] 139), V. GUERDJIKOWA (*Thèse Nancy* 1910, S. 50), vgl. auch H. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [5] **12** [1877] 44) sowie die krit. Bemerkungen bei O. SCHÖNROCK (*Z. Phys.* **46** [1928] 319). — Weitere Angaben s. bei W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 721), O. HUMBERG (*Z. phys. Ch.* **12** [1893] 409). — Über eine Beziehung zwischen dem magnet. Drehungsvermögen und der Brechungszahl s. P. TH. MULLER, V. GUERDJIKOFF [GUERDJIKOWA] (*C. r.* **155** [1912] 776).

Magnetische Doppelbrechung, gemessen an einer 54%igen NH₄NO₃-Lsg. mit der grünen Hg-Linie, M. A. HAQUE (*C. r.* **190** [1930] 789), an einer 82.1%igen Lsg., M. RAMANADHAM (*Indian J. Phys.* **4** [1929] 115).

*Magnetic
Birefrin-
gence
Spectrum*

Spektrum. Eine von K. SCHAEFFER (*Z. wiss. Phot.* **8** [1910] 262) gemessene ultraviolette Absorptionsbande bei 262 μ wird nach neueren Anschauungen dem NO₃-Ion zugeschrieben. Vgl. dazu die opt. Eigenschaften der Nitrate in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 984.

Im Ultrarot werden durch Reflexionsmessungen zwei Banden bei 6.0 und 7.0 μ festgestellt, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **35** [1926] 186). — F. GEHRTS (*Ann. Phys.* [4] **47** [1915] 1066) beobachtet eine Bande bei 7.50 μ , die sich mit wachsender Konz. der Lsg. etwas nach kurzen Wellen verschiebt. — Eine 50%ige NH₄NO₃-Lsg. zeigt nicht die für NH₃, NH₂- oder NH-Gruppen charakterist.

Bande bei 1.04 μ . Wie durch Vergleich der Spektren einiger Ammoniumsalze mit denen von Kobalt- und Kupferaminen festgestellt wird, steht das Verschwinden dieser Bande mit der Betätigung der 4. Valenz des N-Atoms in Zusammenhang, P. JOB, M. FREYMAN, R. FREYMAN (C. r. **200** [1935] 1043).

Ramanspektrum. Frequenzverschiebungen $\Delta\nu$ der wss. Lsg. in cm^{-1} :

										Literatur
—	1010 bis 1023	—	—	—	—	—	—	—	—	1)
723	1050	—	—	—	—	—	—	—	—	2)
728	1047	—	1361	—	3163*	—	—	3424*	3647*	3)
698	1041	—	—	—	—	—	—	—	—	4)
718	1045	1116	1351	1668*	—	—	—	—	—	5)
—	1046.2 \pm 0.2	—	—	—	—	—	—	—	—	6)
728	1047	—	1362	—	—	—	—	—	—	7)
—	—	—	—	—	3175	3215	3275(?)	—	—	8)
728	1050	—	1361	—	—	—	—	—	—	9)

* Vermutlich Wasserbanden.

Literatur: 1) A. CARRELLI, P. PRINGSHEIM, B. ROSEN (Z. Phys. **51** [1928] 513). — 2) R. G. DICKINSON, R. T. DILLON (Pr. nat. Acad. Washington **15** [1929] 336). — 3) C. RAMASWAMY (Indian J. Phys. **5** [1930] 200). — 4) I. KISHI (Mem. Sci. Kyoto Univ. A **13** [1930] 166). — 5) A. DE SILVEIRA (C. r. **195** [1932] 521). — 6) P. GRASSMANN (Z. Phys. **77** [1932] 621). — 7) L. SIMONS (Soc. Fern. Comment. **7** Nr. 9 [1934] 7). — 8) I. R. RAO, C. S. RAO (Z. Phys. **88** [1934] 130). — 9) I. R. RAO (Pr. Roy. Soc. A **144** [1934] 161).

V. RICCA (Atti Linc. [6] **14** [1931] 199) beobachtet keine dem NH₄-Ion zuzuschreibenden Ramanfrequenzen. — Veränderung von Lage und Intensität der Frequenzen in salpetersauren NH₄NO₃-Lsgg., L. MÉDARD, TH. PETITPAS (C. r. **197** [1933] 1221, vgl. **198** [1934] 88). — Über den Einfluß von NH₄NO₃ auf die Ramanbanden des H₂O s. R. BRUNETTI, Z. OLLANO (Atti Linc. [6] **12** [1930] 526), N. IMBIRICOS (Phys. Z. **33** [1932] 946).

Elektrochemisches Verhalten.

Phasengrenzpotentiale. Im folgenden bedeutet N. E. Normalelektrode.

Wasser | n-Butylalkohol. In der Kette

N. E. | konz. KCl in H₂O | NH₄NO₃ in H₂O | NH₄NO₃ in n-Butylalkohol | KCl in n-Butylalkohol | KCl in H₂O | N. E.

beträgt das Potential der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze — 0.141 n-NH₄NO₃ wss. Phase | 0.012 n-NH₄NO₃ nichtwss. Phase + . . . E₂₅° = 0.0041 V E. ALLEMANN (Z. Elektroch. **34** [1928] 378).

Wasser | Amylalkohol. In der Kette

N. E. | gesätt. KCl in H₂O | NH₄NO₃ in H₂O | NH₄NO₃ in Amylalkohol | gesätt. HCl in Amylalkohol | KCl in Amylalkohol | n-KCl in H₂O | N. E.

beträgt das Poténtial der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze — 0.1 n-NH₄NO₃ wss. Phase | NH₄NO₃ nichtwss. Phase + E = 0.004 V S. WOSNESSENSKY, K. ASTACHOW (Z. phys. Ch. **128** [1927] 367). — Potential an der Phasengrenze — 0.14 n-NH₄NO₃ wss. Phase | NH₄NO₃ nichtwss. Phase + E₁₈° = 0.007 V Ohne Zwischenelektrolyt zwischen den nichtwss. Phasen von NH₄NO₃ und KCl ist E₁₈° = 0.0053 V, E. ALLEMANN (l. c. S. 376).

Wasser | Cyclohexanol bezw. o-Kresol bezw. Furfurol. In der Kette

N. E. | n-KCl in H₂O | KCl halbgesätt. in H₂O | NH₄NO₃ in H₂O | NH₄NO₃ in nichtwss. Lsg. | KCl in nichtwss. Lsg. | n-KCl in H₂O | N. E.

ergeben sich an der Phasengrenze

— 0.5 n-NH₄NO₃ wss. Phase | NH₄NO₃ nichtwss. Phase +

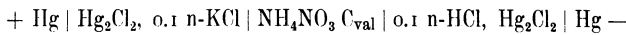
der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen folgende Potentiale:

Nichtwss. Phase	Cyclohexanol	o-Kresol	Furfurol
E	0.006	0.0015	0.0012 V

P. FARKAS (Z. Elektroch. **38** [1932] 659, 660). Erörterung der Ergebnisse an Hand einer von DEBYE aufgestellten Gleichung, die eine Beziehung zwischen Phasengrenzpotentialen, Ionenradien und Dielektrizitätskonstanten angibt, P. FARKAS (l. c.).

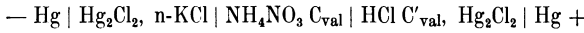
Electro-chemical Behavior Phase Boundary Potentials

Ketten.



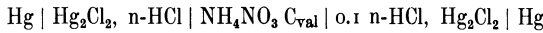
C _{val} (Äquival/l)	0.05	0.1	0.4	1	3	7.5	10
E _{25°}	0.0359	0.0276	0.0152	0.0091	0.0047	0.0006	0.0009* V

Bei dem mit * bezeichneten Wert findet Umkehr der Stromrichtung statt, J. B. CHLOUPEK, V. Z. DANEŠ, B. A. DANEŠOVA (*Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie* 5 [1933] 474, 527).

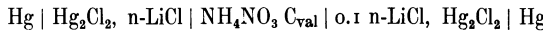


C _{val}	1.0	1.0	1.0	4.0	4.0	4.0	8.0	8.0	8.0	11.2	11.2	11.2
C' _{val}	1.0	0.1	0.01	1.0	0.1	0.01	1.0	0.1	0.01	1.0	0.1	0.01
E _{25°}	0.0322*	0.0434	0.1063	0.0141*	0.0529	0.1121	0.0048*	0.0559	0.1143	0.0010	0.0575	0.1152 V

Bei den mit * bezeichneten Werten findet Umkehr der Stromrichtung statt. Konz. Lsgg. von NH₄NO₃ eignen sich zur Eliminierung von Flüssigkeitspotentialen, C. DRUCKER (*Z. phys. Ch.* 125 [1927] 395, 396).



C _{val}	0	0.25	0.5	1	5	10	etwa 11.2 (gesätt.)
E	0.0950	0.0848	0.0800	0.0740	0.0617	0.0566	0.0565 V



C _{val}	0	1	5	10
E	0.0361	0.0480	0.0532	0.0543 V

Für saure und neutrale Lsgg. ist gesätt. NH₄NO₃-Lsg. als Zwischenelektrolyt zur Eliminierung von Flüssigkeitspotentialen geeignet, für bas. Lsgg. dagegen nicht, A. C. CUMMING (*Z. Elektroch.* 13 [1907] 17, 18 und Fußnote).

Elektrische Leitfähigkeit.

Ältere Literatur: R. LENZ (*Mém. Acad. Pétersb.* [5] 26 [1878] Nr. 3, S. 1; *Wied. Ann. Beibl.* 1878 710), F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* 6 [1879] 17, 149), E. BOUTY (*C. r.* 98 [1884] 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] 3 [1884] 446), R. DEENHARDT (*Wied. Ann.* 67 [1899] 327).

Electric Conductivity

Spezifische Leitfähigkeit κ in rez. Ohm bei 18°, Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.637	1.301	2.711	4.233	5.882	7.664
$\kappa_{18°} \cdot 10^4$	590	1117	2060	2841	3373	3633

F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 150) — κ in rez. Ohm bei verschiedenen Temp., Konz. in Molen H₂O/Mol NH₄NO₃:

Konz.	6	5	4	3
$\kappa_{10°}$	0.3072	0.3174	0.3232	0.3116
$\kappa_{25°}$	0.3892	0.4022	0.4069	0.3961
$\kappa_{75°}$	0.5270	0.5416	0.5472	0.5307
$\kappa_{100°}$	0.6481	0.6681	0.6777	0.6563

Die Werte von κ zeigen ein Maximum für die Lsg. der Zus. NH₄NO₃ + 4 H₂O. Es wird die Existenz eines Aquosalzes der Formel NH₄(OH)₄NO₃ angenommen, A. HANTZSCH (*Ber.* 59 [1926] 1111, 1112). — κ in rez. Ohm für 0°, 10°, 18°, 25°, 40°, 60°, 85° und 100° und Konz. von 2.00 bis 59.94 Gew.-% NH₄NO₃ s. bei GORKE (*Dissert. Leipzig* 1905) zitiert nach ABEGG, *Bd.* 3, *Tl.* 3, S. 321. — Quotient C_{molal}/ κ bei 10°, wo C_{molal} die Konz. in Molen NH₄NO₃/1000 g H₂O bedeutet, im Auszug:

C _{molal}	0.000579	0.001572	0.007556	0.042952	0.099830	0.22780
C _{molal} / κ	9.726	9.822	10.106	10.770	11.295	11.981
C _{molal}	0.32255	0.52595	0.71732	1.0900	1.4366	
C _{molal} / κ	12.334	12.921	13.355	14.090	14.702	

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* 54 [1932] 2698).

Äquivalente Leitfähigkeit Λ . Einzelne Bestst. s. bei D. A. MACINNES, I. A. COWPERTHWAITTE (*Trans. Faraday Soc.* 23 [1927] 402), H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Ind. J. Phys.* 8 [1934] 335). — Λ in rez. Ohm bei 18°, Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	1.00	0.50	0.10	0.05	0.03	0.01	0.006	0.002	0.001	0.0006	0.0002	0.0001
Λ	88.8	94.5	106.6	110.0	113.0	118.0	119.6	123.0	124.5	125.3	126.0	126.1

W. FOSTER JR. (*Phys. Rev.* 8 [1899] 269) zitiert nach F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 169). — Λ in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp., Verd. V_{val} = l/Äquival:

V _{val}	1	2	4	10	20	40	100	200	400	1000	2000
A _{0°}	55.3	58.3	61.2	64.3	68.1	69.6	70.2	73.7	75.3	76.8	78.0
A _{5°}	67.4	73.2	77.7	82.7	86.6	88.3	90.0	93.2	94.9	100.7	99.0
A _{25°}	93.9	101.0	107.0	114.5	119.6	123.5	126.8	129.9	131.7	137.2	137.8
A _{35°}	111.7	—	127.8	137.2	142.9	148.4	152.2	155.3	164.1	173.6	170.8

H. C. JONES, J. M. DOUGLAS (*Am. chem. J.* **26** [1901] 449), die Messungen bei 25° s. auch bei H. C. JONES, B. P. CALDWELL (*Am. chem. J.* **25** [1901] 366). — Weitere, mit den vorhergehenden teilweise übereinstimmende Messungen in SIEMENS-Einheiten bei 0°, 12.5°, 25°, 35° und Verdd. von 4096 bis 2 l/Äquival s. bei L. G. WINSTON, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **46** [1911] 378), bei 0° und Verdd. von 20.0 bis 0.5 l/Äquival s. bei H. C. JONES, F. H. GETMAN (*Z. phys. Ch.* **46** [1903] 270; s. auch *Carnegie Inst.* **60** [1907] 51), in rez. Ohm bei 0° und Verdd. von 25.6 bis 0.118 l/Äquival s. bei W. H. SLOAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 947). — Λ in SIEMENS-Einheiten:

V _{val}	2	8	32	128	512	1024	2048
A _{35°}	119.5	135.2	146.4	154.9	158.9	160.2	163.2
A _{50°}	148.9	169.3	184.2	195.2	201.4	203.7	205.3
A _{65°}	179.8	204.3	223.0	237.5	246.3	249.3	251.6

A. M. CLOVER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **43** [1910] 206). — Λ in rez. Ohm bei 100° (Tempp. zwischen 99.75° und 100.15°):

C _{val}	15.0	13.8	11.6	9.55	7.47	5.77	4.18	2.68	1.31	0.645	0.251	0.121
Λ	29.0	38.8	58.0	79.9	106.1	129.7	158.2	191.6	233.1	263.3	298	319

A. J. RABINOWITSCH (*Z. phys. Ch.* **99** [1921] 422).

Über den Einfluß kleiner Mengen (5%) von Methyl-, Äthyl-, Isopropylalkohol, Äther, Aceton, Rohrzucker auf die Leitfähigkeit einer 0.025 n-NH₄NO₃-Lsg. s. S. ARRHENIUS (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 492).

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. Λ_{∞} in SIEMENS-Einheiten bei der Temp. t:

t	0°	9°	25°	35°
Λ_{∞}	78.0	100.7	137.8	173.6

H. C. JONES, J. M. DOUGLAS (l. c.).

Temperaturkoeffizient der spezif. Leitfähigkeit s. bei F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (l. c. S. 150, 207), der äquivalenten Leitfähigkeit s. bei H. C. JONES, J. M. DOUGLAS (l. c.), A. M. CLOVER, H. C. JONES (l. c.). — Kurven für die Temperaturabhängigkeit von κ , korrigiert unter Berücksichtigung der Viskosität der Lsgg., s. bei A. MALQUORI (*Atti Linc.* [6] **9** [1920] 231).

Über die Leitfähigkeit salpetersaurer Ammoniumnitratlösungen s. „Lösung von Ammoniumnitrat in wässriger Salpetersäure“ S. 143.

Transference
Number
Electrolysis

Überführungszahl. Die Überführungszahl von NH₄ in wss. 0.1 n-NH₄NO₃-Lsg. beträgt bei 25° 0.5130, D. A. MACINNES, I. A. COWPERTHWAITTE (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 402).

Elektrolyse. Zersetzungsspannung. Die Zersetzungsspannung einer n-NH₄NO₃-Lsg. beträgt bei 20° (Platindrahtelektroden) 2.08 V, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* **8** [1891] 311).

Vorgänge bei der Elektrolyse. Über die Elektrolyse wss.-ammoniakal. NH₄NO₃-Lsgg. s. bei der wss. Lsg. von NH₃ unter „Elektrolyse und elektrolytische Ammoniakoxydation“ S. 71. — Über die Elektrolyse von NH₄NO₃-Lsgg. an Eisendrähnen s. W. HISINGER, J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **27** [1807] 277), an Platin s. M. FARADAY (*Phil. Trans.* **1833** 708), W. GIBBS (*Ber.* **10** [1877] 1388). — Über die bei der Elektrolyse von NH₄NO₃-Lsgg. bei Anwendung eines Diaphragmas aus Collodium oder Pergament zu beiden Seiten des Diaphragmas auftretenden Neutralitätsstörungen s. A. BETHE, TH. TOROPOFF (*Z. phys. Ch.* **88** [1914] 724, 727).

Elektroosmose. Über Elektroosmose von 0.001 n-NH₄NO₃-Lsgg. s. J. C. W. FRAZER, H. N. HOLMES (*Am. chem. J.* **40** [1908] 322).

Chemical
Reactions

Chemisches Verhalten.

Nature of the
Solution

Konstitution der Lösung. Die Unters. des Ramaneffektes durch I. R. RAO (*Pr. Roy. Soc. A* **144** [1934] 159) führt selbst für hochkonz. Lsgg. von NH₄NO₃ zur Annahme vollständiger Dissoz., da auch bei langer Belichtungszeit keine zusätzlichen Linien auftreten, die auf undissoziierte Molekeln hinweisen.

Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_{\infty}$ bei verschiedenen Temp., Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{\AA} \text{quival}$:

V_{val}	1	2	4	10	20	40	100	200	400	1000	2000
α_0°	0.709	0.748	0.781	0.820	0.873	0.893	0.900	0.945	0.914	0.984	1.000
α_9°	0.669	0.727	0.772	0.821	0.862	0.877	0.894	0.926	0.942	1.000	0.983
α_{25}°	0.681	0.733	0.777	0.831	0.868	0.896	0.920	0.943	0.956	0.996	1.000
α_{35}°	0.644	—	0.736	0.890	0.823	0.855	0.877	0.895	0.945	1.000	0.984

H. C. JONES, J. M. DOUGLAS (*Am. chem. J.* **26** [1901] 450).

V_{val}	2	8	32	128	512	1024	2048
α_{35}°	0.732	0.828	0.897	0.949	0.974	0.982	1.000
α_{50}°	0.725	0.825	0.897	0.951	0.981	0.992	1.000
α_{65}°	0.715	0.812	0.886	0.944	0.979	0.991	1.000

A. M. CLOVER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **43** [1910] 206). — Weitere Angaben von α bei 0° , 12.5° , 25° , 35° s. bei L. G. WINSTON, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **46** [1911] 378). — Über Berechnung von α unter Berücksichtigung der Fluiditätsverminderung der Lsg. durch das Salz s. GORKE (*Dissert. Leipzig* 1905) zitiert nach ABEGG, *Bd. 3, Tl. 3*, S. 322.

Berechnung des wahren Assoziationsgrades aus Leitfähigkeitsdaten auf Grund der Anschauungen von W. NERNST s. bei J. ZIRKLER (*Z. phys. Ch.* **A 164** [1933] 134).

Osmotischer Koeffizient $f_0 = \Delta_{\text{mol}}/n \cdot 1.858$, wo Δ_{mol} die molare Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, n die Maximalzahl der bei unendlicher Verd. entstehenden Ionen ist (für binäre Salze ist $n = 2$), und der Faktor 1.858 die Konstante der molaren Gefrierpunktserniedrigung für Wasser darstellt. f_0 ist mit der LEWIS-RANDALLSchen Funktion j durch die Gleichung $f_0 = 1 - j$ verknüpft. f_0 in Abhängigkeit von der Konz. $C_{\text{molal}} = \text{Mol NH}_4\text{NO}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$; im Auszug (im Original ist j angegeben):

C_{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1
f_0	0.7811	0.7896	0.8078	0.8280	0.8521	0.8844	0.9092
C_{molal}	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	
f_0	0.9286	0.9483	0.9602	0.9698	0.9795	0.9850	

Die j -Werte für NH_4NO_3 sind im Bereich großer Verdd. abweichend von dem Verh. anderer binärer Salze größer als es das DEBYE-HÜCKELSCHE Grenzesetz verlangt, G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2701, 2703, s. auch **56** [1934] 810), vgl. ferner S. S. PRENTISS, G. SCATCHARD (*Chem. Rev.* **13** [1933] 139).

C_{molal} . . . 0.44496 0.39162 0.32791 0.28970 0.24588 0.19429 0.15608 0.11355 0.07272 0.02788
 j 0.154 0.145 0.138 0.134 0.122 0.116 0.103 0.0952 0.0721 0.0328

A. ABEL (*Dissert. Braunschweig T. H.* 1928, S. 64).

Faktor $i = n \cdot f_0 = 2 f_0$, berechnet aus kryoskop. Messungen von E. H. LOOMIS (s. „Gefrierpunktserniedrigung“ S. 123), Konz. $C_{\text{molal}} = \text{Mol NH}_4\text{NO}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$:

C_{molal}	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01
i	1.780	1.831	1.868	1.903	1.922

A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 1021, 1027). — Ältere Berechnungen von i aus Leitfähigkeits-, kryoskop. und osmot. Messungen s. bei S. ARRHENIUS (*Z. phys. Ch.* **1** [1887] 635), W. KISTIAKOWSKY (*Z. phys. Ch.* **6** [1890] 119), R. H. ADIE (*J. chem. Soc.* **59** [1891] 367), Berechnung von i aus Dampfdruckmessungen s. bei P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **178** [1924] 1165; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 144).

Über Schlußfolgerungen aus kryoskop. Messungen auf Assoziation des NH_4NO_3 mit NO_3 -Ion s. K. JABŁCZYNSKI, J. WOJCIECHOWSKA (*Roczniki Chemji* [poln.] **13** [1933] 167).

Aktivitätskoeffizient f_a oder γ bei etwa 0° , aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und elektr. Leitfähigkeit berechnet, Konz. $C_{\text{molal}} = \text{Mol NH}_4\text{NO}_3/1000 \text{ g H}_2\text{O}$ (ausgewählte Werte; im Original ist $-\log f_a$ angegeben):

C_{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
f_a	0.454	0.467	0.497	0.534	0.584	0.660	0.726	0.783	0.844	0.882	0.912	0.942	0.959

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2702). — Berechnungen aus älteren Messungen

verschiedener Autoren s. bei REDLICH, ROSENFELD in L. B. V, *Erg.-Bd.* 2, S. 1125. — Aktivitätskoeff. des Wassers $f_a' = a/X$, wo a die Aktivität, X den Molenbruch des Wassers bedeutet. X ist berechnet unter der Voraussetzung, daß das gelöste Salz vollständig dissoziiert ist und die Ionen als selbständige Molekeln in der Lsg. anzusehen sind. Konz. der Lsg. in Gew.-%:

Gew.-%	15.97	22.28	29.48	46.01	50.07	56.10	60.52
f_a'	1.0176	1.0282	1.0444	1.0971	1.1133	1.1415	1.1636

R. E. GIBSON, L. H. ADAMS (*J. Am. Soc.* 55 [1933] 2687, 2690). Über den Zusammenhang der Aktivität des Wassers mit der des gelösten Salzes vgl. H. FALKENHAGEN (*Elektrolyte*, Leipzig 1932, S. 58).

Hydratation. Molekulare Hydratation (Mol H₂O je Mol Salz), berechnet aus der Beeinflussung der Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser durch NH₄NO₃ bei 25°. Die angegebenen Mengen H₂O und NH₄NO₃ sind so gewählt, daß die entstehende Lsg. bei Sättigung mit Äthylacetat jeweils 1 Mol davon enthält:

Mol NH ₄ NO ₃	0.32	0.87	1.83	4.41	8.29	17.52
Mol H ₂ O	70.3	71.2	73.3	78.4	87.1	117.9
Hydratation	12.8	5.7	3.9	2.8	2.5	2.9

Für unendliche Verd. berechnet sich die Hydratation zu etwa 14 Mol, S. GLASSTONE, D. W. DIMOND, E. C. JONES (*J. chem. Soc.* 1926 2936). — Über die Hydratation von NH₄NO₃ in wss. Lsg., berechnet aus der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvol., vgl. auch die Angabe von D. O. MASSON (*Phil. Mag.* [7] 8 [1929] 230).

Hydrolyse. NH₄NO₃-Lsgg. sind bei höherer Temp. in geringem Maße hydrolytisch gespalten. Auch bei gewöhnl. Temp. läßt sich die Hydrolyse nachweisen, vgl. H. C. DEBBITS bei J. MYERS (*Ber.* 5 [1872] 820). — Über die Feststellung des relativen Hydrolysegrades durch Best. der beim Sdp. überdestillierten oder durch einen Luftstrom ausgetriebenen NH₃-Menge s. H. C. DEBBITS bei J. MYERS (l. c. S. 821), V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* 87 [1905] 29), E. G. HILL (*J. chem. Soc.* 89 [1906] 1284, 1288).

Hydrolysegrad α in Prozenten, bestimmt nach der Meth. der Zuckerinversion bei der Temp. t und der Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

t	85.5°	85.5°	100°	100°
V_{val}	8	32	8	32
α	0.0321	0.0563	0.0498	0.0776

C. KULLGREN (*Z. phys. Ch.* 85 [1913] 473). — $\alpha = 0.044$ für eine Lsg. von der Konz. 2 Mol/l beim Sdp., C. BRÜCK (*Dissert. Gießen* 1903, S. 41).

Thermal
Decomposition

Thermische Zersetzung. Vgl. hierzu beim festen NH₄NO₃ den Abschnitt „Explosiver Zerfall. Detonation“ S. 110. — Neutrale oder schwach alkal. NH₄NO₃-Laugen werden beim Eindampfen infolge Abspaltung von NH₃ allmählich sauer, ohne daß eine Zers. erfolgt. Enthalten sie jedoch geringe Mengen von Chloriden (z. B. 0.1% NH₄Cl), so tritt bei 145°, wenn ein Gehalt an freier Säure von 0.1% erreicht ist, deutliche Gasentw. auf, die bei weiterem Erhitzen unter allmählicher Temperatursteigerung schließlich stürmisch wird, H. TRAMM, H. VELDE (*Ang. Ch.* 47 [1934] 783). — NH₄NO₃-Lsgg. zersetzen sich beim Erhitzen nicht, solange sie noch etwas Wasser enthalten, sondern erst, wenn sie in eine Schmelze von NH₄NO₃ übergegangen sind. Ggw. von K- oder Cl-Ion ist ohne Einfluß auf die Beständigkeit der Lsgg., S. I. ARONOWA, S. N. LUNSKAJA (*Žurnal chim. Promyšlenosti* [russ.] 8 Nr. 18 [1931] 27). — Der NH₃-Verlust beim Eindampfen und die Korrosionswrkg. auf die Gefäßwände (Gußeisen) kann durch geringe Mengen von Phosphorsäure zurückgedrängt werden, L. WASILEWSKI, W. BADZYŃSKI (*Przemysł chemiczny* [poln.] 15 [1931] 61; *C.* 1931 II 1612). — Beim Eindampfen bei etwa 40° bis 50° ist die Zers. äußerst gering (nur 0.05%). Es werden nur Spuren von Fe aus eisernen Gefäßwänden aufgenommen, W. A. KLEWKE (*Žurnal chim. Promyšlenosti* [russ.] 12 [1935] 53; *C.* 1935 II 2103). — Bei Initialzündung mit Sprengkapseln oder Sprenggelatine zeigen in offenen Kesseln bis zum Krystallisationspunkt eingedampfte Lsgg. von NH₄NO₃ keine Anzeichen von Detonation, C. E. MUNROE, F. C. ZEISBERG (*Chem. met. Eng.* 26 [1922] 540). — Bei Initialzündung hochkonz. NH₄NO₃-Lsgg. unter Einschluß in Bleizylindern hört die Detonationsfähigkeit bei gewöhnl. Temp. bei einem Gehalt von 5% Wasser, bei 180° bis 190° bei einem Gehalt von 35% Wasser praktisch auf, (anonym in *Jber. ch.-techn. Reichsanstalt* 7 [1928] 154, 155).

Photo-
chemical
Decomposition

Photochemische Zersetzung. S. hierzu S. 12.

Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumnitrat.

*Nonaqueous
Solution of
Ammonium
Nitrate
Ammonia*

Ammoniak. Der folgende Abschnitt betrifft nur Bildg. und Eigenschaften der fl. Phase (DIVERSsche Flüssigkeit). Vgl. hierzu auch „Das System NH₄NO₃-NH₃“ S. 137. — Über die Löslichkeit in wss. NH₃ s. „Das System NH₄NO₃-NH₃-H₂O“ S. 140.

Bildung. Beim Überleiten von trockenem, gasförmigem NH₃ über festes NH₄NO₃ findet beträchtliche Absorption statt. Das Salz zerfließt, es entsteht eine farblose, stark nach NH₃ riechende Fl., deren NH₃-Gehalt mit steigendem Druck wächst, mit steigender Temp. fällt, E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 359; s. auch *Pr. Roy. Soc.* **21** [1873] 109; ferner *Z. phys. Ch.* **26** [1898] 430). — Bei Sättigung von NH₄NO₃ mit reinem NH₃ von Atmosphärendruck werden bei allen Temp. unterhalb von etwa 23° bis 25° in bezug auf den festen Bodenkörper ungesätt. Lsgg. erhalten. Bei dieser Temp. erreicht der Dampfdruck der gesätt. Lsg. den Atmosphärendruck. Daher sind oberhalb dieser Temp. im Gleichgewicht nur feste Phase und NH₃-Gas stabil vorhanden. Bei tieferen Temp. erhaltene Lsgg. sind beim Erwärmen über diese Temp. metastabil (überhitzt) und zerfallen beim Impfen mit einem NH₄NO₃-Kristall in den festen Stoff und Gas. Bei höheren NH₃-Drucken ist diese Temperaturgrenze nach höheren Temp., bei niedrigeren NH₃-Drucken nach tieferen Temp. zu verschoben. S. hierzu „Das System NH₄NO₃-NH₃“ unter „Gleichgewichte bei Atmosphärendruck“ S. 139 und „Dreiphasendrucke“ S. 138. — Beim Abkühlen der ungesätt. Lsg. wird NH₄NO₃ bei Erreichung der Sättigungsgrenze in langen Prismen ausgeschieden, E. DIVERS (l. c.).

Wärmetönung. Die Wärmetönung bei der Bildg. der Lsg. aus festem NH₄NO₃ und gasförmigem NH₃ ist positiv, E. DIVERS (l. c. S. 361). — Lösungswärme von 1 Mol NH₄NO₃ in fl. NH₃ (20 g): 5.700 kcal, C. A. KRAUS, J. A. RIDDERHOF (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 82).

Dichte D bei 15.5°, Konz. in g NH₃ auf 100 g NH₄NO₃:

Konz.	49.55	39.25	38.5	33.4	31.65	28.15	27.2
D ^{15.5}	1.0725	1.1200	1.1261	1.1559	1.1671	1.1917	1.1990

E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 362; s. auch *Pr. Roy. Soc.* **21** [1873] 109). — D für Lsgg. mit 27.65, 35.15 und 42.45 Mol-% NH₄NO₃ zwischen 0° und 40° s. bei K. I. SEIDENBERG, A. A. ILJINSKAJA (*Žurnal chim. Promyšlenosti* [russ.] **12** [1935] 685). — Die therm. Ausdehnung der Lsgg. nimmt mit steigendem NH₃-Gehalt zu. Beim Mischen mit Wasser erfolgt Volumenkontraktion und Wärmeabsorption, E. DIVERS (l. c. S. 364, 365).

Dampfdruck s. „Dreiphasendrucke“ und „Dampfdrucke ungesättigter Lösungen“ S. 138.

Siedepunktserhöhung. Molare Siedepunktserhöhung Δ_{mol}, Konz. in g NH₄NO₃/100 g NH₃:

Konz.	1.88	2.02	3.70	5.84	8.41	11.83	16.50	21.55	23.96	27.73	32.12
Δ _{mol}	3.69	4.00	3.59	3.60	3.69	3.77	4.03	4.43	4.57	4.83	5.23

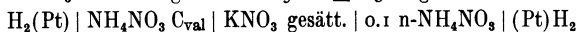
Die Werte von Δ_{mol} sind geringer als bei der guten elektr. Leitfähigkeit der Lsgg. zu erwarten ist (s. S. 132). Möglicherweise ist die Dissoz. schwach, und die hohe Leitfähigkeit rührt von der größeren Ionengeschwindigkeit her, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 849, 852).

Gefrierpunktserniedrigung. Molare Gefrierpunktserniedrigung Δ_{mol}, Konz. Mole NH₄NO₃/10000 g NH₃; Werte in Auswahl:

Konz.	0.894	1.06	2.04	2.87	3.46	6.43	8.88	12.3	17.9	20.4	24.0	28.0
Δ _{mol}	14.9	13.2	11.8	11.4	12.2	11.6	11.1	11.5	12.4	12.8	13.2	13.8

Die Werte von Δ_{mol} zeigen zunächst eine deutliche Abnahme, dann ein allmähliches Ansteigen. Der niedrigste Wert von etwa 11 entspricht einem niedrigeren Dissoziationsgrad, als ihn wss. Lsgg. gleicher Konz. zeigen. Der allmähliche Anstieg kann durch die Annahme der Bildg. von Amminkomplexen erklärt werden, L. D. ELLIOTT (*J. phys. Chem.* **28** [1924] 630, 633).

Ketten. In fl. NH₃ als Lösungsm. bei -50.0° ± 0.3° ergeben sich für die E. K. der Kette



folgende Werte (Tabelle im Auszug):

C _{val}	0.0001251	0.0003651	0.0009042	0.001689	0.003513	0.005250
E.	0.1000	0.0824	0.0640	0.0545	0.0447	0.0378 V
C _{val}	0.01000	0.02306	0.500	1.000		
E.	0.0294	0.0182	0.0198*	0.0300* V		

Bei den mit * bezeichneten Werten findet Umkehr der Stromrichtung statt. Die Kette ist gemessen zur Best. des Aktivitätskoeff. von NH₄⁺ in einer Lsg. von NH₄NO₃ in fl. NH₃, V. A. PLESKOW, A. M.

MONOSSOHN (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 1 [1935] 717). — Für die E. K. der folgenden Ketten ergibt sich (—70°):

H ₂ 0.1 n-NH ₄ NO ₃ NH ₄ F gesätt. H ₂	E = 0.502 V
H ₂ 0.1 n-NH ₄ NO ₃ NH ₄ Cl gesätt. H ₂	E = 0.218 V
H ₂ 0.1 n-NH ₄ NO ₃ NH ₄ Br gesätt. H ₂	E = 0.102 V
H ₂ 0.1 n-NH ₄ NO ₃ 0.1 n-NH ₄ J H ₂	E = 0.00 V

K. FREDENHAGEN (*Z. phys. Ch.* 134 [1928] 41; *Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 19).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalentes Leitvermögen Λ in rez. Ohm bei der Siedetemp. des fl. NH₃ bei Atmosphärendruck (—33.5°), Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$ (ausgewählte Werte):

V_{val} . . .	105.1	218.1	324.9	660.4	984.0	2000	4325	9024	18340	39670	82760	168200
Λ	169.7	195.3	210.4	233.7	245.6	266.8	281.4	291.4	296.3	297.1	298.7	299.4

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* 23 [1900] 290). — Λ bei —33.5°:

V_{val} . . .	0.1234	0.1912	0.2437	0.4815	0.951	1.878	3.709	7.327	14.47	28.57	56.45	111.5	220.8
Λ	15.07	35.88	49.47	79.5	95.9	104.4	109.2	114.7	123.2	135.6	152.4	173.6	197.1

S. auch Messungen bei 220.8 bis 131 100 l/Äquival, E. C. FRANKLIN (*Z. phys. Ch.* 69 [1909] 287). — Weitere Messungen bei etwa 18°, verglichen mit solchen in wss. Lsg. bei 15°, s. I. SCHRÖDER (*J. Russ. Ges. [chem.]* 30 [1898] 333). — Über Beziehung zwischen Konz. und Leitfähigkeit s. C. A. KRAUS, W. C. BRAY (*J. Am. Soc.* 35 [1913] 1315).

Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verd. bei —50°: $\Lambda_{\infty} = 322$; der von C. A. KRAUS, W. C. BRAY (l. c. S. 1335) angegebene Wert 302 ist zu niedrig, V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 1 [1935] 719).

Überführungszahl. In NH₄NO₃, gelöst in fl. NH₃, berechnet sich die Überführungszahl des NH₄⁺ aus den absol. Ionengeschwindigkeiten bei —33° zu 0.430, E. C. FRANKLIN, H. P. CADY (*J. Am. Soc.* 26 [1904] 530), nach C. A. KRAUS, W. C. BRAY (*J. Am. Soc.* 35 [1913] 1367) zu 0.434.

Elektrolyse. Bei der Elektrolyse der Lsg. wird an der Anode N₂, an der Kathode das dreifache Vol. H₂ entwickelt. Gleichzeitig entweicht viel NH₃, und es werden infolgedessen besonders um die Anode große Mengen NH₄NO₃ ausgeschieden. Kathod. Red. des NH₄NO₃ zu sauerstoffärmeren Verbb. findet nicht statt, E. DIVERS (*Phil. Trans.* 163 [1873] 375).

Zersetzungsspannung an einer Platinelektrode s. bei A. A. GROENING, H. P. CADY (*J. phys. Chem.* 30 [1926] 1607, 1612).

Leitfähigkeitskoeffizient f_{Λ} berechnet aus elektromotor. Messungen bei —50° (s. S. 131), Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival NH}_4\text{NO}_3/\text{l}$:

C_{val} . . .	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002	0.0001
f_{Λ}	0.301	0.325	0.348	0.368	0.432	0.463	0.530	0.600	0.694	0.761	0.823	0.883	0.919

V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 1 [1935] 718).

Dissoziationsgrad α in Prozenten bei —33.5°:

V_{val}	100	100	500	1000	4000
α	50	56*)	75	85*)	90

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (l. c. S. 297); mit *) bezeichnete Werte von E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*J. Am. Soc.* 27 [1905] 219). — Für eine 0.1 n-Lsg. bei —70° nimmt K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 18) einen Dissoziationsgrad von 38%, die Konz. des NH₄-Ions dementsprechend zu 0.038 g-Ionen/l an.

Osmotischer Koeffizient. Berechnung aus Dampfdruckmessungen s. bei A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 2 [1935] 337; *C.* 1936 I 293).

Aktivitätskoeffizient f_a berechnet aus elektromotor. Messungen bei —50° (s. S. 131), Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival NH}_4\text{NO}_3/\text{l}$:

C_{val} . . .	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005	0.0002	0.0001
f_a	0.104	0.122	0.164	0.216	0.282	0.382	0.466	0.578	0.702	0.824	0.883	0.935	0.953

Die Werte von f_a weichen von den nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL berechneten stark ab V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (l. c.).

Chemisches Verhalten. An der Luft bedeckt sich eine Lsg. von NH₄NO₃ in NH₃ infolge Verflüchtigung des letzteren schnell mit einer Haut von NH₄NO₃. Der starke Geruch nach NH₃ verschwindet dann fast vollständig, E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 360; *Pr. Roy. Soc.* **21** [1873] 109).

Die Rkk. der Lsg. von NH₄NO₃ in NH₃ mit anderen Stoffen sind von E. DIVERS (l. c. S. 367; l. c. S. 110) ausführlich qualitativ untersucht worden. Sie ähneln denen des fl. NH₃ allein, sind jedoch beeinflusst durch die Ggw. des NH₄NO₃. Mit Salzen bilden sich im allgemeinen Amminnitrate des Kations, die, wenn schwer lösl., meist sehr voluminös ausfallen, und Ammoniumsalze des Anions.

Von Elementen löst sich Br sofort ohne Gasentw. unter lebhafter Rk. und Bildg. von NH₄Br, J nur langsam, anfangs farblos, später mit tiefbraunroter Farbe unter Bildg. eines weißen Nd. P wird allmählich braun gefärbt. K, Na (am besten als Amalgame) lösen sich unter heftiger Rk. ähnlich wie in Wasser, Zn und besonders Cd ruhiger. Es erfolgt Red. des Nitrats zu Nitrit ohne Gasentw. Zn bildet hierbei ein kristallisiertes Amminnitrat, E. DIVERS (l. c. S. 368). — Die Auflösung von Zn wird auch von G. ARTH (*C. r.* **100** [1885] 1588) beobachtet; vgl. auch E. DIVERS (*C. r.* **101** [1885] 847). — Bei der Auflösung des Cd bildet sich die gut kristallisierte, farblose Verb. Cd(NO₃)₂ · 6NH₃, F. W. BERGSTROM (*J. phys. Chem.* **29** [1925] 163). — Mg löst sich nach E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 368) langsam unter H-Entw. und Red. des Nitrats zu Nitrit, wobei sich das Metall mit einem schwarzen Überzug bedecken soll, der an der Luft weiß wird. Nach E. C. FRANKLIN (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1459), s. auch E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **23** [1900] 305), erfolgt die Auflösung des Mg dagegen sehr energisch. Unter H-Entw. scheidet sich die gut kristallisierte Verb. Mg(NO₃)₂ · 6NH₃ aus. — Cu löst sich nach E. DIVERS (l. c.) bei Abwesenheit von Luft nicht, bei Ggw. von Luft langsam. H₂, N₂, O₂, C, S, Al, Fe, Ni, Sn, Pb, Bi, Hg, Ag, Pt werden nicht angegriffen. — Entgegen den Angaben von E. DIVERS (l. c.) wird nach G. ARTH (l. c. S. 1589) Fe aufgelöst; bei Cu und Sn scheint keine Rk. stattzufinden. — F. W. BERGSTROM (l. c. S. 161, 163, 164) beobachtet nur bei nicht amalgamiertem Al keine Einw., während amalgamiertes Al langsam unter Gasentw. und Bildg. von leicht lösl. Al-Nitraten gelöst wird. Ebenso löst sich Eisendraht oder Eisenpulver (letzteres mit einigen Prozenten Oxyd) sehr langsam unter Bildg. der Verb. Fe(NO₃)₂ · 6NH₃ und Fe(NO₃)₃ · 4NH₃, Ni ebenfalls sehr langsam unter Bildg. blauer Krystalle von Ni(NO₃)₂ · 6NH₃. Auch Co wird sehr langsam mit hellrötlicher Färbung gelöst, Mn dagegen sehr leicht unter Bildg. einer Amminverb. angegriffen. — Von R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1583) wird eine starke Einw. auf Eisen, Stahl und seine Legg. gefunden. — Weitere Angaben über korrodierende Wrkg. auf Metalle, namentlich Fe, und über Korrosionsschutz s. bei I. M. LIBINSON, I. I. KUKUSCHKIN, A. S. MOROSOWA (*Zurnal chim. Promyšlenosti* [russ.] **12** [1935] 590; *C.* **1936** I 3898). — Angaben über sehr geringe Wrkg. gegenüber Tl, Mo, As, vollkommene Wirkungslosigkeit gegenüber Cr s. bei F. W. BERGSTROM (l. c. S. 165).

Von Oxyden werden CaO und MgO unter heftiger Rk. in voluminöse Ndd. übergeführt. Die Oxyde von Pb^{II}, Zn, Cd, Cu^{II}, Hg^{II} lösen sich vollständig, Co-Oxyd etwas, Fe^{III}-Oxyd sehr wenig. CrO₃ geht unter ziemlich heftiger Rk. anscheinend in NH₄-Chromat, MoO₃ anscheinend in NH₄-Molybdat über. As₂O₃, B₂O₃, P₂O₅ (letzteres soweit frei von Feuchtigkeit) reagieren nur wenig, CO₂ geht in NH₄-Carbamat über. SiO₂, Al₂O₃, WO₃, Cr₂O₃, SnO₂, MnO₂, PbO₂ werden nicht angegriffen. KOH löst sich schnell unter lebhafter NH₃-Entw., NaOH langsam. In beiden Fällen werden Nitrate ausgeschieden, E. DIVERS (l. c.), s. auch E. C. FRANKLIN (*J. Am. Soc.* **27** [1905] 822).

Cu-Nitrid Cu₃N und Cu-Imid Cu₂NH lösen sich leicht unter Bildg. von Cu-Nitrat, E. C. FRANKLIN (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1503). — Die Nitrate der Alkalimetalle sind schwach oder mäßig lösl., AgNO₃, Ba(NO₃)₂ wenig lösl., Pb(NO₃)₂ gut lösl. Die Alkalinitrite sind nur wenig lösl., E. DIVERS (l. c.).

Von Chloriden sind KCl, NaCl wenig lösl., NH₄Cl mäßig lösl.; ebenso die Chloride von Ag, Ba, Mg, Zn, Cu^I. Die ungelösten Rückstände der drei letzten Salze gehen dabei in voluminöse, kristalline Subst. über. PbCl₂, CdCl₂, CuCl₂ lösen sich reichlich, das letztere mit tiefblauer Farbe. HgCl₂ ist wenig lösl., HgCl zersetzt sich in metall. Hg und ein lösl. Hg^{II}-Amminsalz. Die Chloride von Ni, Co, Mn^{II}, Fe^{II}, Fe^{III}, Cr^{III}, Al, Bi, Sn^{IV}, Au^{III} werden in voluminöse, teilweise gefärbte Prodd. umgewandelt. PtCl₂ geht zunächst in das grüne Salz von MAGNUS [Pt(NH₃)₄][PtCl₄], dann schnell weiter in [Pt(NH₃)₄]Cl₂ über. Auch die Chloride von P, As, Sb werden teils unter lebhafter Rk., teils langsam in weiße Subst. übergeführt. S₂Cl₂ reagiert sehr heftig unter Entw. brauner Dämpfe, möglicherweise von Schwefelstickstoff. Bei Kühlung entsteht eine Masse von plast. Schwefel und Polythionaten, E. DIVERS (l. c.).

Bromide wie NH₄Br, KBr, ferner KJ verhalten sich wie die entsprechenden Chloride. PbJ₂, HgJ₂ lösen sich leicht. CaF₂ ist unlösl. KCN ist fast unlösl., ebenso K₄Fe(CN)₆, während K₃Fe(CN)₆ die Lsg. stark gelb färbt. Beide Salze geben voluminöse Massen, E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 368).

Von Sulfiden setzt sich Na-Sulfid lebhaft zu festem NaNO₃ und gelöstem NH₄HS um. Die Sulfide von Zn, Cd, Pb, Hg^{II}, Sb^{III} werden nicht angegriffen. FeS und MnS färben die Lsg. schwach gelb, letzteres unter Bildg. einer voluminösen, in Wasser lösl. Subst. NH₄-Sulfat ist ganz unlösl. Andere Sulfate wie die von K, Na, Ag, Pb, Mg, Zn, Cu, Hg, Ba, Ca, Mn, Fe und ähnlich Alaune von Al und Cr sind teils ganz, teils nahezu unlösl. Fast alle werden unter Bildg. von unlösl. NH₄-Sulfat und häufig von Metallaminsalzen zersetzt. Alkalisulfite werden nur spurenweise angegriffen, E. DIVERS (l. c.).

Die Phosphate von NH₄, Na sowie Metaphosphorsäure sind völlig oder nahezu unlösl. Die Chromate von NH₄, K, Pb gehen nahezu ohne Auflösung in amorphe, gelbe Prodd. über. KMnO₄ löst sich leicht unter intensiver Färbung. Die Lsg. zersetzt sich nach einigen Tagen unter Farbänderung, Gasentw. und Abscheidung von braunem Mn^{III}-Hydroxyd. K₂CO₃ löst sich allmählich unter Bildg. von KNO₃ und reichlicher NH₃-Entw., in sehr geringem Betrage auch Na₂CO₃. CaCO₃ wird nicht angegriffen, E. DIVERS (l. c.).

Von organ. Stoffen sind lösl. Rohrzucker, Gummi arabicum, Lackmus, Tannin, Phenol, Anilin, wenig lösl. Butyläther, Chloroform, unlösl. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Terpentin, Indigo, Strychnin, Wachs, Olivenöl, Äther; der letztere zersetzt das Lösungsm. Methyljodid, Gelatine werden zersetzt, E. DIVERS (l. c.). — Auf Grund des chem. Verh. der Lsg. können lösl. organ. Stoffe wie Alkohole, Phenole, Säuren, Basen von unlösl. Kohlenwasserstoffen wie Benzol getrennt werden, H. TROPSCH, G. B. ŠIMEK (*Mitt. Kohlenforschungsinst. Prag* **1931** 67).

Nitric Acid

Salpetersäure. Über die Löslichkeit in wasserfreiem und wss. HNO₃ s. die entsprechenden Systeme S. 141.

Sodium Thio-sulfate

Natriumthiosulfat. Molekulare Gefrierpunktniedrigung von geschmolzenem Na₂S₂O₃ · 5 H₂O durch NH₄NO₃: Δ_{mol} = 82. Der gegenüber NaNO₃ nahezu doppelt so große Wert weist auf die fast vollständige Dissoz. des NH₄NO₃ in der Schmelze hin, A. BOUTARIC (*C. r.* **153** [1911] 877).

Hydrogen Cyanide

Cyanwasserstoff. Vorläufige Mitteilung über die elektr. Leitfähigkeit in fl. HCN ohne Angabe von Zahlenwerten s. E. COATES, E. G. TAYLOR (*Nature* **134** [1934] 141).

Methyl Alcohol

Methylalkohol. Löslichkeit. In absol. Methylalkohol ist die Löslichkeit von NH₄NO₃ bedeutend größer als in absol. Äthylalkohol und steigt mit zunehmender Temp. rascher an, ebenso in Gemischen von Methylalkohol und Wasser, A. FLECKENSTEIN (*Phys. Z.* **6** [1905] 420). — Bei 18.5° lösen sich 16.3 g, bei 20.5° 17.1 g NH₄NO₃ in 100 g CH₃OH (absol.), bei 19.5° 17.5 g NH₄NO₃ in 100 g CH₃OH (98%ig), C. A. LOBRY DE BRUYN (*Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783, 788). — Bei 14° lösen sich 16.3 g NH₄NO₃ in 100 g CH₃OH (99.5%ig, Dichte D₂₀²⁰ = 0.7965). Die Auflösung erfolgt unter Volumenkontraktion, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 286). — Löslichkeit in Gemischen von Methylalkohol und Wasser bei 30°, Zus. der gesätt. Lsg. in Gew.-%, der Wassergehalt ist gleich der Differenz gegen 100%:

Gew.-% CH ₃ OH	0	24.5	31.3	46.0	59.4	83.3
Gew.-% NH ₄ NO ₃	70.1	53.9	48.1	37.5	29.1	16.7

F. A. SCHREINEMAKERS (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 556). — Eine Entmischung durch das Salz unter Ausbildung zweier Flüssigkeitsschichten wird nicht beobachtet, A. FLECKENSTEIN (l. c. S. 421), C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* **14** [1892] 384).

Dichte einer 12%igen Lsg. von NH₄NO₃ in CH₃OH (99.5%ig): D₂₀²⁰ = 0.8561, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (l. c.).

Lichtabsorption. Die Absorption einer Lsg. von NH₄NO₃ in reinem CH₃OH im Ultraviolett (4000 bis 3000 Å) verläuft ähnlich der in wss. Lsg., doch sind deutliche Unterschiede erkennbar, K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* **8** [1910] 261, 263).

Molekulare magnetische Drehung in absol. CH₃OH s. O. HUMBURG (*Z. phys. Ch.* **12** [1893] 409).

Äquivalente Leitfähigkeit *A* sehr verd. Lsgg. in absol. CH₃OH (Dichte D₂₀²⁰ = 0.7864) in rez. Ohm bei 25°, korr. für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsm., Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val} · 10 ⁴	19.168	15.587	11.725	8.436	4.938	2.365	1.048
<i>A</i>	104.08	106.16	107.80	109.46	111.70	113.81	115.37

Die Messungen lassen sich wiedergeben durch die Gleichung: $\Lambda = \Lambda_{\infty} - x \sqrt{C_{\text{val}}}$, wo $\Lambda_{\infty} = 118.6$ und $x = 314$ ist, A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **132** [1931] 435). — Über Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konz. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 335).

Äthylalkohol. Löslichkeit. In absol. Äthylalkohol ist NH_4NO_3 nur wenig lösl.; mit steigender Temp. nimmt die Löslichkeit nur sehr wenig zu, A. FLECKENSTEIN (*Phys. Z.* **6** [1905] 419). — Bei 20.5° lösen sich 3.8 g NH_4NO_3 in 100 g absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C. A. LOBRY DE BRUYN (*Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783). — Bei 14° lösen sich 4.65 g NH_4NO_3 in 100 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (nahezu absol.), H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 286).

Ethyl Alcohol

In wss. Äthylalkohol ist NH_4NO_3 leicht lösl., jedoch schwerer als in Wasser, S. PICKERING (*Chem. N.* **38** [1878] 267; *J. chem. Soc.* **36** [1879] 200). — Bei 25° lösen sich 43.8 g NH_4NO_3 , bei Siedetemp. 90.9 g NH_4NO_3 in 100 g eines 66.8%igen Alkohols, J. J. POHL (*Ber. Wien. Akad.* **6** [1851] 599; *J. pr. Ch.* **56** [1852] 219). — Löslichkeit in Gemischen von Äthylalkohol und Wasser bei 30° , Zus. der gesätt. Lsg. in Gew.-%, der Wassergehalt ist gleich der Differenz gegen 100%:

Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	0	18.6	39.3	58.5	76.5	86.2	96.4
Gew.-% NH_4NO_3 . . .	70.1	54.5	37.5	23.2	11.9	8.0	3.6

S. auch Angaben über die Löslichkeit in einem Gemisch von CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O , F. A. SCHREINEMAKERS (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 555). — Bestst. bei verschiedenen Temp. Der Wassergehalt ist gleich der Differenz gegen 100%:

0°	Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	0	12.70	34.38	66.55	84.58	97.93		
	Gew.-% NH_4NO_3 . . .	54.19	42.69	27.02	11.43	5.46	1.96		
30°	Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	0	10.60	27.00	37.81	42.27	65.60	85.30	96.51
	Gew.-% NH_4NO_3 . . .	70.10	59.83	46.50	37.65	30.43	18.56	8.06	3.60
70°	Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. . .	0	11.12	22.87	44.64	67.23	92.49		
	Gew.-% NH_4NO_3 . . .	84.03	72.37	61.11	41.25	24.71	7.51		

A. J. C. DE WAAL (*Dissert. Leiden* 1910, S. 75, 77). — Die Löslichkeitskurven für Gemische von Äthylalkohol mit wenig Wasser steigen nur schwach und linear mit der Temp. an. Mit zunehmendem Wassergehalt werden die Kurven steiler und stark gekrümmt, A. FLECKENSTEIN (l. c.). — Entgegen den älteren Angaben von C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* **14** [1892] 384), nach denen Gemische von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O durch NH_4NO_3 nicht entmisch werden sollen, findet nach A. FLECKENSTEIN (l. c. S. 421) innerhalb gewisser Grenzen der Konz. und Temp. die Ausbildung zweier Flüssigkeitsschichten statt. — Die krit. Entmischungstemp., d. h. die tiefste Temp., bei der die Entmischung auftritt, liegt bei 67.6° , J. W. J. JACOBS (*Dissert. Leiden* 1914, S. 122), A. J. C. DE WAAL (l. c. S. 79). — Zus. der Schichten in Gew.-% bei 70° :

Alkoholreiche Schicht:	44.64 Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,	41.25 Gew.-% NH_4NO_3
Alkoholarme Schicht:	22.87 Gew.-% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,	61.11 Gew.-% NH_4NO_3

A. J. C. DE WAAL (l. c. S. 77). — Über die Beeinflussung der Löslichkeit von KCl und KClO_4 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bei 25° durch NH_4NO_3 s. R. P. SEWARD, W. C. SCHUMB (*J. Am. Soc.* **52** [1930] 3964).

Dichte einiger Lsgg. bei 15° bezogen auf Wasser als Einheit s. bei G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* **28** [1889] 521). — Angaben des spezif. Vol. einer Lsg. bei verschiedenen Temp. bezogen auf das Vol. bei 0° als Einheit s. bei G. TAMMANN, W. HIRSCHBERG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 545).

Lichtabsorption. Die Absorption einer Lsg. von NH_4NO_3 in reinem $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Ultraviolett (4000 bis 3000 Å) verläuft ähnlich der in wss. Lsg., doch sind deutliche Unterschiede erkennbar, K. SCHAEFER (*Z. wiss. Phot.* **8** [1910] 261, 263). — Über die Absorption von 0.1 n-Lsgg. von NH_4NO_3 in Gemischen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O s. E. CH. C. BALY, K. A. BURKE, E. G. MARSDEN (*J. chem. Soc.* **95** [1909] 1098).

Äquivalente Leitfähigkeit Λ sehr verd. Lsgg. in absol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Dichte $D^{25} = 0.7851$) in rez. Ohm bei 25° , für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsm. korr. Werte, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	15.5168	11.5429	8.0394	4.1657	2.0710	0.9102
Λ	38.38	39.57	40.85	42.75	44.12	45.13

Die Messungen lassen sich wiedergeben durch die Gleichung: $\Lambda = \Lambda_{\infty} - x \sqrt{C_{\text{val}}}$, wo $\Lambda_{\infty} = 47.50$ und $x = 233$ ist, M. BARAK, H. HARTLEY (*Z. phys. Ch.* **A 165** [1933] 279). — Λ , Grenzleitfähig-

keit für unendliche Verd. A_{∞} und Dissoziationsgrad α in Prozenten für 0.1 n-Lsgg. von NH_4NO_3 in Gemischen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und H_2O bei 15°, Zus. des Lösungsm. durch Angabe von Gew.-% H_2O :

Gew.-%	0	3	5	10	25	40	50	75	100
A	14.29	15.67	16.54	18.27	23.28	27.43	30.72	47.29	96.71
A_{∞}	37.0	35.4	35.6	35.6	35.6	37.3	38.8	58.3	119.0
α	38.1	44.2	46.5	51.3	65.4	73.3	79.2	81.1	81.3

Die Werte von A_{∞} zeigen bei einem Gemisch mit 3% H_2O ein Minimum, das auf Hydratation des Salzes hinweist, E. CH. C. BALY, K. A. BURKE, E. G. MARSDEN (l. c. S. 1100, 1101). — Über Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Konz. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* 8 [1934] 335).

Über Elektrolyse einer gesätt. Lsg. von NH_4NO_3 in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zwischen einer Cadmiumanode und einer Platinkathode bei verschiedenen Temp. und Stromdichten s. U. SBORGI, M. SGARZI (*Atti Linc.* [6] 5 [1927] 574).

Other Alcohols

Andere Alkohole. Propylalkohol. Gemische von Propylalkohol und Wasser werden durch NH_4NO_3 nicht entmischt, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* 14 [1892] 384). — Über die Beeinflussung der Löslichkeit von NaCl in Isopropylalkohol bei 25° durch NH_4NO_3 s. C. A. KRAUS, R. P. SEWARD (*J. phys. Chem.* 32 [1928] 1297). — Über eine Beziehung zwischen elektr. Leitfähigkeit und Konz. in Lsgg. von NH_4NO_3 in n-Propylalkohol s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* 8 [1934] 335).

Butylalkohol. Über die Löslichkeit von NH_4NO_3 in Gemischen von tertiärem Butylalkohol und Wasser bei 25° s. P. M. GINNINGS, E. HERRING, B. WEBB (*J. Am. Soc.* 55 [1933] 875).

Amylalkohol. Bei etwa 18° lösen sich in 100 cm³ einer gesätt. wss. Lsg. von NH_4NO_3 2 cm³ Isoamylalkohol, J. TRAUBE, I. SCHÖNING, L. J. WEBER (*Ber.* 60 [1927] 1812).

Glycerin. Reibungskoeff. η von 0.1 n-Lsgg. in reinem Glycerin bei Temp. zwischen 25° und 75° s. bei J. S. GUY, H. C. JONES (*Am. chem. J.* 46 [1911] 176, 194), J. S. GUY (*Carnegie Inst.* 180 [1913] 165). — Äquivalente Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp., Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	10	50	100	200	400	800	1600
A_{25°	0.345	0.379	0.392	0.407	0.417	0.396	0.437
A_{45°	1.272	1.440	1.488	1.547	1.594	1.579	1.651
A_{75°	5.873	6.310	6.772	6.844	6.956	7.107	8.372

S. ferner Messungen bei 35°, 55° und 65°, J. S. GUY, H. C. JONES (l. c. S. 143, 150), J. S. GUY (l. c. S. 156, 158).

Allylalkohol. Über Löslichkeit von NH_4NO_3 in Gemischen von Allylalkohol und Wasser bei 25° s. P. M. GINNINGS, M. DEES (*J. Am. Soc.* 57 [1935] 1038).

Acetone

Aceton. NH_4NO_3 ist in Aceton wenig lösl., W. H. KRUG, K. P. MACELROY (*J. analyt. appl. Chem.* 6 [1892] 184; C. 1892 II 158), W. EIDMANN (*Dissert. Gießen* 1899, S. 21), A. NAUMANN, W. EIDMANN (*Ber.* 37 [1904] 4328). — Aceton-Wassergemische werden unterhalb 27.1° durch NH_4NO_3 nicht entmischt; oberhalb 27.1° treten zwei Flüssigkeitsschichten auf, J. W. J. JACOBS (*Dissert. Leiden* 1914, S. 120), s. auch C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* 14 [1892] 384). — Über den Verlauf der Löslichkeitskurve von NH_4NO_3 in Gemischen von Aceton und Wasser s. E. WEITZ, E. GROHROCK (*Ber.* 67 [1934] 1087).

Ether

Äther. NH_4NO_3 ist in Äther unlösl., S. PICKERING (*Chem. N.* 38 [1878] 267; *J. chem. Soc.* 36 [1876] 200).

Formamide

Formamid. Dichte D_4^{25} , Reibungskoeff. η bei verschiedenen Temp., Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.00	0.10	0.25	0.5	C_{val}	0.00	0.10	0.25	0.5
D_4^{25}	1.1302	1.1330	1.1376	1.1436	η_{15°	0.04369	0.04474	0.04546	0.04679
η_{25°	0.03298	0.03384	0.03409	0.03515	η_{35°	0.02632	0.02746	0.02746	0.02826

P. B. DAVIES, H. I. JOHNSON (*Carnegie Inst.* 260 [1918] 76). — Äquivalente Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	2	4	10	50	100	200	400
A_{25°	22.29	25.08	28.00	30.91	31.20	31.76	32.21

S. auch Messungen von A_{15° und A_{35° , ferner Temperaturkoeff. und Dissoziationsgrad, P. B. DAVIES, H. I. JOHNSON (l. c.).

Essigsäure. NH_4NO_3 ist bei gewöhnl. Temp. in Eisessig leicht lösl., A. W. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 1892). — Löslichkeit in Mol-% NH_4NO_3 in reiner wasserfreier Essigsäure bei der Temp. t (ausgewählte Werte):

t	16.60°	16.57°	16.47°	17.7°	27.0°	33.6°	45.8°	63.5°
Mol-%	0.0	0.0741	0.1287	0.2832	0.3916	0.5143	0.8745	1.887
Bodenkörper	Essigsäure			Ammoniumnitrat				
t	69.0°	72.8°	80.9°	85.7°	89.0°	101.0°	106.3°	110.6°
Mol-%	2.636	3.447	5.508	7.255	8.620	17.15	23.30	31.25
Bodenkörper	Ammoniumnitrat							
t	115.8°	118.3°	121.4°	124.8°	128.9°	136.9°	149.7°	167.5°
Mol-%	43.31	51.67	60.1	66.8	71.6	78.6	86.3	100.0
Bodenkörper	Ammoniumnitrat							

NH_4NO_3 ist als Bodenkörper nicht solvatisiert. Von den Umwandlungspunkten des Salzes bei 32.3°, 84.2° und 125.2° (s. S. 96) tritt nur der letzte durch einen schwachen Knick auf der Löslichkeitskurve hervor, A. W. DAVIDSON, H. A. GEER (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 645, 646). — Als Sättigungskonz. beim Tripelpunkt 16.46° gibt W. C. EICHELBERGER (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 801) 0.044 Mol NH_4NO_3 auf 1000 g wasserfreie Essigsäure oder 0.263 Mol-% NH_4NO_3 an. — Über die Beeinflussung der Löslichkeit von KNO_3 in Eisessig bei 25° durch NH_4NO_3 s. R. P. SEWARD, C. H. HAMBLET (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 558).

Aus Messungen der Gefrierpunktniedrigung von wasserfreier Essigsäure durch NH_4NO_3 und dem daraus berechneten Koeff. j schließt W. C. EICHELBERGER (l. c. S. 801, 803), daß sich das Salz im Konzentrationsbereich von 0.005 bis 0.05 Mol Salz/1000 g Lösungsm. verhält, als ob es zu wenigstens binären Ionenpaaren assoziiert wäre.

Weitere Lösungsmittel. Äthylacetat. NH_4NO_3 ist fast unlösl. in Äthylacetat, S. GLASSTONE, D. W. DIMOND, E. C. JONES (*J. chem. Soc.* **1926** 2935).

Äthyltartrat. Best. der Dichte und der Drehung der Polarisationssebene des Lichtes für eine Lsg. von NH_4NO_3 in wss. Äthyltartrat s. bei T. S. PATTERSON, D. ANDERSON (*J. chem. Soc.* **101** [1912] 1834).

Harnstoff. Die Unters. der gegenseitigen Löslichkeit von NH_4NO_3 und Harnstoff ergibt ein Eutektikum bei 44.7° und 47 Gew.-% Harnstoff. Eine Verb. der Komponenten tritt nicht auf. NH_4NO_3 ist in geschmolzenem Harnstoff stark assoziiert, W. J. HOWELLS (*J. chem. Soc.* **1929** 910).

Acetonitril. Völlig trockenes NH_4NO_3 ist in Acetonitril nur wenig lösl. Bei Zusatz weniger Tropfen Wasser oder beim Auflösen von nicht ganz trockenem Salz entsteht eine untere ölige und eine obere leicht bewegliche Schicht, obwohl Acetonitril und Wasser in jedem Verhältnis mischbar sind, A. NAUMANN, A. SCHIER (*Ber.* **47** [1914] 248).

Benzonitril. NH_4NO_3 ist in Benzonitril unlösl., A. NAUMANN (*Ber.* **47** [1914] 1370).

Anilin. NH_4NO_3 ist in Anilin lösl., S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 636).

Pyridin. Bei 25° lösen sich 22.88 g NH_4NO_3 in 100 g wasserfreiem Pyridin, R. MÜLLER (*Z. anorg. Ch.* **142** [1925] 131).

Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$.

NH_4NO_3 ist sehr leicht in fl. NH_3 lösl., G. GORE (*Pr. Roy. Soc.* **21** [1873] 140), E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826). — Beim Erhitzen auf die krit. Temp. geht die Lsg. unverändert in den Dampf über, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 392). — Über die Eigenschaften der fl. Phase des Systems $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$ s. die nichtwss. Lsg. unter „Ammoniak“ S. 131.

Als Bodenkörper tritt im System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$ oberhalb des NH_3 -Schmelzpunktes bei etwa —78° wahrscheinlich nur NH_4NO_3 auf. Vermutungen über das Auftreten von Verb. zwischen den Komponenten s. unter „Ammoniumammnitrate (?)“ S. 139. Vgl. auch die Diskussion bei F. HALLA, K. HIRSCHKO (*Z. anorg. Ch.* **127** [1923] 145). — Im folgenden sind die Konzentrationsangaben der Originalliteratur soweit möglich einheitlich auf Mol-% oder Gew.-% NH_4NO_3 oder NH_3 umgerechnet worden.

Acetic Acid

Other Solvents

The $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3$ System

Solubility

Löslichkeit. Über die zugehörigen Dreiphasendrucke s. unten. Löslichkeit von NH₄NO₃ in NH₃:

Temp.	etwa 168°	109.8°	94.0°	68.8°	35.9°	33.3°
Mol-% NH ₄ NO ₃	100	74.2	67.3	53.8	47.0	45.9
Temp.	0°	-10.5°	-30.0°	-44.5°	-60°	etwa -80°
Mol-% NH ₄ NO ₃	38.3	36.9	32.3	13.9	6.25	0

B. KURILOFF (*Z. phys. Ch.* **25** [1898] 107). Die Werte bei -44.5° und -60° sind bei geänderter experimenteller Anordnung ermittelt. Die Verbindung beider Punkte bildet nicht die Fortsetzung der durch die übrigen Punkte gezogenen Kurve. Aus dem angenommenen Schnittpunkt der Verlängerungen beider Kurvenstücke zwischen -30° und -44.5° und auf Grund von phasentheoret. Überlegungen schließt B. KURILOFF (l. c.) auf die Möglichkeit des Auftretens einer Verb. NH₄NO₃·3NH₃ mit einem Schmp. von etwa -40° und dem Existenzbereich von etwa -80° bis -40°. — Löslichkeit bei 0° 41.38, bei 10° 43.10, bei 20° 45.10 Mol-% NH₄NO₃, H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1021); bei 25° 45.4 Mol-% oder 79.6 Gew.-% NH₄NO₃, H. HUNT (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 3511). Löslichkeit c in g NH₄NO₃/100 cm³ Lsg.:

Temp. . .	-34.0°	-34.2°	-36.6°	-40.8°	-44.0°	-45.0°	-46.5°	-50.6°
c	77.9	77.4	77.0	75.1	73.5	73.4	72.6	70.1

P. C. SCHERER JR. (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 3697). — Über die mit Hilfe von Konzentrationskettenmessungen bei -70° bestimmte Löslichkeit in fl. NH₃ und Vergleich mit der Löslichkeit in H₂O bei 20° s. K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 21).

Three-Phase Pressures

Dreiphasendrucke. Dampfdrucke p in mm Hg an NH₄NO₃ gesätt. Lsg. bei verschiedenen Temp. t; über die zugehörigen Konz. s. oben „Löslichkeit“:

t	-30°	-26°	-18°	-10°	0°	10.1°	14°	18.4°	20.8°	25°
p	90	115	170	250	365	525	600	715	765	930

L. TROOST (*C. r.* **94** [1882] 789). Die Dampfdrucke sind von L. TROOST (l. c.) offenbar falsch — vgl. „Ammoniumammninitrate (?)“ S. 139 — als Dissoziationsdrucke einer fl. Verb. 2NH₄NO₃·3NH₃ gedeutet worden, da die Zus. der gesätt. Lsgg. innerhalb der untersuchten Temp. etwa diesem Verhältnis entspricht. — p bei 0° etwa 360 mm, bei -10.5° 240 mm Hg, B. KURILOW [KURILOFF] (*Mém. Acad. Pétersb.* [8] 1 Nr. 6 [1895] 54; *Z. phys. Ch.* **25** [1898] 108). — p bei 0° 365 mm, bei 10° 535 mm, bei 20° 705 mm Hg, H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1029). — Über Impfv. zur Feststellung der Temp., bei der die gesätt. Lsg. den Dampfdruck 1 Atm. erreicht bzw. bei weiterer Temperatursteigerung bei Atmosphärendruck metastabil wird oder in feste Phase und Dampf zerfällt, s. „Gleichgewichte bei Atmosphärendruck“ S. 139. Über entsprechende Verss. bei durch Luftbeimischung erzielten unterhalb 1 Atm. liegenden NH₃-Teildrucken s. F. HALLA, K. HIRSCHKO (*Z. anorg. Ch.* **127** [1923] 145).

Vapor Pressures of Unsaturated Solutions

Dampfdrucke ungesättigter Lösungen. Dampfdrucke p in mm Hg für Lsgg., die an NH₄NO₃ ungesätt. sind, Werte in Auswahl:

Mol-% NH ₃ . . .	67.8	64.8	76.5	74.0	71.0	68.1	63.7	62.6
p	345	276	1033	847	686	539	425	395

Die beiden ersten Werte bei -10.5°, die übrigen bei 0°, W. KURILOW [KURILOFF] (*Mém. Acad. Pétersb.* [8] 1 Nr. 6 [1895] 54, 56, 58).

Temp.	0°				10°				20°			
Mol-% NH ₃ . .	81.86	77.54	73.18	66.82	76.10	72.29	67.24	64.22	70.04	66.98	63.78	60.79
p	1609	1166	864	573	1600	1254	910	762	1582	1331	1112	947

H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1021).

Mol-% NH ₃	72.35				64.85				57.55			
Temp. . .	0°	10°	20°	-40°	-20°	0°	20°	30°	-10°	0°	20°	40°
p	841	1292	1940	91	215	564	1266	1830	207	379	821	1840

Auswahl, K. I. SEIDENBERG, A. A. ILJINSKAJA (*Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **12** [1935] 685). Aus eigenen Meßergebnissen und denjenigen von H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (l. c.) interpolierte und bis 50° extrapolierte Werte s. K. I. SEIDENBERG, A. A. ILJINSKAJA (l. c. S. 684, 686).

Mol-% NH₃ . . . 99.3 99.1 98.6 97.9 94.0 90.1 86.3 80.0 74.0 65.9 60.9 44.7*)
 p 745^o 7437 7404 7355 6992 6381 5511 3859 2667 1635 1230 863
 Temp. 25^o, *) wahrscheinlich mit NH₄NO₃ übersätt. Lsg., H. HUNT, W. E. LARSEN (*J. phys. Chem.*
38 [1934] 803, 806). — p bei 15^o bei Konz. von 0.25 bis 2.2 Mol NH₄NO₃/1000 g NH₃ s.
 A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I
 293). — Über die Abweichungen der Dampfdrucke vom RAOULTschen Gesetz s. unten „Ammoniumamminnitrate (?)“.

Gleichgewichte bei Atmosphärendruck. Dreiphasenpunkt. Aus den auf S. 138 angeführten Werten der Dreiphasendrucke bei verschiedenen Temp. geht hervor, daß die Dampfdrucke der gesätt. Lsgg. von NH₄NO₃ in NH₃ etwas oberhalb 20^o den Atmosphärendruck erreichen. Nach Impfv. bei Atmosphärendruck und bei verschiedenen Temp. mit NH₄NO₃ ergibt sich dieser Punkt, bei dem festes NH₄NO₃, Fl. und Dampf bei einem NH₃-Druck von 1 Atm. koexistieren, genauer zu 23.7^o ± 0.7^o. Oberhalb dieser Temp. bei Atmosphärendruck bestehende Lsgg. sind metastabil; stabil koexistieren nur feste Phase und Dampf. Unterhalb dieser Temp. bei Atmosphärendruck hergestellte Lsgg. sind ungesättigt an NH₄NO₃. Das Ergebnis der Impfv. ist unabhängig von der zur Impfung benutzten Modifikation des NH₄NO₃, F. HALLA, K. HIRSCHKO (*Z. anorg. Ch.* **127** [1923] 143). Mit dieser Feststellung stimmen die von E. DIVERS (*Phil. Trans.* **163** [1873] 360) geschilderten Erscheinungen beim Erhitzen der DIVERSschen Lsg. überein, sowie die Beobachtungen von E. DIVERS (l. c.) und von F. M. RAOULT (*C. r.* **76** [1873] 1261), daß bei 23^o NH₃ und NH₄NO₃ aufhören, sich zu vereinigen, bezw. daß die Verflüssigung von NH₄NO₃ durch NH₃ bei Atmosphärendruck nur bei 25^o und darunter gelingt. Die Zus. der Lsg. beim Dreiphasenpunkt unter Atmosphärendruck kann aus den angegebenen Löslichkeiten, s. S. 138, interpoliert werden. Nach einer älteren Angabe von E. DIVERS (l. c.) enthält die Lsg. bei 23^o, also in unmittelbarer Nähe des Dreiphasenpunktes bei Atmosphärendruck, 20.6 Gew.-% oder 55 Mol-% NH₃.

Zusammensetzung der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen in Mol-% NH₃ oder Gew.-% NH₃. Bei 0^o 71.1 Mol-% oder 34.3 Gew.-%, bei 10^o 64.2 Mol-% oder 27.6 Gew.-%, bei 20^o 56.5 Mol-% oder 21.7 Gew.-%, F. HALLA, K. HIRSCHKO (l. c. S. 148), interpoliert nach Messungen von H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1021). — Bei 0^o 35.87 Gew.-%, W. KURILOW [KURILOFF] (*Mém. Acad. Pétersb.* [8] 1 Nr. 6 [1895] 54). — Bei 0^o 24.8 Gew.-%, E. DIVERS (l. c. S. 361). — Bei 18.3^o 25.4 Gew.-%, F. HALLA, K. HIRSCHKO (l. c. S. 143).
 Temp. —10^o 0^o 12^o 18^o 28^o 28.5^o 29^o 30.5^o 40.5^o 79.0^o
 Gew.-% 29.83 25.93 24.81 23.95 18.87 17.53 17.29 14.89 5.66 0.50
 Kondensierte Phase bis 28^o fl., bei 28.5^o Krystallisation, oberhalb 28.5^o fest, F. M. RAOULT (*C. r.* **76** [1873] 1261). — Zus. bei 745 mm Hg:

Temp.	0 ^o	6 ^o	12 ^o	18 ^o	24 ^o	30 ^o
Gew.-%	32.5	29.6	24.7	24.2	21.9	15.2

F. M. RAOULT (*C. r.* **94** [1882] 1118). Die beiden Messungsreihen von F. M. RAOULT stimmen teilweise schlecht miteinander sowie mit den Werten der anderen Autoren überein. Offenbar stellen sich die Gleichgewichte sehr langsam ein. — Der Wert bei 28^o der ersten Tabelle entspricht nach den Unters. von F. HALLA, K. HIRSCHKO (s. oben „Dreiphasenpunkt“) einer metastabilen Lsg. Die Deutung der Werte in Ggw. von fester Phase ist ungewiß.

Ammoniumamminnitrate (?). Verbb. zwischen beiden Komponenten sind nicht einwandfrei nachgewiesen. — L. TROOST (*C. r.* **94** [1882] 789), F. M. RAOULT (*C. r.* **94** [1882] 1117) schließen aus der Konstanz des Dampfdrucks bei isothermem Abbau und aus NH₃-Absorptionsmessungen bei konstantem Druck und verschiedenen Temp. auf die Anwesenheit von Verbb. Eindeutige Angaben über die vorhandenen Phasen werden nicht gemacht. Nach B. KURILOW [KURILOFF] (*Mém. Acad. Pétersb.* [8] 1 Nr. 6 [1895] 54; *Z. phys. Ch.* **25** [1898] 107) beziehen sich diese Unters. auf gesätt. Lsgg. und können unter dieser Voraussetzung ohne die Annahme eines Auftretens von Verbb. gedeutet werden. — Die Dampfdrucke bei verschiedenen Konz. weichen stärker vom RAOULTschen Gesetz ab, als es selbst bei vollkommener Dissoz. des NH₄NO₃ der Fall sein sollte. Aus der anomalen Dampfdruckerniedrigung schließen H. W. FOOTE, S. R. BRINKLEY (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1029) auf Bildg. von Additionsprodd. in Lsg. — Dagegen ergeben die Löslichkeitsbestst. von P. C. SCHERER JR. (s. „Löslichkeit“ S. 138) zwischen —34.0^o und —50.6^o keinen Hinweis auf die Existenz eines von NH₄NO₃ verschiedenen Bodenkörpers. — Über das vermutete Auftreten der Verbb. NH₄NO₃·3NH₃ s. unter „Löslichkeit“ S. 138.

*Equilibria at
 Atmospheric
 Pressure*

*Ammonium
 Ammine
 Nitrates (?)*

The NH₄NO₃-
NH₃-H₂O
System

Das System NH₄NO₃-NH₃-H₂O.

Wss. NH₄NO₃-Lsgg. und H₂O nehmen je Volumeneinheit unter gleichen Bedingungen zwischen 0° und 20° nahezu dieselbe Menge NH₃ auf. So absorbieren bei 13° und 760 mm Druck 100 cm³ H₂O 64.50 g NH₃, 100 cm³ Lsg. mit 58.1 Gew.-% NH₄NO₃ 63.75 g NH₃. Die auf die Einheit H₂O berechneten Löslichkeiten erhöhen sich gegenseitig, F. M. RAOULT (*C. r.* **76** [1873] 1262, **77** [1873] 1078; *Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 269); s. auch R. ABEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 102). Beim Sättigen von NH₄NO₃-Lsgg. mit NH₃ entsteht keine Ausfällung. Als Bodenkörper tritt im System NH₄NO₃-NH₃-H₂O nur NH₄NO₃ auf. — Ein Einfluß der NH₄NO₃-Umwandlungen auf die Liquidusfläche ist nicht nachweisbar, N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 179; *C.* **1934** II 1573). — Bei gewöhnl. Temp. sind alle NH₄NO₃-NH₃-H₂O-Lsgg., deren NH₃-Teildruck 1 Atm. oder mehr beträgt, an NH₄NO₃ ungesättigt. Eine gleichzeitige Sättigung mit NH₄NO₃ und NH₃ ist daher unter diesen Bedingungen nicht zu erreichen. Selbst wasserfreies NH₄NO₃ gibt unterhalb etwa 24° bei einem NH₃-Teildruck von 1 Atm. an NH₄NO₃ ungesätt. Lsgg. S. hierzu die wss. Lsg. des NH₃ unter „Löslichkeitsbeeinflussung“ S. 54 und „Das System NH₄NO₃-NH₂“ S. 139.

Solubility of
NH₄NO₃

Löslichkeit von NH₄NO₃ in NH₃-H₂O-Lsgg. in Gew.-% NH₃ und Gew.-% NH₄NO₃. Graph. Darstellung der Isothermen s. Fig. 17, S. 143:

Temp.	—10°				0°									
NH ₃	2.73	4.32	11.24	17.18	1.15	2.05	3.50	6.40	8.77	13.85	15.32	17.58	18.51	
NH ₄ NO ₃	45.90	46.02	47.69	52.44	53.93	54.18	54.54	54.42	54.83	59.98	60.23	63.22	65.44	
Temp.	15.5°				25°									
NH ₃	0	8.91	12.45	16.30	10.00	15.13	18.76	18.85	19.23	19.77	20.28	20.13	20.31	
NH ₄ NO ₃	64.2	64.5	67.3	69.7	68.75	71.18	76.01	76.84	77.14	78.01	78.66	78.85	79.32	
Temp.	25°				35°				55°					
NH ₃	0.12	1.77	2.36	8.39	11.73	0.61	3.33	4.88	0.61	3.33	4.88			
NH ₄ NO ₃	68.05	67.81	67.29	68.43	69.44	78.95	78.04	78.30	78.95	78.04	78.30			
Temp.	80°		86°		100°				130°					
NH ₃	0.84	2.10	1.73	2.36	0.46	0.82	1.16	1.29	0.27	0.85				
NH ₄ NO ₃	84.23	84.31	86.96	87.03	90.00	90.02	90.50	90.21	96.36	97.00				

Werte bei 15.5° nach H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 36), die erste Reihe bei 25° (in Auswahl) nach H. HUNT (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 3511), alle übrigen Werte nach N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 179; *C.* **1934** II 1573). — Wenn die Lsg. über 33° erwärmt wird, kristallisiert beim langsamen Abkühlen auf 25° die bei höherer Temp. stabile Modifikation des NH₄NO₃ aus, so daß oberhalb der normalen Löslichkeitskurve bei 25° liegende Punkte erhalten werden, H. HUNT (l. c. S. 3512).

Kryohydratische Kurve. Bodenkörper NH₄NO₃ und Eis:

Gew.-% NH ₃	0.58	1.04	4.66	7.08	9.22	16.87	20.27
Gew.-% NH ₄ NO ₃	41.50	40.94	35.76	32.26	29.67	22.12	18.03
Temp.	—17.50°	—18.10°	—22.80°	—26.10°	—29.10°	—40.0°	—51.5°

Letzter Wert bei —51.5° entspricht Punkt L, dem tiefsten beobachteten Punkt der Kurve KL in Fig. 17, S. 143, N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c. S. 176).

Temp. primärer Eisausscheidung bei verschiedenen Gewichtsverhältnissen x in g NH₄NO₃/g NH₃, Zus. der Lsgg. in Gew.-%:

x	12.30				5.65				
NH ₄ NO ₃	36.65	30.65	22.43	13.54	32.15	25.79	19.12	11.78	6.89
NH ₃	2.98	2.49	1.82	1.10	5.69	4.55	3.38	2.08	1.22
Temp.	—19.3°	—15.7°	—11.1°	—6.6°	—23.0°	—17.5°	—12.7°	—7.5°	—4.1°
x					2.25				
NH ₄ NO ₃	20.73		13.62		10.39		6.74		
NH ₃	9.19		6.04		4.61		2.99		
Temp.	—23.8°		—14.4°		—10.6°		—6.5°		

N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c. S. 182).

Löslichkeit von NH₃. Zus. von NH_4NO_3 -Lsgg. beim NH_3 -Druck von etwa 1 Atm. bei 15.5°: 29.71 Gew.-% NH_3 , 51.78 Gew.-% NH_4NO_3 ; 28.67 Gew.-% NH_3 , 57.32 Gew.-% NH_4NO_3 , H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 36).

Dampfdruck. S. hierzu die wss. Lsg. des NH_3 unter Löslichkeitsbeeinflussung durch „Ammoniumsalze“ S. 55.

Lösungswärme. Beim Auflösen von 1 g NH_3 in einer NH_4NO_3 -Lsg. der Dichte 1.275 werden 483 cal frei (492 cal beim Auflösen in reinem Wasser), F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 1 [1874] 273).

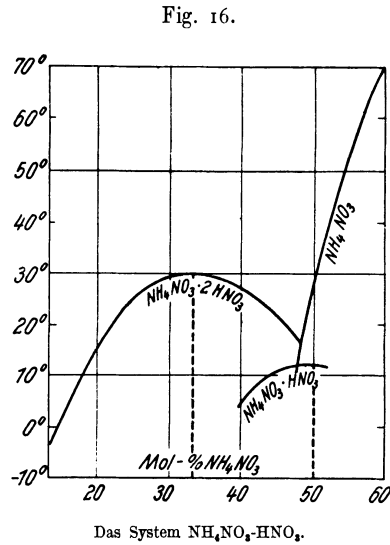
Konstitution der Lösung. Das Vorhandensein von Amminen in Lsg. ist nicht nachgewiesen. Verschiedentlich wird aus der gegenseitigen Löslichkeitserhöhung von NH_3 und NH_4NO_3 bzw. der Verringerung des NH_3 -Teildrucks durch NH_4NO_3 auf Komplexbildg. zwischen NH_3 und NH_4NO_3 geschlossen, E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* 31 [1925] 546), W. GAUS (*Z. anorg. Ch.* 25 [1900] 249). Dagegen spricht nach F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 1 [1874] 273), daß die Lösungswärme von NH_3 in NH_4NO_3 -Lsg. nahezu dieselbe ist wie in Wasser, s. oben. Vgl. dazu auch R. ABEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* 40 [1902] 106).

Solubility of NH_3

Vapor Pressure

Heat of Solution

Nature of the Solution



Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$.

Im System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ treten die stabilen Bodenkörper NH_4NO_3 und $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$ und der instabile Bodenkörper $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ auf. Ihre Löslichkeiten in (praktisch wasserfreiem) HNO_3 sind in Fig. 16 nach E. GROSCHUFF (*Ber.* 37 [1904] 1488, 1493; *Z. anorg. Ch.* 40 [1904] 6, 19) wiedergegeben. — Näheres über die sauren Ammoniumnitrate s. unter „Ammoniumhydronitrate“ S. 144.

The $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3$ System

Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Im System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ treten im untersuchten Gebiet zwischen -45.5° und 130° die Bodenkörper NH_4NO_3 , $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Eis auf. Näheres und allgemeine Angaben über den Einfluß des HNO_3 auf die Löslichkeit der Bodenkörper in Wasser s. „Das System $\text{NH}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ “ S. 143.

The $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ System

Löslichkeit von NH_4NO_3 in wss. HNO_3 ; Konz. in Gew.-% der Lsg. Vgl. auch die graph. Darstellung in Fig. 17, S. 143.

Solubility

Bodenkörper NH_4NO_3 :

-10°																					
NH_4NO_3	47.24	43.12	38.34	30.90	27.08	28.13	30.47	32.39	33.11	39.33											
HNO_3	0	3.38	7.94	16.73	24.63	42.17	44.30	45.93	46.07	48.68											
0°																					
NH_4NO_3	54.94	51.40	46.37	39.18	33.34	31.51	31.37	34.48	39.64	40.51	43.47	44.78									
HNO_3	0	2.57	6.66	13.98	23.47	28.15	36.21	42.01	45.44	45.75	46.56	47.97									
0°																					
NH_4NO_3	54.3	43.5	38.4	34.5	32.8	31.9	31.1	31.0	32.1	33.2	34.0	39.5	48.2								
HNO_3	0	9.2	15.5	21.0	24.0	27.0	30.0	33.2	36.2	39.1	41.4	45.8	47.4								
15°																					
NH_4NO_3	62.4	61.1	59.1	53.3	52.0	45.7	42.2	40.9	40.0	39.2	39.2	39.9	40.8	46.8	52.5						
HNO_3	0	0.7	2.8	7.7	9.0	16.4	21.7	27.1	29.0	31.5	33.1	36.7	39.0	44.0	45.0						
25°																					
NH_4NO_3	68.19		60.09		48.29		45.39		45.69		46.55		49.15								
HNO_3	0		7.08		21.49		31.63		35.17		39.44		41.93								

30°																			
NH ₄ NO ₃	70.2	65.6	60.9	58.8	55.6	53.1	51.5	50.0	48.5	47.9	47.5	47.2	48.6	51.0	55.6			
HNO ₃	0	3.5	8.6	10.6	14.4	16.7	20.8	22.1	26.4	27.5	30.0	31.7	37.5	40.1	42.2			
35°																			
NH ₄ NO ₃	72.21	62.16	52.39	50.69	55.05	55°					79.40	74.60	66.28	61.40	60.96	59.04		
HNO ₃	0	10.14	24.14	31.31	40.53						0	4.76	15.36	24.61	24.84	29.37		
75°																			
NH ₄ NO ₃	84.1	73.7	71.8	67.5	66.8	80°					85.68	76.74	76.41	86°		86.89	83.78	79.08
HNO ₃	0	12.8	16.0	26.3	31.6						0	12.04	13.54			0	4.30	10.97
100°																			
NH ₄ NO ₃	89.41	88.44	82.96	81.83	76.07	130°					95.64	92.72	90.07					
HNO ₃	0	2.35	10.93	12.63	21.09						0	4.45	8.64					

Werte bei -10°, 0° (erste Tabelle), 25°, 35°, 55°, 80°, 86°, 100°, 130° von N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] 6 [1933] 172; *C.* 1934 II 1573), bei 0° (zweite Tabelle), 15°, 30°, 75° von A. A. KASANZEW (*S.S.S.R. Nauchno-techn. Otdel V. S. N. Ch.* [russ.] Nr. 2 [1923] 25; *C.* 1924 II 1553).

Bodenkörper NH₄NO₃·2HNO₃:

-10°															
NH ₄ NO ₃	41.41	37.39	34.15	28.74	27.66	17.82	13.81	0°			38.93	27.63	23.85	18.24
HNO ₃	49.00	50.81	53.43	57.82	58.74	68.29	75.37				51.61	60.87	64.97	71.86

Erster Wert der Tabelle bei -10° für mit beiden Salzen (NH₄NO₃ und NH₄NO₃·2HNO₃) gesätt. Lsg., N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c.).

Löslichkeiten von NH₄NO₃ bezw. NH₄NO₃·2HNO₃ bei verschiedenen Temp. und konstanten, zwischen 22.6 und 2.24 liegenden Gewichtsverhältnissen HNO₃:H₂O s. N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c. S. 174). — Ältere Angaben über Löslichkeit von NH₄NO₃ in wss. HNO₃-Lsgg. bei 0° und Angabe der Dichten s. R. ENGEL (*C. r.* 104 [1887] 913).

Kryohydratische Kurve:

Temp.	-16.90°	-18.35°	-18.90°	-19.90°	-21.60°	-24.70°	-29.70°	-45.5°
NH ₄ NO ₃	42.30	36.12	34.38	31.12	27.17	21.99	16.50	9.32
HNO ₃	0	3.67	5.31	7.47	10.62	15.40	21.38	29.77

Bodenkörper NH₄NO₃ und Eis, für den letzten Wert bei -45.5° (Punkt J in Fig. 17, S. 143) NH₄NO₃, Eis, HNO₃·3H₂O, N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c. S. 176).

Temp. primärer Eisausscheidung bei den Gewichtsverhältnissen x in g NH₄NO₃/gHNO₃. Zus. der Lsgg. in Gew.-%:

x	5.00					1.42				
NH ₄ NO ₃	30.72	24.19	17.06	10.95	19.35	15.35	11.33	7.92	4.57	
HNO ₃	6.18	4.87	3.43	2.20	13.60	10.78	7.96	5.57	3.21	
Temp.	-17.5°	-13.1°	-8.9°	-5.6°	-20.0°	-15.0°	-10.3°	-6.8°	-3.6°	
x	0.93									
NH ₄ NO ₃	18.03	15.37	12.44	9.95	7.69	5.62	3.79	2.27		
HNO ₃	19.39	16.53	13.38	10.70	8.28	6.05	4.08	2.44		
Temp.	-28.0°	-21.7°	-15.8°	-12.0°	-8.7°	-6.2°	-4.0°	-2.4°		
x	0.35									
NH ₄ NO ₃	9.28	7.79	6.56	5.09	3.45	2.00				
HNO ₃	26.59	22.32	18.78	14.56	9.86	5.72				
Temp.	-35.5°	-26.3°	-19.7°	-13.6°	-8.3°	-4.5°				

N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c. S. 181).

Solubility of Ammonium Nitrate in Aqueous Nitric Acid

Lösung von Ammoniumnitrat in wäßriger Salpetersäure. Beim Lösen von NH₄NO₃ in Salpetersäure tritt eine weit größere Volumenzunahme ein als beim Lösen in Wasser, H. SCHIFF,

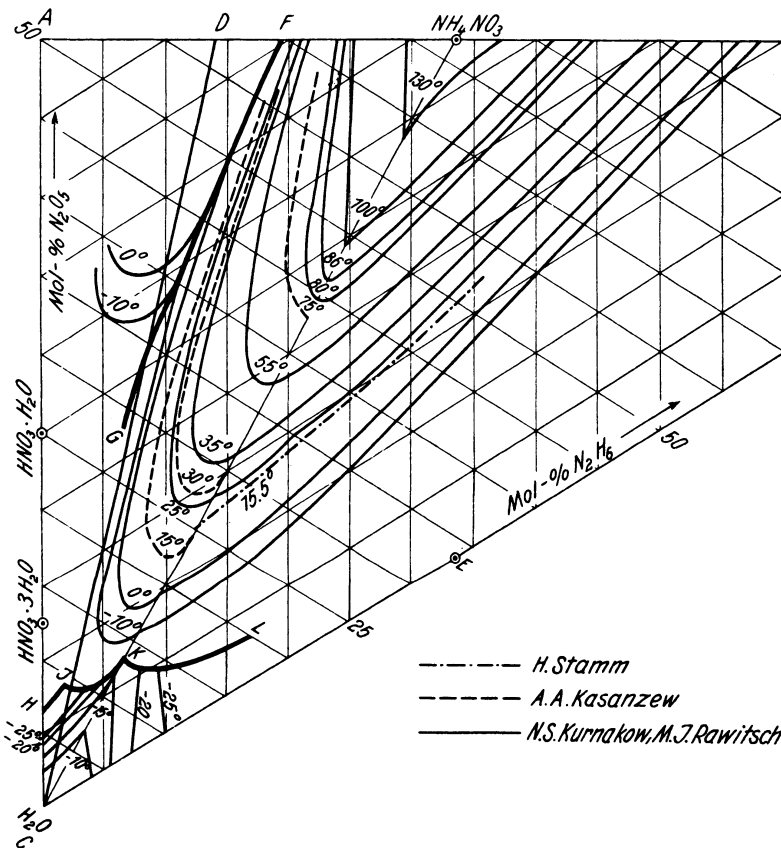
U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 282). — Die Leitfähigkeitserhöhung von starkem rauchendem HNO_3 durch sehr geringe Zusätze von NH_4NO_3 ist in ziemlich weiten Grenzen streng proportional den Gewichtsmengen NH_4NO_3 . Über molekulare Leitfähigkeitserhöhung bei 0° s. E. BOUTY (*C. r.* **106** [1888] 595). Bei Zusatz sehr geringer Mengen H_2O sinkt die molekulare Leitfähigkeit von Ammoniumnitrat in HNO_3 sehr schnell, E. BOUTY (l. c.).

Das System $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Das System $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ist von N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **6** [1933] 169; *C.* **1934** II 1573) bei den Temp. —10°, 0°, 25°, 35°, 55°, 80°, 86°, 100°, 130° untersucht. Über weitere Teilunters. s. „Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ “ S. 140, und „Das System $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ “ S. 141. **Fig. 17** (ausgezogene Kurven) zeigt das Zustands-

The $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ System

Fig. 17.



Das System $\text{NH}_3\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

diagramm nach den Unters. von N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c.) als Teilsystem des ternären Systems $(\text{NH}_3)_2\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Die Eckpunkte des Teilsystems sind A (HNO_3), der außerhalb der Fig. liegende Punkt B (N_2H_4) und C (H_2O). D ist der Punkt $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, E das Kryohydrat $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Kurve FG ist die Grenzkurve zwischen den Gebieten der primären Kristallisation von NH_4NO_3 und $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3$, HJ die Grenze zwischen dem Eisfelde und dem Gebiet des $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, JKL die Grenze zwischen dem Eisfelde und dem Gebiet des NH_4NO_3 . Die dünn

gezeichneten Kurven sind Löslichkeitsisothermen bezw. im Eisgebiet die isothermen Eisausscheidungskurven. Die Kurve bei 25° ist in Übereinstimmung mit den Werten von H. HUNT (*J. Am. Soc.* 54 [1932] 3511). Die gestrichelten Löslichkeitsisothermen sind nach den Ergebnissen der bei den Teilsystemen NH₄NO₃-NH₃-H₂O, S. 140, und NH₄NO₃-HNO₃-H₂O, S. 141, genannten Autoren konstruiert und in das Diagramm nach N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (l. c.) eingezeichnet. Die Kurve FG schneidet die Gerade DC bei -29°. Daraus folgt, daß NH₄NO₃·2HNO₃ oberhalb -29° in H₂O unzersetzt, unterhalb -29° aber unter Abspaltung von NH₄NO₃ lösl. ist. Aus dem Verlauf der Isothermen ist zu ersehen, daß die Löslichkeit von NH₄NO₃ in H₂O bei 55° und bei tieferen Temp. durch HNO₃ erniedrigt, oberhalb 80° aber erhöht wird. Durch Zusatz von NH₃ wird sie erhöht. Die Löslichkeit von NH₄NO₃·2HNO₃ wird bei 0° und -10° durch HNO₃ erniedrigt. Der Übergang vom Teilsystem NH₄NO₃-HNO₃-H₂O zum Teilsystem NH₄NO₃-NH₃-H₂O macht sich gemäß dem in Fig. 17, S. 143, nach N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH gegebenen Diagramm durch Knicke oder schwache Einbuchtungen der Isothermen bemerkbar. Ein Einfluß der NH₄NO₃-Umwandlungen auf die Liquidusfläche läßt sich nicht nachweisen. Über den Kryopunkt J (Eis + NH₄NO₃ + HNO₃·3H₂O) s. „Das System NH₄NO₃-HNO₃-H₂O“ unter „Kryohydratische Kurve“ S. 142, über Punkt L „Das System NH₄NO₃-NH₃-H₂O“ unter „Kryohydratische Kurve“ S. 140. K ist der eutekt. Punkt NH₄NO₃-Eis, s. bei NH₄NO₃ unter „Löslichkeit“ S. 114, H ist der bei -43° liegende eutekt. Punkt HNO₃·3H₂O-Eis.

Ammonium
Hydrogen
Nitrates
NH₄NO₃·
2HNO₃

Ammoniumhydronitrate.

NH₄NO₃·2HNO₃. Man löst 80 g (1 Mol) NH₄NO₃ in 126 g (2 Mol) wasserfreiem HNO₃ (D²⁰ = 1.514) und läßt unter Kühlung mit Eiswasser auskristallisieren. Lange, prismat., miteinander verwachsene Nadeln, A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18 [1879] 326; *C. r.* 89 [1879] 576), E. GROSCHUFF (*Ber.* 37 [1904] 1487; *Z. anorg. Ch.* 40 [1904] 2). — Die Verb. bildet sich auch bei Einw. einer Atmosphäre von HNO₃-Dämpfen auf zuvor geschmolzenes und darauf gepulvertes NH₄NO₃ bei höherer Temp., A. DITTE (l. c. S. 331; l. c. S. 578). — Zur Darst. aus wasserfreiem HNO₃ und NH₄NO₃ sowie über die Löslichkeit der Verb. in wasserfreiem HNO₃ vgl. „Das System NH₄NO₃-HNO₃“ und Fig. 16 auf S. 141. — Krystallisiert auch aus Lsgg. von NH₄NO₃ in wss. HNO₃. Näheres hierüber sowie über die Löslichkeit der Verb. in wss. HNO₃ s. „Das System NH₄NO₃-HNO₃-H₂O“ S. 141 und „Das System NH₃-HNO₃-H₂O“ S. 143. Vgl. auch die Angaben von STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEBOLAG (E. P. 403289 [1933]; *C.* 1934 I 1855). — Schmp. 29° bis 30°; wird durch Ggw. von HNO₃, NH₄NO₃ oder H₂O erniedrigt, E. GROSCHUFF (l. c.). Der von A. DITTE (l. c.) angegebene Schmp. von 18° ist demnach offenbar zu niedrig. — Zersetzt sich oberhalb 20° unter schwacher Gasentw. Gibt beim Erwärmen über Kali HNO₃ ab; bei etwa 130° beträgt der Dissoziationsdruck 760 mm Hg. Löst bei 18° beträchtliche Mengen von NH₄NO₃, A. DITTE (l. c. S. 328, 331; l. c.). — Wird beim Auflösen in Wasser bei gewöhnl. Temp. nicht zersetzt, E. GROSCHUFF (l. c. S. 1488; l. c. S. 7); dort auch Zahlenwerte für die Löslichkeit der Verb. in Wasser. — Ist oberhalb -29° in Wasser kongruent lösl.; unterhalb -29° wird es in festes NH₄NO₃ und eine saure Lsg. gespalten, N. S. KURNAKOW, M. I. RAWITSCH (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] 6 [1933] 180).

NH₄NO₃·
HNO₃

NH₄NO₃·HNO₃. In geschmolzenem Zustand nimmt die Verb. NH₄NO₃·2HNO₃ 1 Mol NH₄NO₃ auf. Aus der Fl. wird beim Abkühlen auf 10° und dann langsam unter Umrühren weiter bis höchstens 6° die Verb. NH₄NO₃·HNO₃ in Blättchen oder dünnen, unregelmäßigen, sechsseitigen Tafeln erhalten. Bei zu schneller Abkühlung mit Eis bildet sich eine weiße Masse der gleichen Zus., die aber hauptsächlich aus einem in Nadeln krystallisierenden eutekt. Gemisch von NH₄NO₃·2HNO₃ und NH₄NO₃·HNO₃ mit überschüssigem NH₄NO₃ besteht, E. GROSCHUFF (*Ber.* 37 [1904] 1487; *Z. anorg. Ch.* 40 [1904] 3, 4). — Ein solches Gemisch scheint in der weißen Masse feiner, verfilzter Nadeln mit dem Schmp. 9° vorzuliegen, die nach A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18 [1879] 328; *C. r.* 89 [1879] 577) beim Abkühlen einer gesätt. Lsg. von geschmolzenem NH₄NO₃ in NH₄NO₃·2HNO₃ entsteht. — Die Verb. bildet sich auch bei Einw. von HNO₃-Dämpfen auf zuvor geschmolzenes und darauf gepulvertes NH₄NO₃ bei höherer Temp. Beim Erwärmen über Kali gibt sie wieder HNO₃ ab; bei etwa 125° beträgt der Dissoziationsdruck 760 mm Hg. Löst bei 50° eine beträchtliche Menge NH₄NO₃, das beim Abkühlen wieder in großen prismat. Blättern ausgeschieden wird, A. DITTE (l. c. S. 330, 331; l. c. S. 578). — Aus dem System NH₄NO₃-HNO₃ (s. S. 141) ergibt sich, daß die Verb. inkongruent bei 11.5° unter Zerfall in NH₄NO₃ und eine fl. Phase schmilzt. Durch Wasser wird sie zersetzt, E. GROSCHUFF (l. c. S. 1488; l. c. S. 4, 7).

Ammonium und Fluor.

Ammoniumfluorid NH₄F.

*Ammonium
and
Fluorine
Ammonium
Fluoride
Formation.
Preparation*

Bildung und Darstellung. Die Bildg. von weißem krystallin. NH₄F bei der Einw. von gasförmigem NH₃ auf HF hat zuerst H. DAVY (*Phil. Trans.* **1813** 268) beobachtet. — Beim Eindunsten einer mit NH₃ übersättigten HF-Lsg. über CaO entstehen dünne hexagonale Blättchen oder hohle Prismen von NH₄F, die sehr zerbrechlich sind und an der Luft zerfließen, C. MARIGNAC (*Ann. Mines* [5] **15** [1859] 221). — Durch Eindampfen der wss. Lsg. kann NH₄F nicht erhalten werden, da sich diese Lsg. schon bei gewöhnl. Temp., rascher beim Erhitzen, unter Bildg. von NH₄-Hydrofluorid NH₄F·HF leicht zersetzt, vgl. S. 148. — Beim Erhitzen eines feingepulverten, trockenen Gemisches von 1 Tl. NH₄Cl und 2¹/₄ Tl. NaF in einem Platintiegel setzen sich an dem mit Wasser gekühlten Deckel des Tiegels kleine, prismat., vollkommen reine NH₄F-Krystalle an, J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 282). — Ein Gemisch von (NH₄)₂SO₄ und CaF₂ liefert beim Erhitzen gleichfalls NH₄F, W. MILLS (D. P. 94849 [1896]).

Zur Darst. größerer, gut ausgebildeter Krystalle wird absol. Äthylalkohol bei der Temp. einer Eis-Kochsalz-Kältemischung mit getrocknetem NH₃ gesättigt und in die entstehende Lsg. im Platinbecher trockenes HF hineindestilliert. Die wss. Lsg. des sich schnell ausscheidenden Salzes wird dann mit NH₃-haltigem Methylalkohol bis zur beginnenden Ausfällung des NH₄F versetzt und in einem paraffinierten, mit wasserfreiem NH₃-haltigem Methylalkohol gefüllten Exsiccator bei Zimmertemp. zur Krystallisation gebracht. Es entstehen hierbei klare, bis zu 3 mm lange und 2 mm breite hexagonal-prismat. Säulen mit gut ausgebildeten Basis- und Prismenflächen, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 351, 354).

Über die Reinigung von technisch dargestelltem NH₄F s. P. T. AUSTEN, F. A. WILBER (*Am. chem. J.* **5** [1883/1884] 389).

Bildungswärme. Bildungswärme für festes Salz in kcal/Mol:

*Heat of
Formation*

(NH₃ gasf., HF gasf.) = 36.9, neu berechnet unter Zugrundelegung der Lösungswärme von HF zu 11.6 kcal, H. v. WARTENBERG (*Z. anorg. Ch.* **151** [1926] 329). Ältere Angabe: 37.3, GUNTZ (*C. r.* **97** [1883] 1483; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3** [1884] 34).

(¹/₂ N₂ gasf., 2 H₂ gasf., ¹/₂ F₂ gasf.) = 111.9, W. A. ROTH in L. B. V, *Erg.-Bd.* I, S. 819.

Physikalische Eigenschaften. Krystallform. Hexagonal pyramidal oder dihexagonal pyramidal, V. M. GOLDSCHMIDT (*Skr. Akad. Oslo* Nr. 2 [1926] 67), W. ZACHARIASEN (*Z. phys. Ch.* **127** [1927] 218). Hexagonale Tafeln oder Prismen, C. MARIGNAC (*Ann. Mines* [5] **15** [1859] 221), GOSSNER laut GROTH *Bd.* I, S. 164, W. ZACHARIASEN (l. c.).

*Physical
Properties*

Krystallstruktur. NH₄F besitzt ein hexagonales, dem ZnS, Wurtzit(B 4)-Typ entsprechendes Krystallgitter. Dimensionen des Elementarkörpers: a = 4.39 ± 0.04 Å, c = 7.02 ± 0.06 Å, c/a = 1.60. Raumgruppe C_{6h}⁴ oder C_{6h}⁶. Der Elementarkörper enthält 2 Molekeln NH₄F. Von den 8 in der Elementarzelle befindlichen H-Atomen haben 2 eine besondere Lage, woraus sich die leichte Zers. von NH₄F in NH₃ und HF erklärt, W. ZACHARIASEN (*Z. phys. Ch.* **127** [1927] 218); vgl. auch V. M. GOLDSCHMIDT (l. c.).

Gitterenergie in kcal/Mol: 177.5, J. SHERMAN (*Chem. Rev.* **11** [1932] 151), 191.4, berechnet mit Hilfe eines Kreisprozesses aus der Protonenaffinität von NH₃, W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162).

Dichte D = 1.015, I. OFTEDAL laut V. M. GOLDSCHMIDT (l. c.). — D₂₅ = 1.0092 ± 0.0004, Mittelwert aus 6 Bestst. nach der Schwebemeth., P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 355). — Berechnet aus röntgenograph. Daten: 1.04, W. ZACHARIASEN laut V. M. GOLDSCHMIDT (l. c.).

Spezifische Wärme. Molwärme C in cal bei der Temp. t, im Auszug:

t	-69.9°	-45.8°	-35.4°	-31.6°	-30.7°	-29.7°	-25.0°	-9.9°	1.4°	10.7°
C	12.64	14.12	15.34	18.98	19.44	17.56	14.26	15.56	16.18	15.06

Die Kurve zeigt bei -30.7° ein Maximum, das jedoch zum Unterschied von den entsprechenden Maxima auf den Kurven anderer NH₄-Halogenide nicht scharf ausgeprägt ist, F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 345). — Der Umlagerungstemp. von -30.7° entspricht eine Umlagerungsenergie von 16 cal je Grammion NH₄, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* B **16** [1932] 149). — Über die analoge Umlagerung von NH₄Cl vgl. S. 152.

Lichtbrechung. Brechungszahlen n_{ω} , n_{ϵ} für den ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahl und Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) für die D-Linie bei 25°:

$$n_{\omega} = 1.3147 \pm 0.0005, R_{\text{mol}} = 7.17; \quad n_{\epsilon} = 1.3160 \pm 0.0005, R_{\text{mol}} = 7.20$$

P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B 10 [1930] 360, 362). — Doppelbrechung positiv, GOSSNER laut GROTH *Bd. 1*, S. 164, V. M. GOLDSCHMIDT laut W. ZACHARIASEN (*Z. phys. Ch.* 127 [1927] 218).

Ultrarotspektrum. Im kurzwelligen Ultrarot liegen nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* 5 [1921] 195) Absorptionsmaxima bei 3.5, 4.5, 5.0, 6.0 (?) und 6.69 μ . — Ein Maximum der Reflexion liegt nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* 3 [1920] 3) bei 6.69 μ . Bei Temperaturniedrigung bis auf -175° wird es nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* 3 [1920] 323) um 0.04 bis 0.05 μ nach dem kurzwelligen Ende hin verschoben. Das Reflexionsvermögen steigt bei Abkühlung auf etwa den 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Wert.

Tribolumineszenz. NH₄F zeigt Tribolumineszenz, L. TSHUGAEFF [TSHUGAJEW] (*J. Russ. Ges. [chem.]* 32 [1900] 837; *Ber.* 34 [1901] 1821), M. TRAUTZ (*Z. phys. Ch.* 53 [1905] 44), D. GERNEZ (*C. r.* 140 [1905] 1337; *Ann. Chim. Phys.* [8] 15 [1908] 539).

Piezelektrizität haben A. HETTICH, H. STEINMETZ (*Z. Phys.* 76 [1932] 690) nachgewiesen.

Chemical Reactions

Chemisches Verhalten. C. MARIAGNAC (*Ann. Mines* [5] 15 [1859] 221) findet im Gegensatz zu J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, *Bd. 3*, S. 282), daß NH₄F-Krystalle an der Luft zerfließen. — Der hohe Dissoziationsdruck von NH₄F bewirkt, daß die Krystalle schon bei gewöhnl. Temp. im geschlossenen Gefäß sehr schnell starke Kornvergrößerung zeigen, W. ZACHARIASEN (*Z. phys. Ch.* 127 [1927] 218). — Die Tendenz des NH₄F, schon bei niedriger Temp. in NH₃ und HF zu zerfallen, findet in seiner Krystallstruktur eine Erklärung, vgl. V. M. GOLDSCHMIDT (*Skr. Akad. Oslo* Nr. 2 [1926] 67), W. ZACHARIASEN (l. c. S. 223) sowie den Abschnitt „Krystallstruktur“ S. 145. — Beim Erhitzen schmilzt NH₄F vor dem Verdampfen, J. J. BERZELIUS (l. c.). — Feuchtes NH₄F geht bei gewöhnl. Temp. oder beim Erhitzen unter NH₃-Entw. in das saure Salz NH₄F·HF (s. unten) über, WIEGLEB (*Crell n. Entd.* 1 [1781] 13), J. J. BERZELIUS (l. c.). — Bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei tiefer Temp. (bis -180°) wird NH₄F tiefblau gefärbt, E. GOLDSTEIN (*Ber.* 36 [1903] 1978).

Mit metall. K reagiert trockenes NH₄F beim Erhitzen heftig unter H₂- und NH₃-Entw. und Bildg. von KF, H. DAVY (*Phil. Trans.* 1813 269). — Trockenes NH₄F nimmt gasförmiges NH₃ auf, wobei nach J. J. BERZELIUS (l. c.) eine chem. Rk. stattfinden soll. Jedoch stellen J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* 42 [1920] 1142) fest, daß NH₄F, zum Unterschied von den anderen NH₄-Halogeniden, keine Additionsverb. mit NH₃ bildet. — Mit SO₂ tritt Rk. unter Bildg. von NH₄-Fluorsulfonat NH₄SO₃F ein, W. TRAUBE (*Ber.* 46 [1913] 2525). — Beim Erhitzen von trockenem NH₄F mit P₂O₅ auf etwa 135° entsteht unter heftiger Rk. ein NH₄-Salz der Difluorphosphorsäure NH₄PO₂F₂, W. LANGE (*Ber.* 62 [1929] 787, 791). — Beim Erhitzen mit PCl₅ auf etwa 80° bis 110° entsteht nach der Gleichung



unter heftiger Rk. NH₄-Phosphorhexafluorid NH₄PF₆, W. LANGE, G. v. KRUEGER (*Ber.* 65 [1932] 1253, 1255). — Beim Glühen von NH₄F mit amorphem SiO₂ und B₂O₃ bilden sich leicht die entsprechenden flüchtigen Fluoride. Krystallisiertes SiO₂ (Quarz) reagiert viel schwerer. Auch Tantal- und Niobsäuren lassen sich vollständig, aber nur durch wiederholtes Glühen mit NH₄F verflüchtigen. Dagegen werden Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃, BeO, ZrO₂ und WO₃ durch NH₄F nicht angegriffen. SnO₂ wird zu SnO reduziert. Na₂SO₄ geht durch Erhitzen mit NH₄F zum Teil in NaF über; Na-Pyrophosphat und -Arsenit werden nur in sehr geringem Maße durch NH₄F zersetzt, KCl und K₂SO₄ werden gar nicht angegriffen, H. ROSE (*Handbuch der analytischen Chemie*, vollendet von R. FINKENER, 6. Aufl. Leipzig 1867, *Bd. 1*, S. 694). — NH₄F greift Glas nicht nur in feuchtem Zustande an, WIEGLEB (*Crell n. Entd.* 1 [1781] 13), sondern auch bei Überschuß von NH₃, in trockenem Zustande und bei gewöhnl. Temp., WIEGLEB (l. c.), J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, *Bd. 3*, S. 282).

Aqueous Solution of Ammonium Fluoride Solubility

Wäßrige Lösung von Ammoniumfluorid.

Löslichkeit. NH₄F ist sehr leicht in Wasser lösl., vgl. J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, *Bd. 3*, S. 282). — Die Löslichkeit von NH₄F in Wasser wird im Gegensatz zu dem Verh. der anderen NH₄-Halogenide durch NH₃ stark erniedrigt, E. WEITZ, H. STAMM (*Ber.* 61 [1928] 1145).

Dichte. Dichte D in Abhängigkeit von der Konz. C_{val} = Äquival/l:

Density

C _{val}	0.0974	0.1994	0.5041	1.005	1.993	4.037
D ₁₈ ¹⁸	1.00194	1.00391	1.00940	1.01776	1.03223	1.05659

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **37** [1912] 750).

Osmose. Über die Osmose unter der Wrkg. capillaraktiver Kräfte s. T. HAMBURGER (*Z. phys. Ch.* **92** [1918] 403).

Osmosis

Optische Eigenschaften. Brechung und Dispersion. Brechungszahlen für eine 36%ige Lsg. für verschiedene Wellenlängen, J. H. GLADSTONE, G. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] **31** [1891] 7). — Brechungszahlen n für Na-Licht bei 18° in Abhängigkeit von der Konz. C_{val} = Äquival/l:

Optical Properties

C _{val}	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0
n	1.33385	1.33441	1.33599	1.33836	1.34246	1.34882

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **41** [1913] 504). — Differenz der Brechungszahlen (n_{Lsg.} — n_{H₂O}) für Na-Licht bei 18° bei verschiedenen Konz.:

C _{val}	0.2	0.5	1	2	4
10 ⁵ (n _{Lsg.} — n _{H₂O})	114	270	500	898	1545

A. HEYDWEILLER (*Phys. Z.* **26** [1925] 531). — (n_{Lsg.} — n_{H₂O}) für verschiedene Wellenlängen und verschiedene Konz. (C_{val} = 0.5 bis 4), C. LÜBBEN (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 985).

Dispersion des Lichts für die Linien H_α, H_β, H_γ

$$10^3 (\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha) = 4, \quad 10^3 (\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha) = 5$$

Hierbei ist Δn_{α,β,γ} als der prozent. Brechungszuwachs der Lsg. je Äquivalent gegen gleichtemperiertes Wasser für eine bestimmte Wellenlänge definiert, z. B. Δn_α = 100 (n_α — n_{H₂O})/n_{H₂O} · C_{val}; n_α, n_{H₂O} sind die Brechungszahlen der Lsg. bzw. des Wassers für die gleiche Wellenlänge H_α, A. HEYDWEILLER (l. c. S. 535).

Molrefraktion R_{mol} für verschiedene Wellenlängen, J. H. GLADSTONE, G. GLADSTONE (l. c.). — R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) für unendlich verd. Lsgg. bei 18° in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ in mμ:

λ	251.4	274.9	298.2	325.6	340.5	361.2	434.2	460.2	589.3	656.5	∞
R _{mol}	7.350	7.275	7.193	7.133	7.105	7.080	7.018	6.978	6.916	6.893	6.828

R_{mol} für Na-Licht (589 mμ) in Abhängigkeit von der Konz. C_{val} bei 18°:

C _{val}	0	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0
R _{mol}	6.92	6.79	6.80	6.78	6.80	6.87

A. HEYDWEILLER (*Phys. Z.* **26** [1925] 537, 546).

Über Absorption von Röntgenstrahlen s. A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bl. Soc. chim.* [3] **21** [1899] 396).

Ultrarotspektrum. Über das Spektrum der wss. Lsg. im kurzwelligen Ultrarot s. O. REINKOBER (*Z. Phys.* **35** [1926] 187). Die bei 3 und 7 μ gelegenen Banden sind gegenüber dem festen Zustand im Gegensatz zu den anderen NH₄-Halogeniden beträchtlich nach kurzen Wellen verschoben, O. REINKOBER (l. c.).

Magnetische Suszeptibilität. Spezif. Suszeptibilität des NH₄F in 34.9%iger Lsg. — 0.659 × 10⁻⁸ bei 25°; Molsuszeptibilität — 24.5 × 10⁻⁶, K. KIDO (*Sci. Rep. Tōhoku I* **21** [1932] 161).

Magnetic Susceptibility

Elektrische Leitfähigkeit. Spezif. Leitfähigkeit κ und äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 18°, Konz. C_{val} = Äquival/l:

Electric Conductivity

C _{val}	4.037	1.993	1.005	0.5041	0.1994	0.0974
κ · 10 ³	169.6	110.3	65.96	37.48	16.77	8.79
Λ	42.00	55.37	65.64	74.35	84.08	90.2

Äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. 110.6, A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **37** [1912] 750).

Elektrolyse. Bei der Elektrolyse einer bei 0° gesätt. NH₄F-Lsg. bildet sich entgegen der Angabe von H. N. WARREN (*Chem. N.* **55** [1887] 289) kein explosiver Fluorstickstoff, sondern es scheidet sich bei der Elektrolyse im Glasrohr an der Kathode reines H₂ und an der Anode ein Gemisch von N₂ und O₂ ab, O. RUFF, E. GEISEL (*Ber.* **36** [1903] 2677).

Electrolysis

Chemical
Reactions**Chemisches Verhalten.** Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_\infty$ bei 18°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{\AA} \text{quival/l.}$:

C_{val}	. . .	4.037	1.993	1.005	0.5041	0.1994	0.0974
α	0.380	0.501	0.594	0.672	0.760	0.816

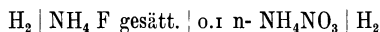
A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **37** [1912] 750).

NH_4F -Lsgg. zersetzen sich schon bei gewöhnl. Temp., rascher beim Erhitzen unter NH_3 -Entw. und Bildg. von NH_4 -Hydrofluorid $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, vgl. unten. — Eine n- NH_4F -Lsg. reagiert gegen Lackmus nur ganz schwach sauer. Eine 0.5 n- NH_4F -Lsg. vermag keine Inversion einer 25%igen Zuckerlsg. bei 25° hervorzurufen, E. DEUSSEN (*Z. anorg. Ch.* **44** [1905] 340). — Die wss. Lsg. greift Glas stark an und wird zum Ätzen verwendet, J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 282).

Nonaqueous
Solution of
Ammonium
Fluoride

Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumfluorid.

NH_4F ist praktisch unlösl. in fl. NH_3 und bildet zum Unterschied von anderen NH_4 -Halogeniden mit NH_3 keine Additionsverb., H. MOISSAN (*C. r.* **133** [1901] 713), J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1142). Berechnung des Löslichkeitsprod. aus Messungen von Konzentrationsketten s. bei K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 21). — In fl. NH_3 als Lösungsm. ergibt sich die E. K. der Kette



bei -70° zu 0.502 V, K. FREDENHAGEN (*Z. phys. Ch.* **134** [1928] 41). — NH_4F ist in wasserfreiem HF leicht lösl., G. GORE (*J. chem. Soc.* **22** [1869] 393), J. H. SIMONS (*Chem. Rev.* **8** [1931] 224).

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in Methylalkohol bei 25° in rez. Ohm, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{\AA} \text{quival.}$:

V_{val}	16	32	64	128	256	512	1024	∞
A	57.77	62.92	71.60	79.94	86.12	90.88	93.99	97.6

G. CARRARA (*Gazz.* **26** I [1896] 151). — NH_4F ist in geringem Maße in Äthylalkohol lösl., J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 282).

The NH_3 -HF
SystemDas System NH_3 -HF.

Die Unters. des Systems im Konzentrationsintervall von etwa 11 bis 30 Gew.-% NH_3 ergibt die Existenz der Verb. $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 3 \text{ HF}$, $\text{NH}_4\text{F} \cdot 5 \text{ HF}$ und vermutlich auch von $\text{NH}_4\text{F} \cdot 2 \text{ HF}$. Die Eutektika dieser vier Verb. liegen bei etwa 22.5, bei 21 und 16.6 Gew.-% NH_3 ; die eutekt. Temp. liegen außerordentlich nahe beieinander bei etwa 18°, O. RUFF, L. STAUB (*Z. anorg. Ch.* **212** [1933] 400).

Ammonium
Hydrogen
Fluorides
 $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ **Ammoniumhydrofluoride.**

$\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ oder NH_4HF_2 . Bildung und Darstellung. Entsteht bei der Zers. von NH_4F in Ggw. von Wasser. Wss. NH_4F -Lsg. zersetzt sich schon bei gewöhnl. Temp., rascher beim Erhitzen, unter NH_3 -Entw. und Bildg. von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, vgl. beispielsweise WIEGLEB (*Crell n. Entd.* **1** [1781] 13). — Beim Eindampfen einer NH_4F -Lsg. bei 36° bis 40° scheidet es sich als körnige krystallisierte Masse aus, die in trockener, warmer Luft beständig ist, J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 282). — Zur Darst. aus unreinem, käuflichem HF übersättigt man die Säure mit NH_3 -Lsg., scheidet die Verunreinigungen durch Zusatz von Ammoniumcarbonat und -sulfid ab, läßt den Nd. sich absetzen und dampft das Filtrat unter Zusatz von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ in einer Platinschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne ein, H. ROSE (*Pogg. Ann.* **108** [1859] 19 Fußnote). — Beim Einengen einer HF-haltigen (etwa 10%) NH_4F -Lsg. bei gewöhnl. Temp. entstehen zum Teil sehr gut ausgebildete, durchsichtige, quadrat. Tafeln von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, O. HASSEL, N. LUZANSKI (*Z. Kryst.* **A 83** [1932] 449). — Nach GOSSNER laut GROTH, *Bd. 1*, S. 312, bilden sich gut ausgebildete Krystalle beim Verdunsten einer Lsg. von NH_4F in überschüssigem konz. HF. — Über die techn. Darst. von $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ s. N. SPIZYN, G. SSKOLOWA, T. POPOWA, I. SORIN (*Žurnal chim. Promyslennosti* [russ.] **10** Nr. 3 [1933] 50).

Krystallform. Rhombisch. Achsenverhältnis a:b:c = 0.9710:1:0.8626, GOSSNER laut GROTH, *Bd. 1*, S. 312. Aus röntgenograph. Drehdiagrammen ergibt sich ein Achsenverhältnis a:b:c = 0.977:1:0.444, das mit dem erstangeführten nach dem Verdoppeln der c-Achse annähernd übereinstimmt, O. HASSEL, N. LUZANSKI (*l. c.* S. 450). — Es ist wahrscheinlich, daß die

Verb. in zwei polysymmetr. Formen existiert, denn die Krystallform zeigt große Annäherung an das tetragonale System, GROTH, *Bd. 1*, S. 312. — Rhomb. Prismen. Prismenwinkel $91^{\circ} 50'$, C. MARIGNAC (*Ann. Mines* [5] **15** [1859] 222). — Aus einer reinen Lsg. scheiden sich tafelige Krystalle aus, aus einer Lsg., die NH₄-Silicofluorid enthält, langprismat. Krystalle, GOSSNER (l. c.).

Krystallstruktur. Die röntgenograph. Unters. ergibt rhomb. Symmetrie, jedoch mit bedeutender Annäherung an ditetragonale Symmetrie. Dimensionen des Elementarkörpers: $a = 8.33 \text{ \AA}$, $b = 8.14 \text{ \AA}$, $c = 3.68 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln NH₄F·HF. Raumgruppe V_h^{13} , O. HASSEL, N. LUZANSKI (l. c. S. 449, 451). Nach L. PAULING (*Z. Kryst. A* **85** [1933] 382) ist die Raumgruppe V_h^1 . Vgl. hier auch die ausführliche Beschreibung der Struktur und Berechnung der Parameter.

Dichte $D = 1.503$, GOSSNER laut GROTH, *Bd. 1*, S. 312. — $D = 1.50$, bestimmt nach der Schwebemeth., O. HASSEL, N. LUZANSKI (l. c. S. 452).

Schmelzpunkt $124.6^{\circ} \pm 0.3^{\circ}$, O. RUFF, L. STAUB (*Z. anorg. Ch.* **212** [1933] 400).

Optische Eigenschaften. Doppelbrechung negativ. Winkel der opt. Achsen $2E = \text{etwa } 70^{\circ}$. Schwache Dispersion, GOSSNER laut GROTH, *Bd. 1*, S. 313, J. SCHETELIG laut O. HASSEL, N. LUZANSKI (*Z. Kryst. A* **83** [1932] 449). — Nach A. DES CLOIZEAUX zitiert bei GROTH, *Bd. 1*, S. 312, sind die Krystalle von NH₄F·HF optisch einachsigt.

Piezoelektrizität. NH₄F·HF ist nicht piezoelektrisch, O. HASSEL, N. LUZANSKI (l. c. S. 452).

Schmelzelektrolyse. Bei der Elektrolyse von NH₄F-HF-Schmelzen erhält man bei größerem NH₃-Gehalt vorwiegend N₂, bei größerem HF-Gehalt vorwiegend F. Bei einer Zus. der Schmelze zwischen NH₄F·HF und NH₄F·2HF und bei möglichst niedriger Schmelztemp. bilden sich Stickstofffluoride, O. RUFF, L. STAUB (*Z. anorg. Ch.* **212** [1933] 399), vgl. auch O. RUFF, J. FISCHER, F. LUFT (*Z. anorg. Ch.* **172** [1928] 417). — Bei der Elektrolyse einer Lsg. von NH₄F·HF in wasserfreiem HF scheidet sich reines F aus, O. RUFF, E. GEISEL (*Ber.* **36** [1903] 2680).

Chemisches Verhalten. Nach C. MARIGNAC (*Ann. Mines* [5] **15** [1859] 222) und H. ROSE (*Pogg. Ann.* **108** [1859] 19 Fußnote) ist das trockene, pulverförmige NH₄F·HF an der Luft beständig. Vgl. dagegen J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, *Bd. 3*, S. 283). — Bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei tiefer Temp. (bis -180°) wird das Salz blau gefärbt, E. GOLDSTEIN (*Ber.* **36** [1903] 1978). — Amorphes SiO₂ geht durch Erhitzen mit NH₄F·HF leicht in das flüchtige SiF₄ über. Krystallisiertes SiO₂ (Quarz) reagiert dagegen viel schwerer. Die Silicate lassen sich im allgemeinen durch NH₄F·HF besser aufschließen als durch HF. Auch Glas und Porzellan werden angegriffen, H. ROSE (l. c. S. 19, 20 Fußnoten). — Über die Trockenätzung des Glases mit NH₄F·HF s. auch ULLMANN, 2. Aufl., *Bd. 5*, S. 772. — Trocken NH₄F·HF wird durch freies oder naszierendes F nicht angegriffen, O. RUFF, E. GEISEL (l. c.).

Über die Löslichkeit von NH₄F·HF in 1%iger, 5%iger und 55%iger HF-Lsg. in Abhängigkeit von der Temp. und der Zeit und über den Vorgang der Zers. dieser Lsgg. im Hinblick auf die techn. Darst. des Hydrofluorids s. N. SPIZYN, G. SSKOLOWA, T. POPOWA, I. SORIN (*Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **10** Nr. 3 [1933] 50).

NH₄F·2HF (?). Das Auftreten dieser Verb. im System NH₃-HF (vgl. S. 148) wird von O. RUFF, L. STAUB (*Z. anorg. Ch.* **212** [1933] 400) angenommen.

NH₄F·2HF
(?)

NH₄F·2HF· $\frac{1}{2}$ H₂O. Läßt sich darstellen durch Einengen einer mit NH₃ versetzten Lsg. von TI-Carbonat in konz. HF, indem in der zunächst entstehenden analogen TI-Verb. H₂TIF₃· $\frac{1}{2}$ H₂O das Thallium quantitativ durch NH₃ ersetzt wird. Gut ausgebildete, reguläre Oktaeder von der Dichte 1.96. Gitterkonstante des flächenzentrierten Elementarwürfels $d = 8.382 \pm 0.005 \text{ \AA}$. Die Verb. ist isomorph mit der entsprechenden TI-Verb. und bildet mit ihr Mischkrystalle in jedem Verhältnis, O. HASSEL, H. KRINGSTAD (*Z. anorg. Ch.* **208** [1932] 382).

NH₄F·2HF·
 $\frac{1}{2}$ H₂O

NH₄F·3HF und **NH₄F·5HF**. Treten im System NH₃-HF (vgl. S. 148) auf. Die Schmpp. beider Verbb. liegen bei etwa 30° , O. RUFF, L. STAUB (*Z. anorg. Ch.* **212** [1933] 400).

NH₄F·3HF
and NH₄F·
5HF

Ammonium und Chlor.

Ammoniumchlorid NH_4Cl .

Alte Bezeichnung „Sal armonicum.“

Bildung und Darstellung.

Bildung. NH_4Cl bildet sich bei der Vereinigung von NH_3 und HCl . Die Streitfrage, ob hierzu eine geringe Menge H_2O notwendig ist oder ob die beiden Gase auch in vollkommen trockenem Zustande miteinander reagieren, ist nicht eindeutig entschieden. Vgl. hierzu die Literatur in „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4 unter chem. Verh. von NH_3 , „Gegen Chlorwasserstoff“ S. 486 und in „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 129. — In verflüssigtem Zustande reagieren beide Gase mit explosionsartiger Heftigkeit. Die Bildg. von NH_4Cl bei der Rk. von gasförmigem HCl mit fl. NH_3 vollzieht sich gleichmäßiger unter starker Wärmeentw., G. BAUME, F. L. PERROT (*C. r.* **155** [1912] 462). — Bei der Rk. zwischen NH_3 und Cl_2 bildet sich NH_4Cl neben NCl_3 , vgl. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 410 und „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 480. — Über period. Ringbildg. bei der Abscheidung von NH_4Cl aus einem Gemisch von gasförmigem NH_3 und HCl s. A. E. KOENIG (*J. phys. Chem.* **24** [1920] 473), E. KARRER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 952), E. S. HEDGES (*J. chem. Soc.* **1929** 1848).

NH_4Cl entsteht ferner bei der therm. Zers. einiger N-H-Cl-Verbb. (z. B. NH_4ClO_4 , $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$) und bei der Umsetzung vieler N, H und Cl enthaltenden Verbb. (z. B. $\text{N}_3\text{H} + \text{HCl}$, $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$, $\text{NOCl} + \text{H}_2$). Näheres s. bei dem chem. Verh. dieser Verbb.

Reindarstellung. Für die Reindarst. von NH_4Cl auf dem Wege der Vereinigung von NH_3 und HCl müssen diese beiden Stoffe in ganz reinem Zustande vorliegen. — Sehr reines, von organ. Stoffen vollkommen freies NH_4Cl wird erhalten aus synthet. NH_3 und synthet. HCl , R. ROBERTSON, J. J. FOX, E. S. HISCOCKS (*Pr. Roy. Soc. A* **120** [1928] 157). — Über die Synthese von HCl in der Chlorknallgasflamme als Darstellungsmeth. vgl. beispielsweise H. G. GRIMM, L. BRAUN (*Z. phys. Ch. B* **2** [1929] 202). — Am häufigsten vorkommende Verunreinigungen des NH_3 von der Kohledest. und dem daraus hergestellten NH_4Cl sind verschiedene flüchtige organ. Basen (Methylamin, Pyridin, Pyrrol usw.), die sich auch besonders schwer entfernen lassen. Nach J. S. STAS (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, Leipzig* 1867, S. 49) werden diese Verbb. zerstört, wenn man NH_4Cl mit HNO_3 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit konz. H_2SO_4 und HNO_3 kocht. Wirksamer ist nach T. W. RICHARDS, P. KÖTHNER, E. TIEDE (*Z. anorg. Ch.* **61** [1909] 323) die Behandlung des Ausgangsstoffes $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit KMnO_4 . 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ werden mit 75 g reinem, konz. H_2SO_4 versetzt, die Lsg. auf die Temp. der beginnenden SO_3 -Entw. gebracht und nach anteilweisem Zufügen von einigen Gramm feingepulvertem KMnO_4 mehrere Std. bis zur Farblosigkeit der Lsg. erhitzt. — Beide Methd. liefern nach L. MOSER, R. HERZNER (*Monatsh.* **44** [1923] 120) ein vollkommen C-freies Salz. — Über die Darst. von ganz reinem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ auf elektrolyt. Wege s. unter Bildg. und Darst. von Ammoniumsulfat. — Aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird NH_3 durch Kalkmilch, die aus reinem, durch mehrstd. Glühen von gereinigtem CaCO_3 im elektr. Ofen erhaltenem CaO dargestellt wird, in Freiheit gesetzt. Zweckmäßig läßt man dann die Vereinigung von gasförmigem NH_3 mit reinstem HCl im Vakuumexsiccator vor sich gehen, in dem sich oben auf einem Glasgestell die Platin- oder Quarzschale mit HCl befindet und dessen unterer Teil das Gemisch von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und Kalkmilch enthält. Das ausfallende NH_4Cl ist glänzend weiß und vollkommen rein. Es kann aus schwach ammoniakal. Wasser umkrystallisiert werden, T. W. RICHARDS, P. KÖTHNER, E. TIEDE (l. c.). — Durch Sublimieren oder durch Aufbewahren in einem Vakuumexsiccator über P_2O_5 , KOH oder CaCl_2 läßt sich NH_4Cl gut trocknen, A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **132** [1931] 429).

Über die Darst. großer NH_4Cl -Krystalle von bestimmter Krystallform durch Zusatz von Harnstoff und anderen Stoffen zur Mutterlauge s. unter „Krystallform“ S. 153. — Techn. Darst. großer Krystalle durch Zusatz von Auszügen aus Holz, Pflanzenstoffen oder durch Zusatz von Pektinstoffen zur Mutterlauge, CHEMISCHE FABRIK GROSS-WEISSANDT G. M. B. H., P. SEIDLER (D. P. 463184 [1925], 467184 [1926], 467788 [1927], 481696 [1926]; Ö. P. 109687 [1926], C. **1928** II 281; E. P. 275991 [1927], C. **1927** II 2561), F. EHRLICH (*Z. anorg. Ch.* **203** [1932] 28, 35).

Technische Darstellung. Wird gemeinsam mit der techn. Darst. der übrigen NH_4 -Salze in einem zusammenfassenden Abschnitt abgehandelt, der auf die Beschreibung der einzelnen NH_4 -Salze folgt.

Ammonium
and
Chlorine
Ammonium
Chloride

Formation.
Preparation

Formation

Preparation
in Pure
Form

Industrial
Preparation

Bildungswärme. Bildungswärme für festes Salz in kcal/Mol:

$(\frac{1}{2}N_2, 2H_2, \frac{1}{2}Cl_2) = 75.790$, J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 2, S. 406; *J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 477); 76.8, M. BERTHELOT (*Thermochimie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 221).

$(NH_{\text{gasf.}}, HCl_{\text{gasf.}}) = 41.900$, J. THOMSEN (l. c.); 42.6, M. BERTHELOT (l. c.).

$(NH_4, Cl) = 93.6$, berechnet aus einer Beziehung zwischen Bildungswärme und ultraroten Eigenfrequenzen, A. BALANDIN (*Z. phys. Ch.* **118** [1925] 115).

*Heat of
Formation*

Physikalische Eigenschaften.

*Physical
Properties
Polymor-
phism*

Polymorphie. NH₄Cl ist dimorph. Außer der bei Zimmertemp. stabilen kub. Form existiert noch eine zweite kub. Modifikation, die oberhalb von 184.5° beständig ist. Bei -30.4° findet ferner eine intramolekulare Umlagerung von NH₄Cl statt, das hierbei ohne Gitteränderung in eine Form von niedrigerer Symmetrie übergeht.

Umwandlung bei 184.5°. Nach älteren Beobachtungen von J. S. STAS (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen*, Leipzig 1867, S. 55), O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10** [1885] 321), B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38** [1904] 127), P. ZEEMAN, C. M. HOOGENBOOM (*Phys. Z.* **13** [1912] 917) werden die kleinen durch Sublimation erhaltenen Krystalle von NH₄Cl beim Abkühlen trübe und zerspringen infolge der starken Volumenänderung, ohne jedoch ihre reguläre Krystallform zu ändern. — Diese auf eine innere Umwandlung hindeutende Zustandsänderung von NH₄Cl läßt sich bei geeigneter Versuchsanordnung unter dem Mikroskop gut beobachten, E. SOMMERFELD (*Z. Kryst.* **48** [1911] 516).

*Transition at
184.5°*

Die Abkühlungskurven von NH₄Cl zeigen einen deutlichen Wärmeeffekt bei 159°, der einer reversiblen Umwandlung entspricht. Etwa bei derselben Temp. läßt sich im Dilatometer eine bedeutende Kontraktion der Krystalle bei der Abkühlung feststellen, R. C. WALLACE (*C. Min.* **1910** 34). — K. HACHMEISTER (*Z. anorg. Ch.* **109** [1920] 149) findet die Unstetigkeit bei 174°. — Diese Werte für die Umwandlungstemp. liegen nach den Messungen von F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 274, 280) infolge der Verzögerungserscheinungen bei der Umwandlung etwas zu tief. In Ggw. von Stoffen, die die Umwandlung stark beschleunigen, wie Mannit oder Glycerin, ergeben die Messungen als wahren Umwandlungspunkt 184.5°. Auch der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der beiden Modifikationen liegt nach den Bestst. von F. E. C. SCHEFFER (l. c. S. 278) genau bei derselben Temp. — Die Erhitzungskurve von ungetrocknetem NH₄Cl zeigt eine der Umwandlung entsprechende Unstetigkeit bei 184.5°. Die Umwandlung von sorgfältig getrocknetem Salz vollzieht sich bei derselben Temp., was die Annahme von R. WEGSCHEIDER (*Z. anorg. Ch.* **103** [1918] 207) über die Abhängigkeit der Umwandlung von dem Trocknungszustande des Salzes widerlegt. Die Abkühlungskurven des ungetrockneten und trocknen NH₄Cl weisen eine Unstetigkeit bei etwa 172° auf und unterscheiden sich im Verlauf nicht viel voneinander, A. SMITH, H. EASTLACK, G. SCATCHARD (*J. Am. Soc.* **41** [1919] 1961). — Die Kurve der Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme von NH₄Cl (vgl. S. 157) zeigt bei 184.5° infolge der Umwandlung des Salzes einen steilen Abfall und steigt dann ab 200° wieder an, H. KLINKHARDT (*Ann. Phys.* [4] **84** [1927] 188). — Nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 138) liegt der Umwandlungspunkt bei 184.3°.

Über den Mechanismus der Änderung der Gitterstruktur bei der Umwandlung s. H. ШОЛГ (*Z. Kryst.* **77** [1931] 393). — Über die Volumenänderung der Krystalle bei der Umwandlung unter Berücksichtigung von röntgenograph. Daten s. A. JOHNSEN (*Ber. Berl. Akad.* **1929** 500). Zahlenwerte für die Volumenänderung auch bei gewöhnl. Druck s. unten bei „Druckabhängigkeit“.

Die Umwandlungswärme für die Umwandlung des bei Zimmertemp. beständigen NH₄Cl bei 184.5° beträgt nach der Best. von F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 1516) 1030 cal/Mol. — H. KLINKHARDT (l. c. S. 189) gibt als unteren Grenzwert 944 cal/Mol an. S. auch den folgenden Abschnitt.

Druckabhängigkeit der Umwandlungstemp., der Volumenänderung bei der Umwandlung des bei Zimmertemp. beständigen NH₄Cl ΔV und der Umwandlungswärme:

Druck in kg/cm ²	0	100	200	300
Umwandlungstemp.	184.3°	190.9°	197.8°	205.0°
ΔV in cm ³ /g	0.0985	0.1087	0.1160	0.1212
Umwandlungswärme in cal/g	16.35	17.50	18.11	18.46

P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 138).

*Intra-
molecular
Rearrange-
ment at Low
Tempera-
ture*

Intramolekulare Umlagerung bei tiefer Temperatur. Auf eine intramolekulare Veränderung von NH₄Cl bei tiefer Temp. weist der anomale Verlauf der Molwärme-Temperatur-Kurve (vgl. „Spezifische Wärme“ S. 158) hin, die bei -30.4° ein scharf ausgeprägtes Maximum aufweist, R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 1223), F. SIMON (*Ann. Phys.* [4] **68** [1922] 264), F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 340). Da sich bei dieser Temp. nach F. SIMON, C. v. SIMSON (*Naturw.* **14** [1926] 880), J. A. A. KETELAAR (*Nature* **134** [1934] 250) keine Änderung des Krystallgitters feststellen läßt, wird die Anomalie auf eine innere Umlagerung des NH₄-Radikals zurückgeführt, F. SIMON (l. c. S. 266), F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (l. c.). — Opt. Messungen im Ultrarot bei tiefer Temp. (vgl. S. 159) ergeben eine Veränderung des Kernschwingungsspektrums des NH₄-Radikals im Umlagerungsgebiet. Die Isochromaten der Wellenlängen $5.60\ \mu$ und $6.95\ \mu$ zeigen ähnlich wie die Kurve der spezif. Wärme eine plötzliche Änderung der Durchlässigkeit bei -30.3° . Weitgehende Veränderung der Banden oder Auftreten bezw. Verschwinden von Linien läßt sich jedoch im Intervall von $3.1\ \mu$ bis $16\ \mu$ nicht beobachten, G. HETTNER, F. SIMON (*Z. phys. Ch.* B **1** [1928] 293), L. WILBERG (*Z. Phys.* **64** [1930] 322), R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 410). — In Übereinstimmung hiermit steht auch das dilatomet. Verh. von NH₄Cl. Die therm. Ausdehnung eines NH₄Cl-Stabes (vgl. S. 155) nimmt bei -30.5° sprunghaft und außerordentlich stark zu, F. SIMON, R. BERGMANN (*Z. phys. Ch.* B **8** [1930] 274). — Über die Unstetigkeiten bei der Volumenänderung von NH₄Cl in Abhängigkeit vom Druck s. unter „Kompressibilität“ S. 156. — Die Unters. der therm. Volumenänderung von NH₄Cl im Umwandlungsgebiet zwischen -16° und -39° nach der stat. Meth. ergibt, daß die Umwandlung sich zum größten Teil innerhalb weniger hundertstel Grad, also praktisch sprunghaft, abspielt. Beim Erwärmen findet der Sprung bei -30.5° statt, dagegen beim Abkühlen bei -30.8° , so daß in diesen Temperaturgrenzen ein hysteres. Gebiet vorliegt, A. SMITS, C. H. MACGILLAVRY (*Z. phys. Ch.* A **166** [1933] 108). — Dieselbe hysteres. Erscheinung läßt sich bei derselben Temp. auch bei der Unters. des piezoelekt. Verh. von NH₄Cl feststellen. Beim Abkühlen tritt der GIEBE-SCHEIBE-Effekt plötzlich bei -30.8° auf, beim Wiedererwärmen verschwindet er bei -30.5° . Das sprunghafte Auftreten des Effektes weist auf die Existenz einer dritten Modifikation des Salmiaks hin, die unterhalb -30.8° beständig ist und die sich von der bei Zimmertemp. beständigen Modifikation durch niedrigere Raumgruppensymmetrie unterscheidet (vgl. „Krystallstruktur“ S. 154). Der Übergang in die bei tiefer Temp. beständige Form läßt sich durch das Aufhören der Rotation der NH₄-Ionen erklären, A. HETTICH, S. B. HENDRICKS (*Naturw.* **21** [1933] 467), A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* A **168** [1934] 358). — Zur Deutung der Anomalie in diesem Sinne vgl. auch L. PAULING (*Phys. Rev.* [2] **36** [1930] 442). Über die Deutung des Effektes s. ferner M. BLACKMAN (*Phil. Mag.* [7] **18** [1934] 432).

Die Umlagerungsgeschwindigkeit bei tiefer Temp. ist sehr groß, so daß bei -30.4° bezw. -30.9° sich NH₄Cl innerhalb von 20 Min. etwa zur Hälfte umwandelt, A. SMITS, C. H. MACGILLAVRY (*Z. phys. Ch.* A **166** [1933] 110). — Die Umlagerungsenergie beträgt nach J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* B **16** [1932] 149) 200 cal je Grammion NH₄.

Eine Besprechung der Ergebnisse vom Standpunkt der Theorie der Allotropie s. bei A. SMITS (*Pr. Acad. Amsterdam* **33** [1930] 78; *Phys. Z.* **31** [1930] 379, **35** [1934] 914, **36** [1935] 367).

*Crystallo-
graphic
Properties*
Crystal Form

Krystallographische Eigenschaften.

Krystallform. Regulär pentagonikositetraedrisch, GROTH *Bd. 1*, S. 182. Zuerst festgestellt von G. TSCHERMAK (*Tschermak* [2] **4** [1882] 531; *Z. Kryst.* **7** [1883] 599). — Über die Krystallsymmetrie und über die Unstimmigkeiten, die sich aus ihrer Best. nach der mineralog. und röntgenograph. Meth. ergeben, s. T. V. BARKER (*Nature* **112** [1923] 502), R. W. G. WYCKOFF (*Am. J. Sci.* [5] **3** [1922] 177, **4** [1922] 469). — Nach einer Bemerkung von A. HETTICH, A. SCHLEEDE (*Z. Phys.* **50** [1928] 252 Fußnote) muß NH₄Cl auf Grund seines piezoelekt. Verh. als scheinhemiedrisch betrachtet werden und der Krystallklasse O_n, nicht, wie es bisher aus morpholog. Gründen geschah, der Krystallklasse O zugeordnet werden.

Am häufigsten treten bei den natürlichen Krystallen und bei den aus reiner wss. Lsg. sich auscheidenden Krystallskeletten Ikositetraeder auf, die jedoch oft durch ungleiche oder unvollzählige Ausbildung der Flächen verzerrt sind und hexagonalen oder tetragonalen Formen gleichen, GROTH (l. c.). — Aus reiner wss. Lsg. scheiden sich auch bei günstigen Bedingungen entweder nur kleine Körner, deren Durchmesser 1 mm nicht übersteigt, oder vorzugsweise farnkrautähnliche Krystallskelette aus, die aus Trapezoedern oder ihrer Kombination mit den vollständig oder nur teilweise

entwickelten Ikositetraedern bestehen, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 312). — Oft entwickeln sich von den acht zu der Wachstumsrichtung nur wenig geneigten Flächen eines Ikositetraeders nur vier, wodurch die Trapezoederform entsteht, S. KREUTZ (*Bl. Acad. Crac.* **1909** I 576). — Nach O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **1** [1877] 457, **8** [1884] 437) entstehen aus reiner wss. Lsg. zunächst oktaedr. Krystallskelette, zuweilen mit trigonalen Nebenästen; wird das Wachstum langsamer, so bilden sich allmählich mehr oder minder langgestreckte, einseitig ausgebildete Ikositetraeder aus. — Zum Unterschied von NaCl- und KCl-Krystallen sind die sich aus wss. Lsg. ausscheidenden Krystallkörner von NH₄Cl rein, wasserklar und enthalten nur vereinzelt größere Einschlüsse von Mutterlauge, J. W. RETGERS (l. c. S. 313).

Über das „Klettern“ der Krystalle an der Gefäßwand beim Auskrystallisieren der Lsg. s. J. G. F. DRUCE (*Pharm. J.* **119** [1927] 333), H. ERLIENMEYER (*Helv. chim. Acta* **10** [1927] 896).

Beeinflussung durch Lösungsgenossen. Die Ggw. bestimmter fremder Stoffe in der Mutterlauge bewirkt die Ausbildung größerer Krystalle mit veränderter Krystalltracht. Es entstehen hierbei vorzugsweise Würfel. Wirksam sind verschiedene Metallchloride, NH₄-Salze und einige organ. Verb., besonders Amide (Harnstoff). Es genügt oft eine geringe Menge des Fremdstoffs, um die Krystalltracht zu beeinflussen; bei Anwendung größerer Mengen können sich Mischkrystalle bilden. Auch die opt. Eigenschaften der Krystalle werden in einigen Fällen durch die Lösungsgenossen verändert, die Doppelbrechung nimmt im allgemeinen zu mit der Menge des zugesetzten Metallchlorids, vgl. J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 314), P. GAUBERT (*Bl. Soc. Min.* **38** [1915] 153) und die zusammenfassende, ausführliche Darstellung bei DOELTER, *Bd. 4, Abt. 3, S. 7*.

Gut ausgebildete NH₄Cl-Würfel bilden sich schon bei gewöhnl. Temp. in Ggw. folgender Metallchloride: FeCl₃, FeCl₂, MnCl₂, NiCl₂, CoCl₂, O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **8** [1884] 438, 440, 446), J. W. RETGERS (l. c.), P. GAUBERT (l. c.). — Nach P. GAUBERT (l. c. S. 158) ist der Zusatz von 1 Tl. FeCl₃ auf 10 Tl. NH₄Cl notwendig, um die Würfelform hervorzurufen; hierbei werden etwa 0.16% FeCl₃ mit in den Krystall eingeschlossen. — FeCl₃ in kleinerer Menge zugesetzt (etwa 1%) verändert nicht die Krystallform, wirkt aber günstig auf Ausbildung und Größe der NH₄Cl-Ikositetraeder, H. v. FOULLON (*Verh. geol. Reichsanst. Wien* **1881** 139), J. W. RETGERS (l. c.). — CdCl₂ und ZnCl₂ erzeugen Würfel, besonders beim Erwärmen der Lsg. Beim Züchten in ZnCl₂-Lsg. erreichen die Kombinationsformen von Tetrakis-hexaeder und Ikositetraeder mit Würfel eine Größe von 1/2 bis 1 cm, J. W. RETGERS (l. c. S. 315), vgl. auch O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10** [1885] 328). — Nach S. KREUTZ (*Bl. Acad. Crac.* **1909** I 578) genügt der Zusatz von 0.000216 Mol CdCl₂ auf 1 Mol NH₄Cl, um eine Wrkg. auf die Krystallform erkennen zu lassen. Vgl. hier auch die opt. und krystallograph. Unters. der entstehenden Würfel. — Von den Metallchloriden sind ferner wirksam: CrCl₃, J. W. RETGERS (l. c. S. 316), PbCl₂, SbCl₃, V-Chlorid, P. GAUBERT (l. c. S. 165). — Unwirksam sind Erdalkalichloride, CuCl₂, MgCl₂, HgCl₂, SnCl₄, AuCl₃, J. W. RETGERS (l. c.). — Von 18 untersuchten Metallkationen sind nach T. YAMAMOTO (*Abstr. Rikwagaku-kenkyū-jo Ihō* **5** [1932] 115 zu *Bl. Inst. phys. chem. Research* **11** [1932]) ZrO⁺⁺ und Cd⁺⁺ am wirksamsten.

Zum Unterschied von anderen Metallchloriden bewirkt AlCl₃, in größerer Menge der Mutterlauge zugesetzt, die Ausbildung von wasserklaren NH₄Cl-Oktaedern, die eine Größe von 1 bis 2 cm erreichen, jedoch meist stark gewölbte Flächen besitzen, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 315). — Auch aus salzsauren SnCl₂-haltigen Lsgg. entstehen nach A. JOHNSEN (*N. Jb. Min.* **1903** II 117) gut ausgebildete NH₄Cl-Oktaeder, zuweilen mit kleinen Würfelflächen.

Von den NH₄-Salzen sind wirksam (NH₄)₂MoO₄ und (NH₄)₂SO₄, in deren Ggw. gut ausgebildete, isotrope NH₄Cl-Würfel entstehen, J. W. RETGERS (l. c. S. 316). — Vom NH₄-Molybdat genügen schon 0.04 g auf 10 g NH₄Cl, um die Würfel zu erzeugen, von den anderen wirksamen NH₄-Salzen wie (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, (NH₄)₂H₂PO₄, NH₄-Acetat und -Oxalat müssen große Mengen angewendet werden, um eine deutliche Wrkg. hervorzubringen. Bis 2 cm große Würfel erhält man beim Eindunsten bei 45° einer Lsg., die 0.2 bis 0.4 Tl. NH₄-Purpurat (Murexid) auf 100 Tl. NH₄Cl enthält, P. GAUBERT (*Bl. Soc. Min.* **38** [1915] 167). — Nach J. W. RETGERS (l. c.) haben folgende NH₄-Salze keine Wrkg. auf die Krystalltracht von NH₄Cl: NH₄NO₃, (NH₄)₂H₂PO₄, (NH₄)₂WO₄, (NH₄)₂CrO₄ und NH₄-Permanganat.

Von den organ. Stoffen erzeugt besonders leicht Harnstoff gut ausgebildete, scharfkantige, wasserklare Würfel, die keine anderen Krystallflächen zeigen, J. W. RETGERS (l. c. S. 313). — Die Mutterlauge muß nach P. GAUBERT (l. c. S. 173) mindestens 8 Tl. Harnstoff auf 100 Tl. des Salzes enthalten. — Aus Lsgg., die 10% und mehr Harnstoff enthalten, krystallisieren bei langsamem

Eindunsten Würfel von 1 bis 3 mm Durchmesser aus, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B 10 [1930] 352). — Von den Amidien beeinflussen ferner auch Acetamid, Malonamid, Formamid, Biuret und Guanidin die Krystalltracht in demselben Sinne. Der Zusatz von Harnsäure bewirkt die Bildg. von NH₄Cl-Oktaedern, P. GAUBERT (l. c. S. 174). — Durch Zusatz von Pektinsäure lassen sich säulenförmige oder pyramidale, an den Enden oft zugespitzte Krystalle züchten, die eine außergewöhnliche Länge bis 2.4 m erreichen können, F. EHRLICH (*Z. anorg. Ch.* 203 [1932] 26). Patentliteratur hierzu s. S. 150. — Eine sehr starke trachtbeeinflussende Wrkg. hat ferner die α -Tetragalakturonsäure, von der schon 0.00014% genügen, um einen recht merklichen Effekt hervorzurufen, F. EHRLICH (l. c. S. 34, 38).

NH₃, HCl, H₃PO₄, H₃BO₃ und Oxalsäure haben keinen Einfluß auf die Krystalltracht von NH₄Cl, J. W. RETGERS (l. c. S. 317).

Krystallisationsgeschwindigkeit. Über die Krystallisationsgeschwindigkeit von NH₄Cl-Lsgg. bei -7° vgl. A. BRANN (*J. Am. Soc.* 40 [1918] 1174). — Über die Beeinflussung der Krystallisationsgeschwindigkeit durch CdCl₂ s. S. KREUTZ (*Bl. Acad. Crac.* 1909 I 599), A. SWARYCZEWSKI (*Bl. Acad. Polon.* A 1932 129).

*Crystal
Structure*

Krystallstruktur. Kubisch, bei Zimmertemperatur beständige Modifikation. Kub., raumzentriertes Gitter vom CsCl(B₂)-Typ, vgl. L. VEGARD (*Videnskapsselsk. Skr.* Nr. 6 [1921] 14; *Z. Phys.* 5 [1921] 23), W. H. BRAGG, W. L. BRAGG (*X-Rays and Crystal Structure*, 4. Aufl., London 1924, S. 166). — Kantenlänge des Elementarwürfels in Å (Pulveraufnahmen):

- 3.866 Präzisionsmessung, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (*J. Am. Soc.* 46 [1924] 2370), R. J. HAVIGHURST (*Z. Kryst.* 64 [1926] 164).
 3.860 G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* 43 [1921] 86, 88).
 3.881 L. VEGARD (l. c.).

Die Gw. kleiner Mengen isomorpher Verunreinigungen verändert den Wert praktisch nicht, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (l. c.). — Die Pulveraufnahmen von L. VEGARD (l. c.) und die LAUE-Aufnahmen von R. W. G. WYCKOFF (*Am. J. Sci.* [5] 4 [1922] 469) ergeben übereinstimmend 1 Molekel NH₄Cl im Elementarwürfel. — Jedes N-Atom ist in tetraedr. Anordnung von H-Atomen und in hexaedr. Anordnung von Cl-Atomen umgeben. Diskussion der Atomanordnung und der Struktursymmetrie s. bei R. W. G. WYCKOFF (*Am. J. Sci.* [5] 3 [1922] 177, 4 [1922] 469). — Nach einer Bemerkung von A. HETTICH, A. SCHLEEDE (*Z. Phys.* 50 [1928] 252 Fußnote) muß NH₄Cl auf Grund des piezoelekt. Verh. die Raumgruppensymmetrie O_h zugeschrieben werden. — Eine unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführte Drehkrystallaufnahme von NH₄Cl s. bei L. CHROBAK (*Bl. Acad. Polon.* A 1929 497). — Best. der Lage der H-Ionen im NH₄Cl-Gitter durch Elektronenbeugung s. bei W. E. LASCHKAREW, I. D. USYSKIN (*Z. Phys.* 85 [1933] 618). — Berechnung der Elektronendichte aus dem Streuvermögen für Röntgenstrahlen s. bei R. J. HAVIGHURST (*Pr. nat. Acad. Washington* 11 [1925] 509).

Die Unters. dünner NH₄Cl-Schichten mit Hilfe von Elektroneninterferenzen ergibt gelegentlich schwache Faserstruktur, F. KIRCHNER (*Z. Phys.* 76 [1932] 593).

Kubische, oberhalb 184.5° beständige Modifikation. Aus der röntgenograph. Unters. der Mischkrystalle mit KCl (20% NH₄Cl) schließt L. VEGARD (*Videnskapsselsk. Skr.* Nr. 6 [1921] 14; *Z. Phys.* 5 [1921] 21) auf die Existenz eines bei Zimmertemp. instabilen, kub., flächenzentrierten Gitters vom NaCl(B₁)-Typ. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 6.577 Å. — Bei 250° besitzt NH₄Cl ein flächenzentriertes, kub. Gitter mit a = 6.533 Å. Bei 200° zeigt das Diagramm Linien beider Modifikationen, G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* 43 [1921] 86, 89). — Über den Mechanismus der mit großer Geschwindigkeit sich vollziehenden Gitteränderung bei der Umwandlung s. H. SHŌJI (*Z. Kryst.* 77 [1931] 393).

Die bei tiefer Temperatur unterhalb -30.4° beständige Form (vgl. „Polymorphie“ S. 152) besitzt nach der Annahme von A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* A 168 [1934] 361) gleich der bei Zimmertemp. beständigen Modifikation ein Gitter vom CsCl-Typ, unterscheidet sich jedoch von dieser durch Parallelstellung der NH₄-Tetraeder, die ihre Rotationsbewegung eingebüßt haben. Als Folge hiervon niedrigere Raumgruppensymmetrie T_d¹.

Gitterenergie in kcal/Mol:

- 157 nach der Formel von M. BORN berechnet von S. AOYAMA, K. KIMURA, Y. NISHINA (*Z. Phys.* 44 [1927] 825).

- 153.3 J. SHERMAN (*Chem. Rev.* **11** [1932] 151).
 161.6 nach der Formel von M. BORN, J. E. MAYER (*Z. Phys.* **75** [1932] 1) berechnet
 von W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162).

Mechanisch-thermische Eigenschaften.

Mechanical
and
Thermal
Properties
Density

Dichte.

- D²⁵ = 1.5274, Mittelwert aus 8 Bestst., Schwebemeth., P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.*
 B **10** [1930] 355, 357)
 D²⁰ = 1.5256, Pyknometer, F. L. HAIGH (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1140)
 D²¹ = 1.528, A. NEUHAUS (*Chemie der Erde* **5** [1930] 583)
 D^{11.3} = 1.527, Pyknometer, E. CHAUVENET, G. ÜRBAIN (*C. r.* **156** [1913] 1322)
 D¹⁹ = 1.5315, gasvolumetrisch ermittelt. Handelspräparat, O. HÜLSMANN, W. BILTZ (*Z. anorg. Ch.*
219 [1934] 360)
 D²² = 1.532, Schwebemeth., R. KRICKMEYER (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 71)
 D = 1.531, sublimiertes NH₄Cl, Schwebemeth. } B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **38**
 D = 1.533, Krystalle aus FeCl₃-haltiger Lsg., Schwebemeth. } [1904] 132)
 D^{39.1} = 1.5333, J. P. JOULE, L. PLAYFAIR (*J. chem. Soc.* **1** [1849] 128)

Aus röntgenographischen Daten berechnet:

- D = 1.526, R. J. HAVIGHURST (*Z. Kryst.* **64** [1926] 164)
 D = 1.536, G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 86, 91)

Dichte bei tiefen Temperaturen: D⁻⁷⁸ = 1.5725, D⁻¹⁹⁵ = 1.589, gasvolumetrisch ermittelt.
 Handelspräparat, O. HÜLSMANN, W. BILTZ (l. c.). — D⁻¹⁸⁸ = 1.5783, Mittelwert aus 2 Bestst., J. DE-
 WAR (*Chem. N.* **85** [1902] 289; *Pr. Roy. Soc.* **70** [1902] 244). — Bei der intramolekularen Umlage-
 rung bei -30.4° findet eine Volumänderung statt, vgl. unten „Thermische Ausdehnung“.

Dichte beim absoluten Nullpunkt: 1.60, O. HÜLSMANN, W. BILTZ (l. c.).

Dichte der zweiten, oberhalb 184.5° beständigen NH₄Cl-Modifikation aus röntgenograph.

Daten berechnet: D = 1.265, G. BARTLETT, I. LANGMUIR (l. c.).

Volumenkontraktion bei der Bildg. (Molvoll/Summe der Atomvol.) ist 0.50, wenn als Dichte
 von NH₄Cl 1.532 angenommen wird, I. I. SASLAWSKY (*Z. anorg. Ch.* **146** [1925] 317).

Über die Raumerfüllung in Beziehung zur Brechungszahl des Salzes s. W. HERZ (*Z. anorg.*
Ch. **191** [1930] 60).

Dampfdichte. Über Dampfdichte s. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 160.

Vapor
Density
Thermal
Expansion

Thermische Ausdehnung. Linearer Ausdehnungskoeff. α für die mittlere Temp. von 40°:
 6.2546 $\times 10^{-5}$, H. FIZEAU (*C. r.* **64** [1867] 323; *Pogg. Ann.* **132** [1867] 303). — Bestst. von α für die
 absol. Temp. T. Tabellen im Auszug. Messungen parallel zur Faserrichtung der NH₄Cl-Krystalle:
 T 210° 220° 230° 237.5° 240° 241° 243° 245° 247.5° 260° 275°
 $\alpha \cdot 10^5$ 4.2 6.4 8.3 10.7 16.8 35.0 58.2 23.7 7.5 4.7 4.8

Senkrecht zur Faserrichtung:

T 210° 220° 230° 237.5° 240° 241° 242° 242.5° 245° 247.5° 260° 275°
 $\alpha \cdot 10^5$ 4.7 5.8 7.5 9.3 11.3 14.2 30.0 38.3 23.7 7.5 4.7 4.8

Die α -Werte für NH₄Cl-Krystalle ohne Vorzugsrichtung liegen nicht zwischen denjenigen der
 beiden oben angegebenen Messungsreihen, F. SIMON, R. BERGMANN (*Z. phys. Ch.* B **8** [1930] 275);
 vgl. hier auch die graph. Darstellung der Versuchsergebnisse.

Kubischer Ausdehnungskoeff. γ aus Dichtebestst.: zwischen 17° und -188°: $\gamma = 18.565 \times 10^{-5}$,
 Mittelwert aus 2 Bestst., J. DEWAR (*Pr. Roy. Soc.* **70** [1902] 244).

Temp. 19° bis -78° 19° bis -195° -78° bis -195° -195° bis -273°
 $\gamma \cdot 10^5$ 28 18.5 9 4

O. HÜLSMANN, W. BILTZ (*Z. anorg. Ch.* **219** [1934] 360).

Die therm. Ausdehnung von NH₄Cl nimmt bei -30.5° (242.5° absol.) plötzlich außerordentlich
 stark zu (s. oben), was im Zusammenhang steht mit der intramolekularen Umlagerung des Salzes
 bei dieser Temp., vgl. F. SIMON, R. BERGMANN (l. c. S. 273) und den Abschnitt „Polymorphie“ S. 152.
 — Die Messungen des Vol. bei tiefer Temp. nach der stat. Meth. ergeben eine sprunghafte, inner-
 halb weniger hundertstel Grad erfolgende Änderung. Die plötzliche Volumenänderung findet beim
 Abkühlen bei -30.8° statt, beim Wiedererwärmen erst bei -30.5°. Zwischen diesen beiden Temp.

liegt ein hysteret. Gebiet, A. SMITS, C. H. MACGILLAVRY (*Z. phys. Ch.* A **166** [1933] 108). — Theoret. Erörterungen über die anomale therm. Ausdehnung s. bei R. H. FOWLER (*Pr. Roy. Soc.* A **151** [1935] 20).

Compressi-
bilität

Kompressibilität. Kompressibilitätskoeff. bei 1° in Atm.^{-1} : 4.9×10^{-6} , F. BRAUN (*Wied. Ann.* **30** [1887] 266; *Z. phys. Ch.* **1** [1887] 264). — Kompressibilitätskoeff.¹⁾ in Mikrobar⁻¹: 5.76×10^{-12} , berechnet von W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162) aus den Angaben von P. W. BRIDGMAN (*Phys. Rev.* [2] **38** [1931] 182).

Messungen der Volumenänderung von NH_4Cl bei 0°, 30° und 75° in Abhängigkeit vom Druck (bis 12000 kg/cm^2) ergeben Unstetigkeiten des Verlaufs der Volumenisoothermen. Die Isotherme von 0° zeigt eine Unstetigkeit bei einem Druck von 3370 kg/cm^2 , die Isotherme von 30° bei 9390 kg/cm^2 . Die Isotherme von 75° scheint eine wenig ausgeprägte Richtungsänderung zwischen 4000 und 6500 kg/cm^2 zu besitzen. Diese Anomalien entsprechen vermutlich der bei tiefer Temp. (—30.4°) von F. SIMON (*Ann. Phys.* [4] **68** [1922] 264), F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 340), F. SIMON, R. BERGMANN (*Z. phys. Ch.* B **8** [1930] 274) gefundenen Anomalie im Verlauf der Wärmekapazitäts- bzw. therm. Dilatationskurven (vgl. S. 158, 155), die durch den hohen Druck in das Gebiet höherer Temp. verlagert wird, und stehen wahrscheinlich ebenfalls mit der S. 152 beschriebenen inneren Umlagerung des NH_4Cl in Zusammenhang, P. W. BRIDGMAN (*Phys. Rev.* [2] **38** [1931] 182).

Flow Under
Pressure

Fließdruck. 30.0 kg/mm^2 bei 15° bis 20°. Durchmesser der Ausflußöffnung 2.86 mm, Durchmesser des Kolbens 8.66 mm, N. KURNAKOW, S. SHEMITSCHUSHNY [ZEMČU NY] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **45** [1913] 1033; *Jb. Rad.* **11** [1914] 28). — Ältere Unters., J. DEWAR (*Pr. chem. Soc.* **10** [1894] 137).

Adsorption

Adsorption. An metall. Cu und an anderen Metallen, die Affinität zu NH_3 zeigen sowie an Glasflächen wird NH_4Cl -Dampf in beträchtlichem Maße adsorbiert, K. A. HOFMANN, F. HARTMANN (*Ber.* **58** [1925] 2467). — Bei der Krystallisation aus FeCl_3 -haltigen Lsgg. entstehen durch Adsorption des Fe-Salzes rot gefärbte NH_4Cl -Krystalle, F. PAVELKA (*Koll. Z.* **71** [1935] 291). S. hierzu auch „Eisen“ Syst.-Nr. 59, Tl. B, unter „Konstitution“ von Eisensalmiak, S. 997.

Vapor
Pressure

Dampfdruck. Ältere Messungen: A. HORSTMANN (*Ber.* **2** [1869] 138), W. RAMSAY, S. YOUNG (*Phil. Trans.* **177** [1886] 87), F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **61** [1908] 462, **65** [1909] 36), A. SMITH, A. W. C. MENZIES (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 1458), A. SMITH, R. P. CALVERT (*J. Am. Soc.* **36** [1914] 1373, 1369). — Zusammenstellung, graph. Darstellung und Kritik der Angaben bis 1910 s. bei A. SMITH, A. W. C. MENZIES (l. c. S. 1453, 1458), A. SMITH, R. P. CALVERT (l. c. S. 1372, 1369). — Diskussion und Kritik der Angaben von A. SMITH, A. W. C. MENZIES (l. c.), A. SMITH, R. P. CALVERT (l. c.) s. bei H. BRAUNE, S. KNOKE (*Z. phys. Ch.* **135** [1928] 49, 60).

Dampfdruck p in cm Hg von ungetrocknetem NH_4Cl , gemessen in einem Densitensimeter in Abhängigkeit von der Temp. t:

t	254.9°	277.0°	289.8°	303.4°	314.1°	320.2°	328.5°	335.4°	341.0°	346.0°	352.6°
p	5.87	12.02	18.22	27.95	38.16	47.10	58.00	70.18	80.43	89.25	108.13

A. SMITS, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1928** 2947). Die entsprechende Dampfdruckkurve nach A. SMITS, W. DE LANGE (l. c. S. 2948) ist in **Fig. 18**, S. 157, wiedergegeben. In guter Übereinstimmung mit diesen Angaben stehen auch die neueren Dampfdruckmessungen von H. BRAUNE, S. KNOKE (l. c. S. 59) und W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (*J. Am. Soc.* **51** [1929] 752).

Dampfdruck p in Atm. bei höheren Temp.:

Temp.	340°	387°	427°	459°	490°	520°
p	I	3	6	11	20	34.5

H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* **114** [1920] 143).

Über die Dampfdichte und therm. Dissoz. von ungetrocknetem NH_4Cl -Dampf vgl. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 160.

Einfluß der Trocknung von NH_4Cl . Nach den Messungen von F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **61** [1908] 463) hat das mit P_2O_5 sorgfältig getrocknete NH_4Cl denselben Dampfdruck wie das gewöhnl., ungetrocknete Salz. In Übereinstimmung hiermit, entgegen der Angabe von A. SMITS (*Rec. Trav. chim.* **46** [1927] 447, 450), daß die Dampfdruckkurve von trockenem NH_4Cl bis etwa 310° unterhalb derjenigen von ungetrocknetem Salz verläuft, können auch W. H. RODEBUSH, J. C.

¹⁾ In Übereinstimmung mit der neuen Definition ist hier $1 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$ gleich 1 Mikrobar (in der amerikan. Literatur 1 barye) gesetzt.

MICHALEK (*Pr. nat. Acad. Washington* **14** [1928] 131; *J. Am. Soc.* **51** [1929] 752) keinen Einfluß der Trocknung auf den Dampfdruck des NH₄Cl feststellen. Nur die Geschwindigkeit der Verdampfung wird durch die Trocknung stark herabgesetzt, W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (l. c.), F. J. WILKINS (*Phil. Mag.* [7] **13** [1932] 1015). — Die Dampfdruckmessungen von M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon. A* **1932** 54) in einem mit Luft gefüllten Differentialtensimeter bei Verwendung von getrocknetem NH₄Cl ergeben bis 330° sehr kleine Werte, was durch Ausbleiben der Dissoz. des Dampfes erklärt wird.

Über die Dampfdichte und therm. Dissoz. von trockenem NH₄Cl-Dampf vgl. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 160.

Sublimationspunkt. Aus der Dampfdruckkurve ergeben sich für den Sublimationspunkt folgende Werte: 340.3°, H. BRAUNE, S. KNOKE (*Z. phys. Ch.* **135** [1928] 59), 339.3°, A. SMITS, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1928** 2951). — Sublimationstemp. im Vak.: 245°, E. BARTHA (*Dissert. Heidelberg* 1912, S. 52).

Schmelzpunkt. Beim Erhitzen in einem dickwandigen Capillarrohr schmilzt NH₄Cl bei 520°, H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* **114** [1920] 129). — Nach F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **71** [1910] 232) hat NH₄Cl als dissoziierende Verb. keinen Schmp. im eigentlichen Sinne, vielmehr können feste und fl. Phase im Gleichgewicht mit dem Dampf in einem Intervall von 520° (maximaler Sublimationspunkt) bis 560° (minimaler Schmp.) nebeneinander auftreten. Vgl. auch das System NH₃-HCl, S. 186.

Umwandlungspunkt. S. S. 151.

Sublimationswärme. Ältere Best. der Sublimationswärme, C. MARIGNAC (*C. r.* **67** [1868] 877; *Lieb. Ann.* **149** [1869] 351). Ältere Berechnungen aus Dampfdruckwerten unter der Annahme der vollständigen Dissoz. des Dampfes, A. HORSTMANN (*Ber.* **2** [1869] 139), F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 38). Zusammenstellung der älteren Angaben s. bei A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 50). — Die Berechnungen von A. SMITH, R. H. LOMBARD (l. c.) auf Grund eigener Messungen sind unter der falschen Annahme der unvollständigen Dissoz. des NH₄Cl-Dampfes ausgeführt worden (vgl. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 160).

Die Berechnungen unter Benutzung der neueren Dampfdruckwerte ergeben für die Sublimationswärme (einschließlich Dissoziationswärme) folgende Werte in kcal/Mol NH₄Cl:

- 39.4 (für 320°) H. BRAUNE, S. KNOKE (*Z. phys. Ch.* **135** [1928] 60)
- 39.6 A. SMITS, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1928** 2951)
- 40.28 W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (*J. Am. Soc.* **51** [1929] 753)

Berechnung nach der Näherungsformel von NERNST, M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon. A* **1932** 62). — Nach H. BRAUNE, S. KNOKE (l. c.) ist der Anteil der Dissoziationswärme an der Gesamtwärmetönung des Überganges vom festen in den gasförmigen Zustand wahrscheinlich sehr gering.

Umwandlungswärme. S. S. 151.

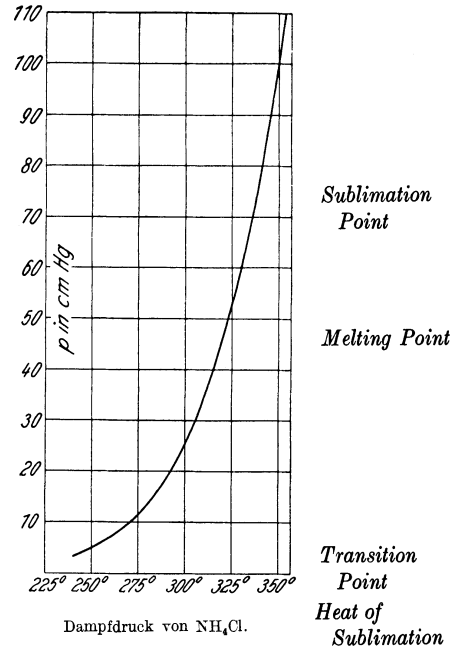
Spezifische Wärme. Mittlere spezif. Wärme c_m in cal zwischen 23° und 100°: c_m = 0.3908, F. NEUMANN (*Pogg. Ann.* **126** [1865] 134); zwischen 0° und 20°: c_m = 0.3594, J. N. BRÖNSTED (*Z. Elektroch.* **18** [1912] 716); zwischen 16° und 169°: c_m = 0.469; zwischen 16° und 204°: c_m = 0.341, F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 1516).

Wahre Molwärme C bei hoher Temp. Experimentell bestimmte Werte:

Temp.	50°	100°	150°	184.5°	200°	250°
C	22.1	24.0	25.3	25.6	21.1	22.8

Bei 184.5°, dem Umwandlungspunkt von NH₄Cl (vgl. „Polymorphie“ S. 151), sinkt die Kurve steil ab und steigt dann ab 200° wieder an, H. KLINKHARDT (*Ann. Phys.* [4] **84** [1927] 188).

Fig. 18.



Mittlere spezif. Wärme c_m bei Temp. von 55,2° bis —189,1°:

Temp.	55,2° bis 1,4°	0° bis —77,0°	—79,9° bis —189,1°
c_m	0,3711	0,4005	0,2181

R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 1221).

Wahre Molwärme C bei tiefer Temp. Experimentell bestimmte Werte. Tabellen im Auszug:

Temp.	2,6°	—13,7°	—26,0°	—29,1°	—29,8°	—30,4°
C.	19,60	19,74	18,76	25,44	41,72	177,36
Temp.	—30,5°	—31,3°	—32,2°	—42,6°	—57,3°	—68,7°
C.	122,52	43,10	34,90	21,56	17,92	16,71

F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 344).

Temp.	—67,6°	—103,4°	—152,4°	—167,8°	—191,3°	—200,2°
C.	16,89	13,82	10,40	9,42	7,52	6,46
Temp.	—215,9°	—231,5°	—242,7°	—248,0°	—253,0°	
C.	4,63	2,55	1,18	0,66	0,341	

F. SIMON (*Ann. Phys.* [4] **68** [1922] 256).

NH₄Cl zeigt, wie die meisten NH₄-Salze, zwischen —30° und —40° einen anomalen Verlauf der Temperatur-Molwärme-Kurve. Das scharf ausgeprägte Maximum liegt bei —30,4°, F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (l. c. S. 346). — Über die Deutung dieser Anomalie im Sinne einer inneren Umlagerung s. unter „Polymorphie“ S. 152.

Berechnung der spezif. Wärme nach empir. Formeln s. bei I. MAYDEL (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 318).

**Thermal
Conductivity**

Wärmeleitfähigkeit. Wärmeleitfähigkeit k in cal/cm·sec·grad eines bei 8000 Atm. im feuchten Zustande gepreßten, rekristallisierten Krystallbreis bei 0°: $k = 0,00582$, bei —190°: $k = 0,02599$, A. EUCKEN, G. KUHN (*Z. phys. Ch.* **134** [1928] 203).

**Optical
Properties**

Optische Eigenschaften.

Lichtbrechung. Brechungszahl n für die D-Linie:

1,6422, J. GRAILICH (*Kristallographisch-optische Untersuchungen, Wien-Olmütz* 1858, S. 76).

1,639 ± 0,001, H. E. MERWIN laut R. W. G. WYCKOFF (*Am. J. Sci.* [5] **4** [1922] 470).

1,6381 (gelbliche Krystalle), 1,6387 (weiße Krystalle), STARABBA laut L. B. V. *Erg.-Bd.* II, S. 719.

1,63851 ± 0,00003 bei 25°, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 360).

n für Licht von der Wellenlänge λ in $m\mu$:

λ	431	486	527	656	686
n	1,6613	1,6533	1,6464	1,6366	1,6326

J. GRAILICH (l. c.).

Molrefraktion für die D-Linie nach LORENTZ-LORENZ bei 25° $R_{mol} = 12,59$, P. WULFF, H. K. CAMERON (l. c. S. 362).

Durch Druck wird NH₄Cl doppelbrechend: negativ optisch einachsrig bei dem Druck senkrecht zur Fläche (100), positiv optisch einachsrig bei dem Druck senkrecht zu (111), optisch zweiachsrig bei dem Druck senkrecht zu (110), wobei eine der Polarisationshauptachsen parallel zu der Druckrichtung ist, S. KREUTZ (*Anz. Krakau. Akad.* A **1911** 120).

**Infrared
Spectrum**

Ultrarotspektrum. Im kurzwelligen Ultrarot werden folgende Kernschwingungsbanden, die dem NH₄-Radikal zugeordnet werden, gefunden (Wellenlängen λ in μ):

3,20	—	—	—	—	5,85 ¹⁾	7,04 ²⁾	1)
3,24	3,5	4,25	—	4,95	5,66	7,07	2)
3,1	—	—	—	—	5,6	7,1	3)
3,16	3,27	—	—	—	5,63	7,07	4)
3,22	3,32	3,5	4,25	4,45	4,95	5,66	5)
—	—	3,4	—	—	—	7,1	6)

1) Reflexionsmessungen, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 5). — 2) Absorptionsmessungen, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **5** [1921] 195). — 3) Absorptionsmessungen, G. HETTNER, F. SIMON (*Z.*

¹⁾ Vgl. den überholten Einwand gegen die Existenz der Bande bei O. SCHÄFER, C. BORMUTH (*Z. Phys.* **50** [1928] 365). Die Autoren halten auf Grund der Messungen zu 1) die Existenz der Bande 5,85 μ für nicht gesichert.

²⁾ Korrigiert nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* **35** [1926] 179).

phys. Ch. B 1 [1928] 297). — 4) Absorptionsmessungen, R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 394). — 5) Absorptionsmessungen, L. WILBERG (*Z. Phys.* **64** [1930] 318). — 6) Reflexionsmessungen, A. H. PFUND, S. SILVERMAN (*Phys. Rev.* [2] **39** [1932] 67).

Die an natürlichem Sylvin im kurzwelligen Ultrarot bei 3.22 und 7.08 μ gemessenen Banden, vgl. H. RUBENS (*Wied. Ann.* **53** [1894] 283), W. W. COBLENTZ (*Bl. Bur. Stand.* **7** [1912] 653), O. REINKOBER (*Z. Phys.* **39** [1926] 437), werden als Eigenfrequenzen des NH₄⁺, herrührend von beigemischem NH₄Cl erkannt, C. SCHAEFER, C. BORMUTH (*Z. Phys.* **50** [1928] 365).

Beim Abkühlen von Zimmertemp. auf -175° nimmt die Intensität der Banden stark zu, sie werden schärfer und nach kurzen Wellen verschoben, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 322). — Nach R. POHLMAN (l. c. S. 407), G. HETTNER, F. SIMON (l. c.) ist beim Abkühlen auf -50° bzw. -80° die Temperaturveränderlichkeit von 3.2 μ gering, stärker bei der Bande 5.7 μ , die mit sinkender Temp. intensiver, schärfer und nach kurzen Wellen verschoben wird. 7.1 μ wird intensiver, schärfer und verschiebt sich nach langen Wellen. Die Isochromaten (Temperatur-Durchlässigkeitskurven für je eine Wellenlänge) der 3 Banden zeigen Unstetigkeiten, die von einer Umlagerung des NH₄-Radikals zwischen -30° und -40° herrühren und in Parallele zu setzen sind mit den von F. SIMON (*Ann. Phys.* [4] **68** [1922] 256), F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUEHMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 344), F. SIMON, C. v. SIMSON (*Naturw.* **14** [1926] 880), s. auch S. 152, gefundenen Anomalien der spezif. Wärme in diesem Temperaturgebiet. — Bei Abkühlung auf -50° sind hinsichtlich ihrer Temperaturveränderlichkeit 3 Gruppen von Banden zu unterscheiden: relativ temperaturunempfindliche (3.20, 7 μ), sehr verstärkte (3.50, 4.25, 4.45, 4.95, 5.66¹⁾ μ) und geschwächte Bezirke (6.80 bis 6.95 μ). Nimmt man die Existenz zweier Quantenzustände des NH₄-Radikals an, so gehört die erste Gruppe beiden an, die zweite dem unteren, die dritte dem oberen Zustand, L. WILBERG (*Z. Phys.* **64** [1930] 313). — Beziehungen dieser Ultrarotbanden zur Molekelstruktur, H. DESLANDRES (*C. r.* **192** [1931] 521).

Im langwelligen Ultrarot werden durch selektive Reflexion Reststrahlen bei 51.4 μ beobachtet. H. RUBENS, H. v. WARTENBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1914** 173) messen 2 Maxima, bei 46.3 und 54.0 μ , und deuten sie als Aufspaltung einer ursprünglichen Bande, deren Lage zu 51.5 μ berechnet wird, verursacht durch Interferenz mit einer Absorptionsbande des H₂O. — H. S. ALLEN (*Phil. Mag.* [6] **35** [1918] 407) ordnet dagegen das eine Maximum dem NH₄⁺, das andere dem Cl⁻ zu. — Reflexionsvermögen R in Prozenten für Licht der Wellenlänge λ in μ :

λ	23	33	52	63	83	94	117	etwa 300	∞
R	3.8	3.1	79.5	54.7	32.3	26.3	23.4	19.8	20.0

H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1915** 10), vgl. S. A. KORFF, G. BREIT (*Rev. modern Physics* **4** [1932] 495).

Ramaneffekt. C. SCHAEFER, F. MATOSI, H. ADERHOLD (*Z. Phys.* **65** [1930] 316) beobachten $\Delta \nu = 3155$ und 3035 cm⁻¹, entsprechend den Wellenlängen 3.17 bzw. 3.30 μ , in Übereinstimmung mit einer ultraroten Bande. — I. R. RAO, C. S. RAO (*Z. Phys.* **88** [1934] 130) messen $\Delta \nu = 3113$, 3169 (?), 3229 cm⁻¹ (Wellenlängen: 3.2, 3.16, 3.11 μ). — F. T. HOLMES (*Phys. Rev.* [2] **41** [1932] 389) weist die meisten der den Ultrarot-Linien entsprechenden Ramanfrequenzen nach, insbesondere eine scharfe Linie bei $\Delta \nu$ etwa 1700 cm⁻¹ (Wellenlänge 6 μ). — Bei Zimmertemp. werden beobachtet:

Raman Effect

$\Delta \nu$ in cm ⁻¹	3300	3232	3146	3041	2824	2010	1768	1703	1407
λ in μ	3.03	3.13	3.16	3.25	3.54	5.0	5.66	5.85	7.11

Bei hohen Temp. oberhalb des Umwandlungspunktes:

$\Delta \nu$ in cm ⁻¹	3102	2801	1931	1655	1400
λ in μ	3.22	3.57	5.18	6.04	7.14

F. T. HOLMES (*J. chem. Phys.* **4** [1936] 88). — Ramanfrequenzen $\Delta \nu$ in cm⁻¹ bei verschiedenen Temp.:

Zimmertemp.	3163	3040	—	1758	1712	—	(1400)	—
-150°	3123	3043	(2870)	(1770)	1712	1464	1403	183

Die eingeklammerten Frequenzen sind unsicher. $\Delta \nu = 183$ und 3043 sind sehr stark. Zwischen -28° und -32° ändert sich das Ramanspektrum, A. C. MENZIES, H. R. MILLS (*Pr. Roy. Soc. A* **148** [1935] 412). — P. KRISHNAMURTI (*Indian J. Phys.* **5** [1930] 115) vermag keine Ramanlinien zu beobachten.

Luminescenz. Krystalloluminescenz ist nicht feststellbar, M. TRAUTZ (*Z. phys. Ch.* **53** [1905] **20**), ebensowenig Triboluminescenz, M. TRAUTZ (l. c. S. 44), A. IMHOF (*Phys. Z.* **18** [1917] 84).

Luminescence

¹⁾ Im Original Druckfehler.

Magnetische und elektrische Eigenschaften.

Magnetic
and Electric
Properties

Magnetische Suszeptibilität. Spezif. Suszeptibilität -0.640×10^{-6} bei 11°; Molsuszeptibilität

$\chi_{\text{mol}} = -34.2 \times 10^{-6}$, K. KIDO (*Sci. Rep. Tôhoku I* **21** [1932] 161). $\chi_{\text{mol}} = -35.71 \pm 0.47 \times 10^{-6}$, J. FARQUHARSON bei F. W. GRAY, J. FARQUHARSON (*Phil. Mag.* [7] **10** [1930] 208). — Auch bei tiefen Temp. (bis -180°) bleibt NH₄Cl diamagnetisch, J. AHARONI, F. SIMON (*Z. phys. Ch.* B **4** [1929] 185). — Über eine Beziehung zwischen Krystallstruktur und magnet. Suszeptibilität s. G. W. BRINDLEY, F. E. HOARE (*Nature* **135** [1935] 474).

Dielectric
Constant

Dielektrizitätskonstante ϵ . Erste Messung von H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1915** 16) ergibt $\epsilon = 6.62$, unter Berücksichtigung der wahren Dichte: $\epsilon = 6.85$. — Eine Dispersion von ϵ für verschiedene Wellenlängen λ ist nicht nachweisbar: R. JAEGER (*Ann. Phys.* [4] **53** [1917] 447, 448, 449, 451) findet $\epsilon = 6.85$ ($\lambda = 3000$ m, Belegungsmeth.), 6.85 bis 7.36 (300 m), 6.74 bis 6.81 (30 bis 40 m), 6.74 (3000 m, Plattenverschiebungsmeth.). Dichtekorrektur des Mittelwertes ergibt $\epsilon = 6.96$. — Berechnung nach der FRESNELSchen Beziehung aus den Daten für das Reflexionsvermögen bei 300 μ von H. RUBENS (l. c. S. 10): $\epsilon = 6.78$, R. JAEGER (l. c. S. 457). Vgl. hierzu auch A. HEYDWEILLER (*Z. Phys.* **3** [1920] 314).

Piezo-
electricity

Piezoelektrizität. Bei gewöhnl. Temp. wird Piezoelektrizität nicht beobachtet, A. HETTICH, A. SCHLEDE (*Z. Phys.* **50** [1928] 252), wohl aber bei Abkühlung auf etwa -30° und tiefere Temp., A. HETTICH, S. B. HENDRICKS (*Naturw.* **21** [1933] 467), was mit dem Maximum der Wärmekapazität bei -30.4° (s. S. 158) und dem Knickpunkt der Isochromaten (s. „Ultraspektrum“ S. 159) in Zusammenhang gebracht wird.

Triboelectric
Property

Triboelektrische Eigenschaft. Stellung des NH₄Cl in einer reibungselektr. Spannungsreihe, P. E. SHAW (*Pr. Roy. Soc. A* **94** [1918] 32).

Absorption of
 β -Radiation

Absorption von β -Strahlen. S. hierzu J. GEDULT v. JUNGENSELD (*Phys. Z.* **14** [1913] 513).

Chemical
Reactions

Chemisches Verhalten.

In the Air

An der Luft. NH₄Cl ist an der Luft vollkommen beständig, vgl. beispielsweise J. S. STAS (*Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen*, Leipzig 1867, S. 56). — Sehr schwach hygroskopisch. Messungen der Aufnahmegeschwindigkeit des H₂O-Dampfes durch trockne Alkalichloride zeigen, daß NH₄Cl noch viel weniger hygroskopisch ist als LiCl und NaCl und etwas mehr H₂O-Dampf absorbiert als KCl, M. C. SCHUYTEN (*Bl. Soc. chim. Belg.* **26** [1912] 262). Weitere Messung s. bei C. J. PEDDLE (*J. chem. Soc.* **105** [1914] 1029, 1036).

On Heating

Beim Erhitzen (Dampfdichte. Dissoz. des Dampfes). Beim Erhitzen sublimiert NH₄Cl ohne zu schmelzen. Der Dampf ist vollständig in NH₃ und HCl gespalten. — Ältere Messungen der Dampfdichte nach den Meth. von DUMAS, HOFMANN und V. MEYER: A. BINEAU (*Ann. Chim. Phys.* [2] **68** [1838] 439), H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, L. TROOST (*C. r.* **49** [1859] 242, **56** [1863] 895; *Ann. Chim. Phys.* [3] **58** [1860] 294), W. RAMSAY, S. YOUNG (*Phil. Trans.* **177** [1886] 99; *Z. phys. Ch.* **1** [1887] 244), F. PULLINGER, J. A. GARDNER (*Pr. chem. Soc.* **7** [1891] 2), O. NEUBERG (*Ber.* **24** [1891] 2543). — Zusammenstellung und Diskussion der älteren Angaben s. bei A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 39). — Die älteren Messungen ergeben eine weitgehende bis fast vollständige Dissoz. des Dampfes in NH₃ und HCl, vgl. die Tabelle bei A. SMITH, R. H. LOMBARD (l. c. S. 40). — Die Messungen von A. SMITH, R. H. LOMBARD (l. c. S. 44), die zwischen 280° und 330° für den gesätt. NH₄Cl-Dampf eine Dissoz. von 67 bis 63% feststellen, sind nach H. BRAUNE, S. KNOKE (*Z. phys. Ch.* **135** [1928] 50) ungenau. Die exakten Messungen ergeben vielmehr, daß sowohl gesätt. als auch ungesätt. NH₄Cl-Dampf im Temperatur- bzw. Druckbereich von 250° bis 390° und 16 bis 820 mm Hg praktisch vollständig in NH₃ und HCl gespalten ist, H. BRAUNE, S. KNOKE (l. c. S. 59). Dieses Ergebnis wird von A. SMITS, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1928** 2950) bestätigt.

Auf Grund von Dampfdichtebest. nach der Meth. von V. MEYER hat H. B. BAKER (*J. chem. Soc.* **65** [1894] 615) behauptet, daß getrocknetes NH₄Cl zum Unterschied von ungetrocknetem bei 350° ohne Dissoz. verdampft. Bei Wiederholung dieser Vers. fand zwar S. GUTMANN (*Lieb. Ann.* **299** [1898] 283), daß trockener NH₄Cl-Dampf vollständig dissoziiert ist, jedoch hielt H. B. BAKER (*J. chem. Soc.* **73** [1898] 425) auf Grund von weiteren Dampfdichtebest. nach den Meth. von V. MEYER und DUMAS seine Behauptung aufrecht. Die Angaben von F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **61** [1908] 461) und A. SMITH, R. H. LOMBARD laut A. SMITH, H. EASTLACK, G. SCATCHARD (*J. Am. Soc.* **41** [1919] 1965) sind widersprechend und mangelhaft. — Aus Messungen im Densitensimeter schließt

A. SMITS (*Rec. Trav. chim.* **46** [1927] 448, 451) auf vollständige Molekelbildg. in trockenem NH₄Cl-Dampf und sogar auf teilweise Polymerisation der NH₄Cl-Molekeln unterhalb 286°. Eine Kritik dieser Arbeit s. bei W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (*Pr. nat. Acad. Washington* **14** [1928] 131).

Die Behauptung der älteren Literatur, daß der trockne NH₄Cl-Dampf zum Unterschied vom feuchten und undissoziiert ist, ergibt im Zusammenhang mit der Tatsache, daß NH₄Cl in beiden Zuständen den gleichen Dampfdruck besitzt, einen thermodynamisch schwer zu deutenden Sachverhalt. Vgl. hierzu R. ABEGG (*Z. phys. Ch.* **61** [1908] 455, **62** [1908] 607, **63** [1908] 623), J. J. VAN LAAR (*Z. phys. Ch.* **62** [1908] 194, 678), A. SMITS, F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 70), F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **72** [1910] 451; *Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 1517), R. WEGSCHEIDER (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 97, **75** [1911] 369; *Z. anorg. Ch.* **103** [1918] 207), A. SMITS (*Rec. Trav. chim.* **42** [1923] 826).

Die neuere Unters. von W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (*J. Am. Soc.* **51** [1929] 753; *Pr. nat. Acad. Washington* **14** [1928] 131) zeigt, daß die Methth. von V. MEYER und DUMAS für die Best. der Dampfdrucke von trockenem NH₄Cl-Dampf unbrauchbar sind, da sich das Gleichgewicht infolge der sehr geringen Verdampfungsgeschwindigkeit von intensiv getrocknetem NH₄Cl nur sehr langsam einstellt. Auch die Messungen nach der besser geeigneten Diffusionsmeth. von M. KNUDSEN (*Ann. Phys.* [4] **29** [1909] 179) liefern schwankende Werte, die keine Deutung zulassen. Dagegen ergeben die Bestst. mit Hilfe der Mikrowaage nach A. STOCK, W. SIECKE (*Ber.* **57** [1924] 567) bei 315° bis 325° unter Verwendung von NH₄Cl, das bei 60° 10 Tage im Hochvak. getrocknet wurde, Werte, die auf vollständige Dissoz. des trocknen NH₄Cl-Dampfes schließen lassen, W. H. RODEBUSH, J. C. MICHALEK (*J. Am. Soc.* **51** [1929] 756).

Aus den Messungen des Dissoziationsdruckes von NH₄Cl bei Ggw. von überschüssigem NH₃ bzw. HCl in der Gasphase berechnen M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon.* A **1932** 55) Dissoziationskonstanten, die in guter Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz stehen.

NH₄Cl-Pulver beginnt bei 137° zusammenzubacken, G. TAMMANN, A. SWORYKIN (*Z. anorg. Ch.* **176** [1928] 47).

Gegen **Strahlungen**. NH₄Cl zeigt nach Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keine Wrkg. auf die photograph. Platte, E. MONTIGNIE (*Bl. Soc. chim.* [4] **45** [1929] 493). — NH₄Cl bleibt bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei gewöhnl. Temp. farblos. Dagegen tritt bei der Temp. der fl. Luft eine intensive grünelbe Farbe auf, die bei Tageslicht oder beim Erwärmen allmählich verschwindet, E. GOLDSTEIN (*Ber.* **36** [1903] 1977). — Bei 5std. Bestrahlung mit Röntgenstrahlen tritt keine Verfärbung ein, P. L. BAYLEY (*Phys. Rev.* [2] **24** [1924] 497).

With
Radiation

Gegen **Elemente**. Das beim Erhitzen in NH₃ und HCl dissoziierende NH₄Cl reagiert mit den Alkalimetallen und mit vielen anderen Elementen und Metallen unter Bildg. von Chloriden. — Eisenspäne werden nach F. RASCHIG (*Z. anorg. Ch.* **20** [1907] 717 Fußnote) vom NH₄Cl-Dampf nicht so schnell angegriffen wie von freiem gasförmigem HCl. — Dagegen stellen K. A. HOFMANN, F. HARTMANN, K. NAGEL (*Ber.* **58** [1925] 808) fest, daß die Metalle Cu, Ni, Ag und Fe in der Hitze von trockenem NH₄Cl-Dampf unter H₂-Entw. viel energischer angegriffen werden als von der entsprechenden Menge HCl-Dampf. — Beim Erhitzen von NH₄Cl mit Al-Pulver im Molverhältnis 3:1 sublimiert NH₄Cl unter schwacher Flammerscheinung zum großen Teil ab. Das Gemisch reagiert nicht, wenn man die Rk. nach dem Thermitverf. mittels Entzündungsgemisch oder Mg-Band einzuleiten versucht, H. DITZ (in GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorganischen Chemie*, 7. Aufl., Heidelberg 1909, Bd. 1, Abt. 2, S. 177).

With
Elements

Gegen **anorganische Verbindungen**. Bei Behandlung mit NH₃ bei tiefer Temp. bilden sich NH₄Cl-Ammine. Näheres s. S. 187. — Beim Erhitzen mit HJ bildet sich NH₄J, P. HAUTEFEUILLE (*Bl. Soc. chim.* [2] **7** [1867] 198). — Mit CO findet keine Rk. statt, K. STAMMER (*Pogg. Ann.* **82** [1851] 140). — Fein gepulvertes und gut getrocknetes NH₄Cl reagiert bei 0° mit gasförmigem SO₂. Die entstehende durchscheinende, bald erhärtende Masse zersetzt sich beim Erhitzen und wird durch Wasser unter HCl-Entw. in (NH₄)₂SO₄ übergeführt, H. ROSE (*Pogg. Ann.* **38** [1836] 118). — Bei Behandlung mit gasförmigem SO₂ im Vak. verflüssigt sich der Salmiak zunächst unter Bildg. eines Additionsprod., das dann beim Verweilen im hohen Vak. über 95%iger Schwefelsäure SO₂ wieder abgibt und in einen gut kristallisierten Rückstand des NH₄-Chlorpyrosulfonats übergeht, W. TRAUBE (*Ber.* **46** [1913] 2519).

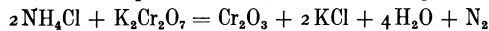
With
Inorganic
Compounds

Durch Glühen mit NH₄Cl werden folgende Oxyde ganz oder teilweise als Chloride verflüchtigt: SnO, ZnO, PbO, BeO, Al₂O₃, Fe₂O₃, Mn₂O₄. Zu Metall reduziert werden die Oxyde von Ni, Co und Bi. Titansäure und Cr₂O₃ werden nicht angegriffen, H. ROSE (*Pogg. Ann.* **74** [1848] 562). — Beim

Überleiten von NH₄Cl-Dampf über auf 350° und höher erhitztes Fe₂O₃ bildet sich FeCl₃, H. ARCTOWSKY (*Z. anorg. Ch.* **6** [1894] 377). — CaO und Li₂O zersetzen NH₄Cl unter NH₃-Entw. schon bei gewöhnl. Temp. BaO und SrO wirken erst oberhalb 180° bis 200° ein, ISAMBERT (*C. r.* **100** [1885] 857). — Beim Erhitzen mit CaC₂ findet unter Bildg. von CaCl₂ Entw. von NH₃, N₂ und verschiedenen Kohlenwasserstoffen statt, R. SALVADORI (*Gazz.* **32** II [1902] 496).

Beim Erhitzen von NH₄Cl im Bombenrohr mit PCl₅ bilden sich verschiedene P-N-Chloride, H. N. STOKES (*Am. chem. J.* **19** [1897] 782). — Beim Erhitzen im Bombenrohr mit SbCl₅, FeCl₃, CrCl₃ und CuCl₂ bei etwa 400° bis 500° werden diese stark dissoziierenden Chloride unter N₂-Entw. zu den niederen Chloriden reduziert. Unter denselben Bedingungen reagieren TiCl₄ und HgCl₂ unter Bildg. von Doppelsalzen; SnCl₄ wird nicht angegriffen, P. FIREMAN (*J. Am. Soc.* **26** [1904] 741). Für CrCl₃ wurde dieses Verh. bereits von H. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **25** [1882] 404) festgestellt. — Beim Verreiben von trockenem Chlorkalk mit NH₄Cl findet keine NH₃-Entw. statt. NH₃ entsteht nur in Ggw. von Wasser, Th. SALZER (*Dingl. J.* **230** [1878] 418), H. DITZ (*Z. anorg. Ch.* **14** [1901] 6 Fußnote). — Beim Erhitzen mit KClO₃ wird NH₄Cl unter Cl₂-Entw. zersetzt, E. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **48** [1831] 151), W. R. HODGKINSON, F. K. S. LOWNDES (*Chem. N.* **59** [1889] 64). Die hierbei entwickelte Cl₂-Menge entspricht dem Cl-Gehalt von NH₄Cl, W. R. HODGKINSON, F. K. S. LOWNDES (l. c.). — Die quantitative Red. von KClO₄ durch NH₄Cl in Ggw. von Pt kann zur analyt. Best. des Perchlorats verwendet werden, L. MOSER, S. MARIAN (*Ber.* **59** [1926] 1336); vgl. auch L. BLANGY (*Ch. Ztg.* **43** [1919] 691).

In geschmolzenes KNO₃ hineingebracht, verbrennt NH₄Cl unter schwacher Detonation mit purpurvioletter Flamme, D. TOMMASI (*Chem. N.* **43** [1881] 241). — Viele anorgan. Salze (Nitrate, Sulfate, Phosphate, Chromate, Titanate) lassen sich durch Glühen mit NH₄Cl in Chloride überführen. Wenn die Umsetzung quantitativ verläuft, so kann sie in der analyt. Praxis verwertet werden, vgl. die ersten Verss. hierüber von H. ROSE (*Pogg. Ann.* **74** [1848] 562, **85** [1852] 443). — Alkalisulfate, mit Ausnahme von Li₂SO₄, werden durch wiederholtes Abrauchen mit NH₄Cl quantitativ in Chloride übergeführt, H. ROSE (*Pogg. Ann.* **85** [1852] 443), L. MOSER, S. MARIAN (*Ber.* **59** [1926] 1340). Auch in Ggw. von Pt läßt sich die quantitative Umwandlung von Li₂SO₄ in LiCl nur schwer bewerkstelligen, L. MOSER, S. MARIAN (l. c. S. 1342). — Ferner werden durch Behandlung mit NH₄Cl Alkalinitrate, Alkali-, Ba- und Sr-Arsenate leicht und vollständig in Chloride übergeführt. Dagegen wird Mg-Pyrosensat in der Hitze nicht zersetzt, L. MOSER, S. MARIAN (l. c. S. 1340). — Die Rk. zwischen NH₄Cl und K₂Cr₂O₇ verläuft nicht quantitativ nach der Gleichung



Als Nebenprodd. entstehen in der Gasphase immer N-Oxyde, unter bestimmten Bedingungen auch NH₃ und Cl₂. Außer Cr₂O₃ scheinen sich im Rückstand auch andere Cr-Verbb. zu bilden, G. B. FRANKFORTER, V. H. ROEHRICH, E. V. MANUEL (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 178).

Beim Erhitzen verschiedener feingepulverter Zeolithe mit trockenem NH₄Cl im geschlossenen Glasrohr auf 350° findet Basenaustausch statt, F. W. CLARKE, G. STEIGER (*Am. J. Sci.* [4] **8** [1899] 251), **9** [1900] 117, **13** [1902] 27; *U. S. geol. Surv. Bl.* Nr. 207 [1902]; *Z. anorg. Ch.* **23** [1900] 135, **24** [1900] 139, **29** [1902] 338). — Über die Angreifbarkeit des Glases durch NH₄Cl s. C. E. MILLER (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 2985).

Solubility

Löslichkeit.

Über die Löslichkeit in nichtwss. Lösungsm. s. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumchlorid“ S. 178, über diejenige in fl. und wss. NH₃, sowie in wss. HCl s. die entsprechenden Systeme auf S. 186, 188. Als Bodenkörper treten nur NH₄Cl und Eis auf; Hydrate sind nicht bekannt.

Zwischen 0° und 116° (Sdp.). Originalangaben teilweise umgerechnet:

Temp.	0°	0.4°	3.5°	10°	15°	15.5°	18°	19°			
Gew.-% NH ₄ Cl .	22.82	22.9	23.0	23.09	23.81	25.02	26.0	26.09	26.25	26.6	27.2
Literatur	1)	2) 3) 4)	5)	6)	7)	1)	8)	9) 10)	11)	12)	13)
Temp.	20°	25°					27°	30°	35°	40°	
Gew.-% NH ₄ Cl .	27.245	27.8	28.2	28.27	28.33	28.4	28.5	28.5	29.5	30.4	31.4
Literatur	3)	7)	4)	1)	6)	14)	15)	16)	17)	8)	4)
Temp.	50°	60°	70°	75°		80°	90°	100°	110°	116°*	
Gew.-% NH ₄ Cl .	33.2	33.5	35.6	37.6	38.23	38.64	39.6	41.6	43.6	45.6	46.6
Literatur	7)	3) 8) 6)	4)	18)	19)	3)	4)	18)	18)	18)	20)

* 116° ist der Sdp. der bei dieser Temp. gesätt. Lsg. bei einem Druck von 748 mm Hg. Weitere

Between 0°
and 116°

Angaben über Sdpp. unter dem Druck 1 Atm. s. S. 169, über Sdpp. unter vermindertem Druck s. „Dampfdruck“ S. 168.

Literatur zur Tabelle: 1) U. SBORGI, C. FRANCO (*Gazz.* **51** II [1921] 33, 38). — 2) P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **175** [1922] 162). — 3) J. GERASSIMOW (*Z. anorg. Ch.* **187** [1930] 324, 328). — 4) A. C. D. RIVETT (*J. chem. Soc.* **121** [1922] 379, 383, 384, 386, 388). — 5) P. P. FEDOTIEFF (*Z. phys. Ch.* **49** [1904] 169). — 6) C. F. PRUTTON, J. C. BROSHEER, S. H. MARON (*J. Am. Soc.* **57** [1935] 1657). — 7) W. BILTZ, E. MARCUS (*Z. anorg. Ch.* **71** [1911] 169). — 8) E. TOPORESCU (*C. r.* **175** [1922] 268, 269). — 9) H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **10** [1892] 148). — 10) P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **174** [1922] 1016). — 11) H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 37). — 12) J. W. J. JACOBS (*Dissert. Leiden* 1914, S. 45). — 13) E. V. STACKELBERG (*Z. phys. Ch.* **20** [1896] 355). — 14) H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc. A* **84** [1911] 125). — 15) A. BENERATH (*Z. anorg. Ch.* **163** [1927] 401). — 16) C. H. VAN HARREVELD-LAKO (*Arch. Suikerind. Nederlandsche Indië Meded. Proefstation* **29** [1921] 1259). — 17) P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **45** [1905] 3). — 18) G. J. MULDER (*Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, Rotterdam* 1864, *Tl.* 3, S. 57): interpolierte Werte. — 19) L. Tschugajew, W. Chlopín (*J. Russ. Ges. [chem.]* **46** [1914] 1668). — 20) S. I. ARONOWA, S. N. LUNSKAJA (*Zurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** Nr. 18 [1931] 23).

Löslichkeit in Mol NH₄Cl/l H₂O bei 20°: 5.50, bei 30°: 5.90, bei 40°: 6.31, B. NEUMANN, R. DOMKE (*Z. Elektroch.* **34** [1928] 142).

Löslichkeit in Mol NH₄Cl/l Lsg. bei 0°, 17.5°, 25°, s. P. P. FEDOTIEFF (*Z. phys. Ch.* **49** [1904] 169), D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Ch.* **57** [1908] 81), G. KERNOT, E. D'AGOSTINO, M. PELLEGRINO (*Gazz.* **38** I [1908] 542), W. HERZ, F. HIEBENTHAL (*Z. anorg. Ch.* **177** [1929] 369).

Weitere Löslichkeitsangaben s. A. MICHEL, L. KRAFFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41** [1854] 471), H. SCHIFF (*Lieb. Ann.* **109** [1859] 325), K. v. HAUER (*J. pr. Ch.* **103** [1868] 1869), ALLUARD (*Lieb. Ann.* **133** [1869] 292), E. C. J. MOHR (*Z. phys. Ch.* **27** [1898] 197). — Formel zur Berechnung s. bei A. E. NORDENSKJÖLD (*Pogg. Ann.* **136** [1869] 315).

Zwischen 160° und 205°. Löslichkeit in g NH₄Cl/100 g H₂O, bestimmt im zugeschmolzenen Rohr unter dem Druck des gesätt. Dampfes (zugehörige Dampfdrucke s. S. 169), korrigiert für die in der Dampfphase befindliche Wassermenge; Werte in Auswahl:

Temp.	162.9°	169.5°	178.95°	182.2°	184.55°	187.9°	190.15°	200.5°	205.0°
g NH ₄ Cl	126.26	132.95	143.06	146.32	149.57	152.07	154.15	162.64	166.74

Aus diesen Angaben läßt sich der Umwandlungspunkt zu 184.5° berechnen, s. „Polymorphie“ S. 151, F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 277).

Löslichkeitsgleichgewichte unter 0°. Gleichgewicht zwischen Lösung und Ammoniumchlorid; Konz. der Lsg. in Gew.-% NH₄Cl bei verschiedenen Temp. t:

t	0°	-1.1°	-2.3°	-5.7°	-7.4°	-10.9°	-12.2°	-15.0°
Gew.-%	22.7	22.6	22.3	21.7	21.1	20.3	20.0	19.7

P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **37** [1903] 203).

Gleichgewicht zwischen Lösung und Eis; Konz. der Lsg. in Gew.-% NH₄Cl:

t	-0.45°	-1.25°	-1.70°	-3.05°	-4.45°	-6.4°	-8.25°
Gew.-%	0.78	1.98	2.75	4.6	6.67	9.23	11.4

t	-9.7°	-11.9°	-13.25°	-14.70°	-15.4°	etwa -16.0°
Gew.-%	13.1	15.3	16.7	18.15	18.9	19.5*

* kryohydrat. Punkt, P. A. MEERBURG (l. c.).

t	-5.73°	-7.63°	-7.80°	-8.60°	-10.58°	-11.80°
Gew.-%	7.18	10.93	11.15	12.09	14.45	15.82

t	-12.44°	-12.60°	-14.03°	-15.10°	-15.36°
Gew.-%	16.63	16.62	18.30	19.44	19.68*

* kryohydrat. Punkt, W. H. RODEBUSH (*J. Am. Soc.* **40** [1918] 1208). — Gefrier-temp. einer 0.25 n-NH₄Cl-Lsg.: -0.870°, E. CORNEC (*Ann. Chim. Phys.* [8] **29** [1913] 501), einer 0.1 n-Lsg.: -0.340°, einer 0.25 n-Lsg.: -0.856°, einer 0.5 n-Lsg.: -1.683°, O. KLEIN, O. SVANDBERG (*Medd. Nobelinst.* **4** Nr. 1 [1920/1922] 1). — Ältere kryoskop. Messungen bezw. Bestst. der kryohydrat. Temp. s. W. BILTZ, J. MEYER (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 198), LOOMIS (*Wied. Ann.* **57** [1896] 502), H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 114), DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **25** [1872] 518; *Z. phys. Ch.* **22** [1897] 239), F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49** [1875] 16).

Between 160°
and 205°

Solubility
Equilibria
Below 0°

Schmelzwärme des Kryohydrats 75.0 cal/g, berechnet 73.8 cal/g, H. GRÖBER (*Dissert. München T. H.* 1908, S. 24).

Berechnung der Löslichkeit auf Grund von theoret. Überlegungen s. A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* **33** [1929] 1010), R. L. HARRIS (*Ind. eng. Chem.* **24** [1932] 455).

Effect of
Pressure

Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit des Ammoniumchlorids. Infolge der Dilation beim Auflösen nimmt die Löslichkeit bei Drucksteigerung ab. Löslichkeit bei 19° und Atmosphärendruck: 27.2 Gew.-%, bei 500 Atm. 25.8 Gew.-%, E. v. STACKELBERG (*Z. phys. Ch.* **20** [1896] 354); dort auch thermodynam. Überlegungen hierzu. S. auch F. BRAUN (*Z. phys. Ch.* **1** [1887] 261; *Wied. Ann.* **30** [1887] 255), H. C. SORBY (*Pr. Roy. Soc.* **12** [1863] 545).

Einfluß des Drucks auf die Temp. des Gleichgewichts zwischen Lösung, Ammoniumchlorid und Eis:

Bodenkörper	NH ₄ Cl + Eis I				NH ₄ Cl + Eis III'				
kg/cm ²	1	350	1190	2028	2410	2520	2800	2890	3130
Temp.	-15.80*	-17.5°	-22.5°	-32.4°	-32.5°	-31.2°	-29.4°	-29.1°	-28.0°

* Der Wert ist graphisch extrapoliert, W. DENECKE (*Z. anorg. Ch.* **108** [1919] 33). — Quadrupelpunkt (Lsg., NH₄Cl, Eis I, Eis III') bei -34.4° und 2215 kg/cm²; (metastabiler) Schmp. des Kryohydrats NH₄Cl + Eis V bei 2475 kg/cm² und -36.5°, W. DENECKE (l. c.).

Aqueous
Solution of
Ammonium
Chloride
Heat of
Solution

Wäßrige Lösung von Ammoniumchlorid.

Lösungswärme. Lösungswärme L in kcal/Mol:

Temp.	Mol H ₂ O	L	Autor und Literatur
10°	120	-4.00	M. BERTHELOT (<i>Ann. Chim. Phys.</i> [5] 4 [1875] 104)
18°	200	-3.880	J. THOMSEN (<i>J. pr. Ch.</i> [2] 16 [1877] 330)
0°	110 bis 120	-4.06	} P. MONDAIN-MONVAL (<i>C. r.</i> 176 [1923] 891; <i>Ann. Chim.</i> [10] 3 [1925] 91)
18°	110 bis 120	-3.84	

Integrale Lösungswärme, d. h. die beim Auflösen von 1 Mol NH₄Cl in Wasser bis zur Sättigung auftretende Wärmemenge: -3.75 kcal. Letzte (theoret.) Lösungswärme, d. h. die beim Auflösen von 1 Mol NH₄Cl in der gesätt. Lsg. auftretende Wärmemenge: -3.64 kcal, CH. M. VAN DEVENTER, H. J. VAN DE STADT (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 54). — Integrale Lösungswärme bei 33.8°: -4.37 kcal, N. KOLOSSOWSKI, E. GRISCHKUN (*Žurnal obščej Chim.* [russ.] **2** [1932] 909); vgl. ferner A. COLSON (*C. r.* **161** [1915] 460). — Letzte Lösungswärme L_i, extrapoliert aus den Lösungswärmen für konz. Lsgg. bei verschiedenen Temp.:

Temp.	0°	19°	27.6°
L _i	-3.30	-3.58	-3.64

P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **176** [1923] 891; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 115).

Lösungswärme L für 1 g NH₄Cl bei 0° in cal. C ist die Konz. der entstehenden Lsg. in Mol NH₄Cl/l H₂O:

C	0.0625	0.1250	0.2500	0.5000	1.0000	2.0000	4.0000
L	-86.884	-86.604	-86.409	-85.986	-85.392	-82.913	-76.698

L. LEHTONEN (*Soc. Fenn. Comment.* **1** Nr. 13 [1922/1923] 4). — Weitere Messungen der Lösungswärme s. bei A. WINKELMANN (*Pogg. Ann.* **149** [1873] 1), E. v. STACKELBERG (*Z. phys. Ch.* **26** [1898] 545).

Lösungswärme der NH₄-Halogenide (NH₄F, NH₄Cl, NH₄J) in Abhängigkeit vom Atomgew. des Halogens s. bei G. GEHLHOFF (*Z. phys. Ch.* **98** [1921] 257).

Heat of
Dilution

Verdünnungswärme Q in kcal bei 18° beim Verdünnen einer Lsg. von 2 Mol NH₄Cl in 20 Mol H₂O, bis die gesamte Wassermenge x Mol beträgt:

x	50	100	200	400
Q	-0.174	-0.242	-0.258	-0.258

J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen, Leipzig* 1883, Bd. 3, S. 39). Vgl. auch die Messungen von P. MONDAIN-MONVAL (*C. r.* **176** [1923] 891; *Ann. Chim.* [10] **3** [1925] 98) bei 0° und 18°. — Präzisionsmessungen intermediärer Verdünnungswärmen bei 25° s. bei H. STREECK (*Z. phys. Ch.* **A 169** [1934] 107).

Integrale Verdünnungswärme Q_i , d. h. die beim Verdünnen einer Lsg. von einer bestimmten Anfangskonz. bis zu unendlicher Verd. freierwerdende Wärmemenge in cal/Mol NH₄Cl und differentiale Verdünnungswärme Q_d , d. h. die bei Zugabe von 1 Mol H₂O zu einer unendlich großen Menge der Lsg. auftretende Wärmemenge in cal/Mol H₂O bei 25°. Messungen an sehr verd. Lsgg. Konz. der Lsg. $C_{\text{molal}} = \text{Mol NH}_4\text{Cl}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$. Im Auszug:

C_{molal} . . .	0.0016	0.0144	0.0400	0.0784	0.1600	0.2304	0.3600	0.4624	0.6400	1.00
Q_i	12	37	59	77	98	109	120	126	133	136
$Q_d \cdot 10^3$. .	0.18	4.75	17.5	40.5	85.1	115	161	191	—	—

H. STREECK (*Z. phys. Ch.* A **169** [1934] 111). Vgl. hierzu auch E. DOEHLEMANN, E. LANGE (*Z. phys. Ch.* A **170** [1934] 403). — Einige Bestst. der differentialen Verdünnungswärme und der maximalen Verdünnungsarbeit bei 13° s. bei G. RÜMELIN (*Dissert. Freiburg* 1905, S. 30, 38; *Z. phys. Ch.* **58** [1907] 465).

Temperaturabhängigkeit der Verdünnungswärme im Intervall von 0° bis 35° s. bei F. R. PRATT (*J. Franklin Inst.* **185** [1918] 673).

Physikalische Eigenschaften.

Mechanisch-thermische Eigenschaften.

Dichte. Dichte D_4 bei verschiedenen Temp., Konz. in Gew.-% NH₄Cl. Messungen auf Vak. reduziert:

Gew.-%	0°	10°	20°	25°	30°	40°	60°	80°	100°
1	1.0033	1.0029	1.0013	1.0002	0.9987	0.9952	0.9861	0.9749	0.9617
2	1.0067	1.0062	1.0045	1.0033	1.0018	0.9982	0.9891	0.9780	0.9651
4	1.0135	1.0126	1.0107	1.0093	1.0077	1.0041	0.9950	0.9842	0.9718
6	1.0201	1.0189	1.0168	1.0153	1.0136	1.0100	1.0009	0.9903	0.9784
8	1.0266	1.0251	1.0227	1.0212	1.0195	1.0158	1.0067	0.9963	0.9849
10	1.0329	1.0311	1.0286	1.0270	1.0253	1.0216	1.0125	1.0022	0.9912
12	1.0391	1.0370	1.0344	1.0327	1.0310	1.0273	1.0182	1.0081	0.9975
14	1.0451	1.0428	1.0401	1.0383	1.0366	1.0329	1.0239	1.0140	1.0036
16	1.0510	1.0485	1.0457	1.0439	1.0422	1.0385	1.0296	1.0198	1.0096
18	1.0568	1.0541	1.0512	1.0494	1.0477	1.0441	1.0353	1.0255	1.0155
20	1.0625	1.0596	1.0567	1.0549	1.0532	1.0496	1.0409	1.0312	1.0213
22	1.0681	1.0651	1.0621	1.0603	1.0587	1.0551	1.0465	1.0369	1.0271
24	1.0736	1.0705	1.0674	1.0657	1.0641	1.0605	1.0520	1.0426	1.0327

Physical
Properties
Mechanical
and
Thermal
Properties
Density

J. A. BEATTIE in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 60, nach krit. Prüfung zahlreicher Angaben umgerechnet und interpoliert aus den Messungen von K. SCHNEIDER (*Dissert. Rostock* 1910, S. 16), G. TH. GERLACH (*Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen, Freiberg* 1859, S. 11), F. SCHÖTTNER (*Ber. Wien. Akad.* **77** II [1878] 697).

Dichte sehr verd. NH₄Cl-Lsgg.:

Gew.-% NH ₄ Cl . . .	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
$D_4^{20.004}$	0.99826593	0.99829988	0.99833343	0.99836668	0.99839973

Nach den Präzisionsmessungen von A. B. LAMB, R. E. LEE (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1683, 1688) umgerechnet von J. A. BEATTIE (l. c.).

Ausgewählte weitere Messungen der Dichte mit Angabe der Temp. und Konz.: 19°, 1 bis 30 Gew.-%, H. SCHIFF (*Lieb. Ann.* **110** [1859] 74), 18°, 5 bis 25 Gew.-%, F. KOHLRAUSCH, O. GROTRIAN (*Pogg. Ann.* **154** [1875] 227); 19°, 5 bis 30 Gew.-%, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 286); 16°, bis 3 Gew.-%, D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 107); 18°, bis 33 g/100 g Wasser, H. JESSEN-HANSEN (*C. r. Lab. Carlsberg* **16** Nr. 11 [1925/1927] 4); 15°, 0.005 bis 0.5 Äquival/l, A. N. CAMPBELL (*J. chem. Soc.* **1928** 655); 25° bis 45°, bis 6.75 Äquival/1000 g Wasser, Z. SHIBATA, P. HÖLEMANN (*Z. phys. Ch.* B **13** [1931] 351); 30° bis 73.5°, 0.25 bis 1.00 Äquival/1000 g Lsg., G. R. PARANJE, E. B. RAJDERKAR (*J. Univ. Bombay* **3** [1934] 39).

Dichte der bei 15° gesättigten Lösung mit 26.3 Gew.-% NH₄Cl: 1.0750, H. SCHIFF (*Lieb. Ann.* **113** [1860] 354), 1.0757, F. STOLBA (*J. pr. Ch.* **97** [1866] 508).

Dichtemaximum. Temp. des Dichtemaximums t in Abhängigkeit von der Konz.:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O . . .	0.1899	0.5407
t	2.640 ⁰	0.055 ⁰

L. C. DE COPPET (*C. r.* **131** [1900] 178).

Erniedrigung Δ der Temp. des Dichtemaximums von Wasser durch NH₄Cl:

Mol NH ₄ Cl/l Lsg. . .	0.125	0.25	0.5	1
Δ	1.0	1.8	3.6	7.2

R. WRIGHT (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 121), vgl. auch L. C. DE COPPET (*C. r.* **132** [1901] 1220). — Die Messungen bestätigen das Gesetz von DESPRETZ, daß die Wrkg. des gelösten Stoffes proportional seiner Konz. ist, R. WRIGHT (l. c.).

**Volume
Change on
Dissolution**

Volumenänderung beim Auflösen. Beim Auflösen von NH₄Cl in Wasser tritt Volumzunahme ein, A. MICHEL, L. KRAFFT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **41** [1854] 483), H. SCHIFF (*Lieb. Ann.* **109** [1859] 330, 331), C. BENDER (*Wied. Ann.* **31** [1887] 876), G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* **27** [1888] 346).

Volumzunahme je 100 g Lsg. $\Delta V = \text{Vol.}_{\text{Lsg.}} - (\text{Vol.}_{\text{Wasser}} + \text{Vol.}_{\text{Salz}})$ in cm³ bei 19⁰ in Abhängigkeit von der Konz. des NH₄Cl:

Gew.-% . . .	5	10	15	20	25	30
ΔV	0.1445	0.444	0.817	1.266	1.794	2.381

H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 286). — ΔV in cm³/Äquival NH₄Cl bei 20⁰ in Abhängigkeit von der Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.0001	0.0002	0.0005	0.0010	0.0020	0.0050	0.0100
ΔV	0.04	0.07	0.12	0.20	0.410	0.639	

A. B. LAMB, R. E. LEE (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1689). — Messungsreihen s. ferner bei A. CAVAZZI (*Gazz.* **44 I** [1914] 452), J. N. RAKSHIT (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 99). — Über die Volumenkontraktion beim Verdünnen der gesätt. Lsg. s. R. BROOM (*Pr. Edinb. Soc.* **13** [1886] 172; *Wied. Ann. Beibl.* **1886** 604).

Molvolumen. Scheinbares Molvol. φ von NH₄Cl in der Lsg. oder Volumenänderung des Wassers beim Auflösen von NH₄Cl. Ältere Angaben: I. TRAUBE (*Z. anorg. Ch.* **3** [1893] 20), D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* **24** [1897] 107). — $\varphi = 34.96$ bis 35.562 cm³/Äquival NH₄Cl für Konz. von 0.0001 bis 0.0100 Äquival/l bei 20⁰, A. B. LAMB, R. E. LEE (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1689). — Vgl. auch I. SASLAWSKI (*Žurnal obščej Chim.* [russ.] **3** [1933] 901), D. O. MASSON (*Phil. Mag.* [7] **8** [1929] 227), A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 3391).

**Thermal
Expansion**

Thermische Ausdehnung (Volumenänderung beim Erwärmen). Wahre Änderung des spezif. Vol. von NH₄Cl-Lsgg. mit der Temp. in cm³ unter Festsetzung des Vol. bei 0⁰ gleich 10000 cm³. Die Zahlen (ΔV) geben den Überschub über 10000 an. Tabelle im Auszug:

Temp.	10 ⁰	20 ⁰	30 ⁰	40 ⁰	50 ⁰	60 ⁰	70 ⁰	80 ⁰	90 ⁰	100 ⁰
10 Gew.-% NH ₄ Cl	17.5	43	74.5	111	153	202	252	306	362	420.5
20 Gew.-% NH ₄ Cl	26.5	56	88	122.5	163	207.5	255	303	353	403

G. TH. GERLACH (*Spezifische Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen*, Freiberg 1859, S. 97). — Änderung des spezif. Vol. einer n-NH₄Cl-Lsg. ΔV in cm³, bezogen auf 10⁴ cm³ Lsg. bei 20⁰:

Temp.	20 ⁰ bis 0 ⁰	20 ⁰ bis 10 ⁰	20 ⁰	20 ⁰ bis 30 ⁰	20 ⁰ bis 40 ⁰	20 ⁰ bis 50 ⁰
ΔV	—31.0	—19.7	0	28.0	62.8	105.3

F. L. HAIGH (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1152). — Best. des Ausdehnungskoeff. von 1 bis 5 molaren Lsgg. bei 15⁰ bis 25⁰ s. bei C. BENDER (*Wied. Ann.* **31** [1887] 876). — Über die Änderung des spezif. Vol. von NH₄Cl-Lsgg. mit der Temp. vgl. ferner I. FREUND (*Z. phys. Ch.* **66** [1909] 585, 591).

**Compressi-
bility**

Kompressibilität. Kompressibilitätskoeff. β bei 0⁰ und 15⁰ zwischen 1 und 10 Atm. Druck:

Gew.-% NH ₄ Cl	0	2.29	11.62	17.58	21.58
$\beta \times 10^6$ bei 0 ⁰	50.3	50.9	43.4	41.6	39.0
$\beta \times 10^6$ bei 15 ⁰	46.4	45.9	41.5	41.1	36.5

M. SCHUMANN (*Wied. Ann.* **31** [1887] 37). — Zahlenwerte auch bei W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 186), F. BRAUN (*Z. phys. Ch.* **1** [1887] 264; *Wied. Ann.* **30** [1887] 266, **31** [1887] 331).

**Surface
Tension**

Oberflächenspannung γ , bestimmt nach der Meth. des maximalen Blasendrucks, in mg/mm bei der Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$ und den Temp. t :

C _{val}	0.584	1.621	2.432	3.140	3.925	4.864
t	16.0°	15.9°	15.9°	16.3°	16.8°	16.3°
γ	7.884	8.045	8.165	8.267	8.387	8.537

C. FORCH (*Ann. Phys.* [4] **17** [1905] 753). — γ in dyn/cm bei 18°, bestimmt nach der Meth. der schwingenden Strahlen:

Gew.-% NH ₄ Cl	6.93	11.04
γ	73.66	74.87

H. STOCKER (*Z. phys. Ch.* **94** [1920] 166). — γ in dyn/cm bei 11.5°, bestimmt mit Hilfe des Stalagmometers:

C _{val}	0.50	1.00	2.29	3.73	4.84
γ	74.71	75.47	77.35	79.39	81.48

F. DE BLOCK (*Bl. Acad. Belg.* [5] **11** [1925] 336). — γ in dyn/cm bei 25°, bestimmt mit Hilfe des Stalagmometers:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O	2.0	4.0	6.0	7.411
γ	74.48	76.78	78.71	80.06

S. PALITZSCH (*Z. phys. Ch.* A **138** [1928] 389). — Die Oberflächenspannung einer Lsg. von 1 Äquival NH₄Cl/1000 g H₂O, bestimmt nach der Meth. des Tropfgew., beträgt 76.93 dyn/cm bei 0° und 72.41 dyn/cm bei 30°; die Temperaturabhängigkeit von γ wird durch die Formel $\gamma_t = 76.94 - 0.1507 t$ wiedergegeben, J. L. R. MORGAN, G. A. BOLE (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1755). — γ in dyn/cm bei 10° und 30°, bestimmt nach der Meth. der Steighöhe in Capillaren:

Gew.-% NH ₄ Cl	0	9.11	18.47	24.71
γ _{10°}	74.12	76.32	79.02	81.13
γ _{30°}	71.12	73.27	76.28	78.12

W. GRABOWSKY (*Dissert. Königsberg* 1904, S. 25), umgerechnet in L. B. V, S. 241. — Messungen an n- und 3 n-NH₄Cl-Lsgg. zwischen 20° und 50° s. bei M. PADOA, G. TABELLINI (*Atti Linc.* [5] **23** I [1914] 92).

Angaben über die spezifische Kohäsion (Capillaritätskonstante) s. bei H. SENTIS (*Ann. Univ. Grenoble* **9** [1897] 53), W. GRABOWSKY (l. c.).

Innere Reibung. Ältere Literatur: POISEUILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **21** [1847] 84), A. SPRUNG (*Arch. phys. nat.* [2] **53** [1875] 114; *Pogg. Ann.* **159** [1876] 9), P. DE HEEN (*Bl. Acad. Belg.* [2] **45** [1878] 807), H. BRÜCKNER (*Wied. Ann.* **42** [1891] 294).

Relative Viscosität $\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 25° in Abhängigkeit von der Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
$\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.00020	1.00031	1.00045	1.00051	1.00054	1.00036	0.99965

G. JONES, S. K. TALLEY (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 636). — Messungen bei 20°:

C _{val}	0.1	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4
$\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.000	0.9906	0.9850	0.9798	0.9736	0.9763	0.9790	0.9854

L. W. ÖHOLM (*Finska Kemistsamfundets Medd.* **44** [1935] 37). — Messungen bei 25°:

C _{val}	1.268	2.536	3.803	5.071
$\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	0.998	1.002	1.014	1.037

W. HERZ (*Z. anorg. Ch.* **89** [1914] 394). — Messungen bei verschiedenen Temp., Konz. C = Äquival/1000 g Lsg., im Auszug:

C	0.25	0.25	0.25	0.50	0.50	0.50	1.00	1.00	1.00
Temp.	30.0°	54.4°	73.5°	30.0°	54.2°	73.3°	30.0°	54.5°	73.2°
$\eta_{\text{NH}_4\text{Cl}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$	1.009	1.017	1.038	1.008	1.020	1.041	1.007	1.029	1.048

G. R. PARANJPE, E. B. RAJDERKAR (*J. Univ. Bombay* **3** [1934] 39).

Reibungskoeffizient η bei verschiedenen Temp.:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O	1	2	3	4	5
η _{0°} · 10 ³	16.789	16.013	15.516	15.119	14.985
η _{10°} · 10 ³	12.554	12.258	12.029	12.022	12.093
η _{30°} · 10 ³	8.067	8.094	8.116	8.274	8.399
η _{75°} · 10 ³	3.988	4.149	4.280	4.455	4.542

G. TAMMANN, H. RABE (*Z. anorg. Ch.* **168** [1928] 76). Berechnung des Reibungskoeff. für Konz. von 0.25 bis 1.00 Äquival/1000 g Lsg. bei 30.0° bis 73.5° s. bei G. R. PARANJPE, E. B. RAJDERKAR

Viscosity

(l. c.). — Weitere Messungen der inneren Reibung: A. KANITZ (*Z. phys. Ch.* **22** [1897] 340), F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 724), K. SCHNEIDER (*Dissert. Rostock* 1910, S. 16), W. HERZ (*Z. anorg. Ch.* **99** [1917] 135), L. J. SIMON (*C. r.* **176** [1923] 439). — Über den Einfluß des Drucks auf die innere Reibung s. G. TAMMANN, A. ROHMANN (*Z. anorg. Ch.* **183** [1929] 17).

Diffusion.
Osmosis

Diffusion. Osmose. Diffusionskoeff. Δ bei der Diffusion gegen reines Wasser in cm² Tag:

g NH ₄ Cl/cm ³	0.23827	0.12344	0.26288
Temp.	8.4°	20.5°	20.5°
Δ	1.120	1.3365	1.456

J. SCHUHMEISTER (*Ber. Wien. Akad.* **79** II [1879] 612). — Δ bei 20°, Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.1	0.25	0.5	1	2	4
Δ	1.440	1.390	1.368	1.378	1.418	1.477

L. W. ÖHOLM (*Finska Kemistsamfundets Medd.* **44** [1935] 51). — Einzelangaben s. bei J. H. LONG (*Wied. Ann.* **9** [1880] 624), J. D. R. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 400), J. C. GRAHAM (*Z. phys. Ch.* **50** [1905] 270, **59** [1907] 691). — Berechneter Wert bei W. NERNST (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 628).

Messungen der Diffusion gegen eine Agar-Agar-Gallerte, F. VOIGTLÄNDER (*Z. phys. Ch.* **3** [1889] 333), W. STILES (*Pr. Roy. Soc. A* **103** [1923] 268), C. E. T. MANN (*Pr. Roy. Soc. A* **105** [1924] 278).

Über die Dialysegeschwindigkeit von NH₄Cl s. Y. TERADA (*Z. phys. Ch.* **109** [1924] 205, 208). — Nach P. WALDEN (*Z. phys. Ch.* **10** [1892] 702, 710, 711) diffundiert NH₄Cl durch die Niederschlagsmembranen von Kupfer-, Kobalt- und Zinkeisen(II)-cyanid. — Über die Osmose von NH₄Cl bei Anwendung einer Porzellanzelle s. F. E. BARTELL (*J. Am. Soc.* **36** [1914] 648).

LUDWIG-SORET-Phänomen (Thermische Diffusion). Eine 0.1 n-Lsg. zeigt im Temperaturintervall von 20° bis 30° kein LUDWIG-SORET-Phänomen, J. CHIPMAN (*J. Am. Soc.* **48** [1926] 2585, 2588). Dasselbe gilt auch für 1, 3 und 4 n-Lsgg., festgestellt nach der opt. Meth., S. C. TANNER (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 94). Vgl. ferner E. D. EASTMAN (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 287).

Adsorption

Adsorption. Blutkohle (Tierkohle) adsorbiert aus einer wss. NH₄Cl-Lsg. sowohl das Kation als auch das Anion in äquivalenter Menge. Die Adsorption ist gering. NH₄⁺ wird in gleichem Maße aufgenommen wie K⁺ und Na⁺, Cl⁻ wird schwächer adsorbiert als Br⁻ und J⁻. Es gilt die gewöhnl. Adsorptionsisotherme, P. RONA, L. MICHAELIS (*Bioch. Z.* **94** [1919] 244, 253, 256). — Die Messungen der H-Ionenkonz. zeigen, daß bei Verwendung von aschefreier aktivierter Zuckerkohle die Lsg. nach der Adsorption deutlich alkalisch reagiert, F. E. BARTELL, E. J. MILLER (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 1111). — Von sämtlichen Metallchloriden wird nach N. SCHILOW, L. LEPIN (*Z. phys. Ch.* **94** [1920] 42) NH₄Cl durch Holzkohle am schwächsten adsorbiert. — Eine Adsorptionsisotherme bei 17° für die Adsorption von NH₄Cl durch Holzkohle s. bei E. O. JEGGE (*Trans. Am. electrochem. Soc.* **53** [1928] 73). — Über negative Adsorption an Holzkohle s. A. PICKLES (*J. chem. Soc.* **119** [1921] 1278). — Über das Auftreten eines Maximums bei der Adsorption durch Holzkohle s. A. M. WILLIAMS (*Elektroch. Z.* **21** [1914/1915] 179).

Die Messung der Adsorption von NH₄Cl durch As₂S₃-Pulver aus sehr verd. wss. Lsg. ergibt die Gültigkeit der gewöhnl. Adsorptionsisotherme, H. FREUNDLICH (*Z. phys. Ch.* **73** [1910] 405). Dasselbe gilt auch für die Adsorption an Fasertonerde, N. ISHIZAKA (*Z. phys. Ch.* **83** [1913] 102). — NH₄Cl wird aus wss. Lsg. durch Kaolin nur in sehr geringem Maße adsorbiert, RAUTENBERG (*J. Landwirtschaft* **7** [1862] 421) zitiert nach J. M. VAN BEMMELEN (*Landwirtschaftl. Versuchsstat.* **23** [1879] 277). — Bei der Adsorption durch Kaolin wird nur das Kation aufgenommen, wobei sich das Gleichgewicht anscheinend sehr rasch einstellt, A. S. CUSHMAN (*U. S. Depart. Agricult. Bur. chem. Bl.* **92** [1905] 18) zitiert nach H. STREMMER (*Fortschr. Mineralog.* **2** [1912] 97). Über die Austauschadsorption an Ton s. auch A. DEMOLON, G. BARBIER (*C. r.* **185** [1927] 149). — Über Adsorption durch verschiedene Tonminerale s. B. AARNIO (*C. Min.* **1914** 74). — Messungen der Austauschadsorption an Erdboden s. bei P. N. PAWLOW (*Koll. Z.* **36** [1925] 78), K. C. SEN (*Z. anorg. Ch.* **171** [1928] 278).

Über die Adsorption von NH₄Cl durch kolloide Lsgg. von Fe(OH)₃, As₂S₃, Sb₂S₃ und Mastix im Zusammenhang mit ihrer Koagulation s. die Unterss. von N. SCHILOW (*Z. phys. Ch.* **100** [1922] 436, 439, 440). Näheres über die Koagulationswrkg. von NH₄Cl s. bei den einzelnen Solen.

Vapor
Pressure

Dampfdruck p in mm Hg der bei der Temp. t gesätt. Lsg. Über die zugehörigen Konz. s. „Löslichkeit“ S. 162. Die Werte der ersten Tabelle sind auf ganze Grade graphisch interpoliert:

t	19.0°	20.0°	21.0°	22.0°	23.0°	24.0°	25.0°	26.0°	27.0°	28.0°	29.0°	30.0°
p	12.95	13.90	14.83	15.78	16.79	17.80	18.84	19.91	21.03	22.20	23.42	24.66

G. EDGAR, W. O. SWAN (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 574).

t . . .	10 ⁰	15 ⁰	20 ⁰	25 ⁰	30 ⁰	40 ⁰	50 ⁰
p . . .	7.27	10.15	13.92	18.12	24.61	40.81	65.92

J. R. ADAMS, A. R. MERZ (*Ind. eng. Chem.* **21** [1929] 306). — p der gesätt. Lsg. in Atm.:

t . . .	160.0 ⁰	164.9 ⁰	171.2 ⁰	176.9 ⁰	182.5 ⁰	185.7 ⁰	189.1 ⁰	194.5 ⁰	198.9 ⁰	199.6 ⁰
p . . .	3.25	3.6	4.1	4.6	5.1	5.4	5.8	6.4	6.9	7.0

F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **24** [1915/1916] 275). — Der Dampfdruck einer bei 19.93⁰ gesätt. Lsg. ist nach J. N. BRÖNSTED, W. T. RICHARDS (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 3032) 13.65 mm Hg.

Dampfdruckerniedrigung des Wassers durch NH₄Cl, Δ in mm Hg, bei 100⁰ in Abhängigkeit von der Konz. C in g NH₄Cl/100 g H₂O:

C	6.48	9.97	16.77	20.83	28.15	37.79	43.98	51.66	62.25
Δ	28.6	43.3	72.4	92.4	124.4	158.3	184.6	207.2	245.0

G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35** Nr. 9 [1887] 27); auf Mol/1000 g H₂O umgerechnete Werte s. *Z. phys. Ch.* **2** [1888] 42.

Δ bei verschiedenen Temp. für verschiedene Konz. C in g NH₄Cl/100 g H₂O, im Auszug:

Temp.	30 ⁰	40 ⁰	50 ⁰	60 ⁰	65 ⁰	70 ⁰	75 ⁰	80 ⁰	85 ⁰	90 ⁰	95 ⁰
C = 25	4.5	7.7	13.2	21.3	26.7	33.3	41.2	50.6	61.8	75.0	90.3
C = 50	—	14.6	24.4	39.3	49.3	61.5	76.0	93.4	114	138	—

G. TAMMANN (*Wied. Ann.* **24** [1885] 544), umgerechnet und interpoliert in L. B. V, S. 1385.

Δ für die Sättigungskonz. bei der Temp. t:

t . . .	40 ⁰	50 ⁰	60 ⁰	70 ⁰	80 ⁰
Δ . . .	13.46	24.77	43.55	72.78	118.3

I. BENCOWITZ, H. T. HOTCHKISS JR. (*J. phys. Chem.* **30** [1926] 647); vgl. hier auch Δ-Werte für ungesätt. Lsgg. sowie Angaben über Beziehungen zwischen der Dampfdruckerniedrigung und dem Sättigungsgrad der Lsg.

Siedepunkt. Ältere Angabe über den Sdp. der gesätt. Lsg.: T. GRIFFITHS (*Pogg. Ann.* **2** *Boiling Point* [1824] 227).

Siedetemp. t_s in Abhängigkeit von der Konz. der Lsg. C in g NH₄Cl/100 g H₂O, im Auszug:

C	6.5	12.8	19.0	24.7	34.6	45.0	56.2	67.8	81.3	87.1
t _s	101 ⁰	102 ⁰	103 ⁰	104 ⁰	106 ⁰	108 ⁰	110 ⁰	112 ⁰	114 ⁰	114.8 ⁰

114.8⁰ ist der Sdp. der gesätt. Lsg., G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* **26** [1887] 439). — Sdp. der gesätt. Lsg. 115.7⁰, G. J. MULDER (*Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, Rotterdam* 1864, *Tl.* 3, S. 57); 116⁰ bei 748 mm Hg, S. ARONOWA, S. LUNSKAJA (*Žurnal chim. Promyšlennosti* [russ.] **8** Nr. 18 [1931] 23).

Molekulare Siedepunktserhöhung Δ_{mol} bei der Konz. C_{mol} = Mol/l, im Auszug:

C _{mol}	0.141	0.412	0.825	2.345	3.338	4.365	6.420
Δ _{mol}	0.91	0.88	0.92	0.93	1.00	1.118	1.316

S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 204, 220), umgerechnet in L. B. V, S. 1465.

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O	0.3818	0.8255	1.4590	1.8970
Δ _{mol}	0.91	0.92	0.917	0.922

K. JABŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2960), umgerechnet in L. B. V, *Erg.-Bd.* 1, S. 799.

Gefrierpunktserniedrigung Δ. Ältere Messungen: F. RÜDORFF (*Pogg. Ann.* **114** [1861] 71),

L. C. DE COPPET (*Ann. Chim. Phys.* [4] **26** [1872] 110), F. M. RAOULT (*C. r.* **87** [1878] 169). — Über Gefrierpunkte von konz. Lsgg. s. „Löslichkeitsgleichgewichte unter 0⁰“ S. 163.

Auf Grund krit. Prüfung der älteren Bestst. von H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **11** [1893] 114) und E. H. LOOMIS (*Wied. Ann.* **57** [1896] 502, **60** [1897] 527) werden von A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 1020) folgende „beste Werte“ für Δ_{mol}, die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, angegeben:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O	0.005	0.006	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.3
Δ _{mol}	3.617	3.608	3.582	3.544	3.489	3.442	3.392	3.362

Freezing Point Depression

Δ_{mol} für höhere Konz.:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O . . .	0.0410	0.2619	0.5417	0.7974	1.0523
Δ_{mol}	3.39	3.39	3.41	3.33	3.34

W. BILTZ (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 198). — Messungen von Δ für folgende Konz.: 9.28 bis 24.50 g/100 g H₂O, W. H. RODEBUSH (*J. Am. Soc.* **40** [1918] 1209), 0.1 bis 0.5 n, O. KLEIN, O. SVANBERG (*Medd. Nobelinst.* **4** Nr. 1 [1920/1922] 3).

Specific Heat

Spezifische Wärme c in cal bei 18° in Abhängigkeit von der Verd. V in Mol H₂O/Mol NH₄Cl:

V	200	100	50	25	10	7.5
c	0.982	0.966	0.937	0.881	0.778	0.760

J. THOMSEN (*Pogg. Ann.* **142** [1871] 370). — Spezif. Wärme einer Lsg. von der Konz. 2.000 Mol/1000 g H₂O bei verschiedenen Temp.:

Temp.	20°	25°	30°	35°	40°
c	0.8904	0.8915	0.8925	0.8936	0.8946

F. URBAN (*J. phys. Chem.* **36** [1932] 1114). — Messungen bei 18° und Konz. von 0.465 bis 3.95 Äquival/l H₂O s. bei H. FAASCH (*Dissert. Rostock* 1911), zitiert nach L. B. V, S. 1262.

Optical

Optische Eigenschaften.

Properties

Lichtbrechung. Brechungszahl n für Na-Licht bei 17.5°, Konz. in g NH₄Cl auf 100 cm³ Lsg.,

Optical

Tabelle im Auszug:

Refraction

Konz.	0.2	0.99	2.97	5.00	7.04	9.11
n	1.33358	1.33513	1.33896	1.34275	1.34650	1.35021
Konz.	11.17	13.22	15.28	17.34	18.56	
n	1.35388	1.35750	1.36109	1.36464	1.36675	

B. WAGNER (*Tabellen zum Eintauchrefraktometer, 2. Aufl., Sondershausen* 1928, S. 111). — Brechungszahlen für Na-Licht bei 17.5° für Lsgg. mit 0 bis 26.0 Gew.-% NH₄Cl, C. W. SWEITZER (*J. phys. Chem.* **31** [1927] 1171). — Brechungszahl für n-NH₄Cl-Lsg. (Na-Licht, 20°), F. L. HAIGH (*J. Am. Soc.* **34** [1912] 1154). — Brechungszahlen für Na-Licht (19°) für Lsgg. von 5 bis 24.25 Gew.-% NH₄Cl, C. CHÉNEVEAU (*Ann. Chim. Phys.* [8] **12** [1907] 218). — Brechungszahl für Lsgg. von 0.2 bis 3.0 Äquival/l, H. C. JONES, F. H. GETMAN, H. P. BASSETT (*Carnegie Inst.* **60** [1907] 51), H. C. JONES, F. H. GETMAN (*Z. phys. Ch.* **46** [1903] 263). — Brechungszahl und Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) für Na-Licht (D-Linie 5890 Å) und die C-Linie (H_{α} 6563 Å) bei 20°, Konz. in Gew.-% NH₄Cl:

Gew.-%	5.26	8.117	10.70	11.14	14.35	19.13
n_D	1.34304	1.34839	1.35328	1.35415	1.36023	1.36926
n_C	1.34080	1.34620	1.35120	1.35200	1.35808	—
$R_{\text{mol}}(D)$	—	—	13.33	—	13.32	13.28
$R_{\text{mol}}(C)$	—	—	13.32	—	13.25	—

G. SPACU, E. POPPER (*Bl. Soc. Stiinfe Cluj* **7** [1934] 453). — Messungen in demselben Konzentrationsbereich führt M. VETHAKE (*Dissert. München* 1924) aus. — Brechungszahl für die He-Linie 5876 Å, Dispersion ($n_{\beta}-n_{\alpha}$) für H_{α} und H_{β} , Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) für die He-Linie, Konz. C in Äquival/1000 g H₂O:

Bei 25°:

C	0	1.8774	3.6504	4.6914	6.7500
n	1.33270	1.35015	1.36379	1.37082	1.38308
$10^5 (n_{\beta}-n_{\alpha})$	593	—	—	—	787
R_{mol}	(13.37 ₅)	13.358	13.351	13.339	13.324

Bei 45°:

C	0	1.8916	2.5178	4.1464	6.7529
n	1.33000	1.34752	1.35258	1.36440	1.38021
$10^5 (n_{\beta}-n_{\alpha})$	584	—	—	—	763
R_{mol}	(13.430)	13.407	13.404	13.389	13.364

Z. SHIBATA, P. HÖLEMANN (*Z. phys. Ch. B* **13** [1931] 351); vgl. hier auch Messungen bei 35°. — Brechungszahl und R_{mol} für die He-Linie 5876 Å bzw. für die D-Linie (5890 Å), für die sich die gleichen Werte ergeben, Temp. 25°, Konz. C in Äquival/1000 g H₂O:

C	1.1619	2.2680	4.5897	6.484
n	1.34386	1.35325	1.37001	1.38143
R _{mol}	13.37	13.352	13.334	13.317

R_{mol} für unendliche Verd. 13.37₅, W. GEFFCKEN (*Z. phys. Ch.* B 5 [1929] 109), 13.37, K. FAJANS (*Z. Elektroch.* 34 [1928] 515). — Brechungszahl und R_{mol} für Na-Licht, A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 41 [1913] 519). — Differenz (n—n_{H₂O}) der Brechungszahlen von Lsg. und Lösungsm. und Molrefraktion R_{mol} bei 18° für die D-Linie; Konz. C_{val} = Äquival NH₄Cl/l:

C _{val}	0	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
10 ⁶ (n—n _{H₂O})	—	523	1025	1994	3858	4758
R _{mol}	13.26	13.37	13.37	13.35	13.29	13.28

Molrefraktion für unendlich lange Wellen und extreme Verd. R_{mol} = 12.91 (sogenannte Nullrefraktion), A. HEYDWEILLER (*Phys. Z.* 26 [1925] 531, 538, 546). — Brechungszahldifferenz n_{Lsg.}—n_{H₂O} und R_{mol} für Na-Licht in Abhängigkeit von der Konz. (0.016 bis 1 Mol NH₄Cl/l Lsg.) und Dispersion für H_α und H_β, D. DIJKEN (*Z. phys. Ch.* 24 [1897] 95). — Molrefraktion für Na-Licht (20°) für Lsgg. von 6.52 Gew.-%, M. LE BLANC, P. ROHLAND (*Z. phys. Ch.* 19 [1896] 272).

Die Temp. der maximalen Lichtbrechung liegt in 0.25 n-Lsg. zwischen —3.0° und —3.7°, in 0.5 n-Lsg. zwischen —4.9° und —5.9°, N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* 35 [1931] 3014).

Diffuse Beugung. Messung des Depolarisationsgrades des molekular gestreuten Lichtes in Abhängigkeit von der Konz. s. C. W. SWEITZER (*Pr. Trans. Soc. Can.* [3] 18 III [1924] 125, 19 III [1925] 31, 20 III [1926] 347; *J. phys. Chem.* 31 [1927] 1171), vgl. auch W. SPRING (*Rec. Trav. chim.* 29 [1910] 167). — Vergleich der hauptsächlich von den Verunreinigungen herrührenden Lichtbeugung in einer 2 n-NH₄Cl-Lsg. mit der Lichtbeugung in einer kolloiden SiO₂-Lsg. s. bei W. KANGRO (*Z. phys. Ch.* 87 [1914] 287).

*Diffuse
Diffraction*

Absorption von Strahlung. Zwischen 710 und 1445 mμ ist die Lichtdurchlässigkeit einer 4 n-NH₄Cl-Lsg. praktisch identisch mit der Absorption von Wasser, J. S. GUY, E. J. SCHAEFFER, H. C. JONES (*Phys. Z.* 14 [1913] 281). — Im Röntgengebiet, A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bl. Soc. chim.* [3] 21 [1899] 396).

*Absorption of
Radiation*

Magnetische Drehung der Polarisationsebene. VERDETSche Konstante ω in min/cm-Ørsted und molekulare magnet. Drehung [M]_ω, bezogen auf [M]_ω für H₂O für Lsgg. mit verschiedenem Gewichtsprozentgehalt, Wellenlänge λ in mμ:

*Magnetic
Rotation of
Polarization
Plane*

Bei 0°:	λ	436	546	578
	12.54 Gew.-%	5.84	5.79	5.63
	19.54 Gew.-%	6.37	6.31	6.12

E. BUCH ANDERSEN, R. W. ASMUSSEN (*Medd. Danske Selsk.* 8 Nr. 9 [1927/1929] 15; *J. phys. Chem.* 36 [1932] 2823).

Bei 28°:								
10.15 Gew.-%	{ λ	480	490	510	530	550	570	590
	{ ω	0.02340	0.02234	0.02046	0.01882	0.01714	0.01584	0.01481
13.34 Gew.-%	{ λ	345	350	370	390	410	430	450
	{ ω	0.05324	0.05126	0.04416	0.03893	0.03466	0.03095	0.02782

A. OKAZAKI (*Mem. Ryojun Coll. Engg.* 6 [1933] 206).

λ = 344.1 mμ, bei 28°:

Gew.-%	3.06	5.31	6.38	9.52	13.34	18.66	22.57
ω	0.04622	0.04756	0.04817	0.05099	0.05370	0.05733	0.06019

A. OKAZAKI (l. c. S. 188).

Ältere Literatur: E. VERDET (*Ann. Chim. Phys.* [3] 52 [1858] 139), W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* 55 [1889] 712).

Spektrum. Das Ultrarotspektrum einer gesätt. NH₄Cl-Lsg. weist in Reflexion nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* 35 [1926] 183) neben den H₂O-Banden eine dem NH₄-Ion zugeordnete Bande bei 7.01 μ auf, die gegenüber der des festen Salzes etwas nach kurzen Wellen verschoben

Spektrum

erscheint, sowie eine zweite Bande bei etwa 3.08 μ . — Beziehung zwischen den ultraroten Banden und der Dissoziationskonstante, F. VLÈS (*C. r.* **200** [1935] 547). — Eine 28%ige NH₄Cl-Lsg. zeigt nicht die für NH₃, NH₂⁻ oder NH-Gruppen charakterist. Bande bei 1.04 μ . Wie durch Vergleich der Spektren mehrerer Ammoniumsalze mit denen von Kobalt- und Kupferamminen festgestellt wird, steht das Verschwinden dieser Bande mit der Betätigung der 4. Valenz des N in Beziehung, P. JOB, M. FREYMANN, R. FREYMANN (*C. r.* **200** [1935] 1043).

Ramanspektrum. Frequenzverschiebungen $\Delta\nu$ in cm⁻¹:

1115 1300 1453 1668 A. DA SILVEIRA (*C. r.* **195** [1932] 521).

3160 3218 I. R. RAO, C. S. RAO (*Z. Phys.* **88** [1934] 130).

V. RICCA (*Atti Linc.* [6] **14** [1931] 199) beobachtet keine Ramanlinien, die dem NH₄-Ion zuzuschreiben wären.

Elektrochemisches Verhalten.

Phasengrenzpotentiale. Im folgenden bedeutet N. E. Normalelektrode.

Wasser | n-Butylalkohol. In der Kette

N. E. | konz. KCl in H₂O | NH₄Cl in H₂O | NH₄Cl in n-Butylalkohol | KCl in n-Butylalkohol | KCl in H₂O | N. E.

beträgt das Potential der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze — 0.312 n-NH₄Cl wss. Phase | 0.010 n-NH₄Cl nichtwss. Phase + E_{25°} = 0.0172 V Mit gutleitendem Zwischenelektrolyten in n-Butylalkohol zwischen den nichtwss. Phasen von NH₄Cl und von KCl ist E_{25°} = 0.0126 V, E. ALLEMANN (*Z. Elektroch.* **34** [1928] 378). — Ähnlich findet P. FARKAS (*Z. Elektroch.* **38** [1932] 660) an der Phasengrenze

— 0.45 n-NH₄Cl wss. Phase | NH₄Cl nichtwss. Phase + E = 0.015 V

Wasser | Amylalkohol. In der Kette

N. E. | gesätt. KCl in H₂O | NH₄Cl in H₂O | NH₄Cl in Amylalkohol | gesätt. HCl in Amylalkohol | KCl in Amylalkohol | n-KCl in H₂O | N. E.

beträgt das Potential der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze — 0.1 n-NH₄Cl wss. Phase | NH₄Cl nichtwss. Phase + E = 0.019 V

S. WOSNESSENSKY, K. ASTACHOW (*Z. phys. Ch.* **128** [1927] 366). — Potential an der Phasengrenze

— 0.36 n-NH₄Cl wss. Phase | NH₄Cl nichtwss. Phase + E_{18°} = 0.0205 V

Ohne Zwischenelektrolyt zwischen den nichtwss. Phasen von NH₄Cl und KCl ist E_{18°} = 0.0217 V, E. ALLEMANN (l. c. S. 376). — Potential an der Phasengrenze

— 0.4 n-NH₄Cl wss. Phase | NH₄Cl nichtwss. Phase + E = 0.018 V

P. FARKAS (l. c.).

Wasser | Phenol bzw. Guajacol, Benzylalkohol, Benzaldehyd, Cyclohexanol, o-Kresol, Furfurol. In der Kette

N. E. | n-KCl in H₂O | KCl halbgesätt. in H₂O | NH₄Cl in H₂O | NH₄Cl in nichtwss. Lsg. | KCl nichtwss. Lsg. | n-KCl in H₂O | N. E.

ergeben sich an der Phasengrenze

— NH₄Cl wss. Phase | NH₄Cl nichtwss. Phase +

der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen die im folgenden angegebenen Potentialwerte E₁ (ohne Diaphragma) und E₂ (mit Diaphragma); C_{val} = Äquival NH₄Cl/l Lsg. in der wss. Phase:

	Phenol	Guajacol	Benzyl- alkohol	Benz- aldehyd	Cyclo- hexanol	o-Kresol	Furfurol
C _{val}	0.6	0.6	0.05	0.4	0.35	0.05	0.6
E ₁	0.006	0.005*	0.0	0.0065	0.020	0.004	0.002 V
E ₂	0.006	0.005*	—	—	—	0.004	— V

Bei den mit * bezeichneten Werten findet Stromumkehr statt. Erörterung der Ergebnisse an Hand einer von DEBYE aufgestellten Gleichung, die eine Beziehung zwischen Phasengrenzpotentialen, Ionenradien und Dielektrizitätskonstanten angibt, P. FARKAS (*Z. Elektroch.* **38** [1932] 657).

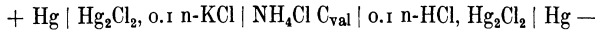
Cells

Ketten. V_{val} = 1/Äquival; C_{val} = Äquival/l.

— H₂(Pt) | NH₄Cl V_{val} | gesätt. NH₄NO₃ | n-KCl, Hg₂Cl₂ | Hg +

V _{val}	32	16	8	2
E _{25°}	0.6056	0.5998	0.5911	0.5732 V

Die Kette ist gemessen zur Ermittlung der Hydrolyse von NH₄Cl, H. G. DENHAM (*J. chem. Soc.* **93** [1908] 50).



C_{val} 0.001 0.005 0.01 0.05 0.1 0.5 1 3 5
 E_{25° 0.0862 0.0645 0.0566 0.0384 0.0310 0.0116 0.0084 0.0025 0.0007* V
 Bei dem mit * bezeichneten Wert findet Umkehr der Stromrichtung statt, J. B. CHLOUPEK, V. Z. DANEŠ, B. A. DANEŠOVA (*Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie* **5** [1933] 473, 527). — Über Flüssigkeitsketten mit NH₄Cl s. auch W. NERNST (*Z. phys. Ch.* **4** [1889] 143). — Über die Anwendung von NH₄Cl zur Eliminierung von Flüssigkeitspotentialen s. G. M. KLINE, M. R. MEACHAM, S. F. ACREE (*Bur. Stand. J. Research* **8** [1932] 106).

Elektrische Leitfähigkeit. Ältere Literatur: F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 148), E. BOUTY (*C. r.* **98** [1884] 140; *Ann. Chim. Phys.* [6] **3** [1884] 446), R. DENNHARDT (*Wied. Ann.* **67** [1899] 327).

Electric Conductivity

Spezifische Leitfähigkeit κ in rez. Ohm bei 18°. Konz. C_{val} = Äquival/l:

C_{val}	5.003	3.952	2.924	1.923	0.948
$\kappa \cdot 10^4$	4025	3365	2586	1776	918

Nach den Messungen von F. KOHLRAUSCH, O. GROTRIAN (*Pogg. Ann.* **154** [1875] 222, 227) umgerechnet von F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 146). — κ in rez. Ohm bei 0°:

$C_{\text{val}} \cdot 10^3$	100.5	50.41	24.70	12.86	7.94	3.872	0.602
$\kappa \cdot 10^6$	7120	3690	1856	985.5	615.6	304.4	48.16

J. LANGE (*Z. phys. Ch. A* **168** [1934] 168). — Quotient C_{molal}/κ , wo C_{molal} die Konz. in Mol NH₄Cl/1000 g H₂O bedeutet und κ in rez. Ohm bei 10° angegeben ist, im Auszug:

C_{molal}	1.3862	1.2149	0.83112	0.65609	0.47401	0.26465
C_{molal}/κ	12.972	12.819	12.413	12.193	11.919	11.471
C_{molal}	0.087620	0.044237	0.007223	0.001613	0.000577	
C_{molal}/κ	10.763	10.417	9.808	9.569	9.490	

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2697).

Äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 18°. Im Auszug:

C_{val}	5	4	3	2	1	0.5	0.3	0.1	0.05	0.01	0.005	0.001	0.0005	0.0001
Λ	81	85	88	92	97	101	104	111	115	122	124	127	128	129

Nach den Messungen von F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **26** [1885] 188), F. KOHLRAUSCH, O. GROTRIAN (*Pogg. Ann.* **154** [1875] 222, 227) umgerechnet und interpoliert von F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 168). — Λ in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp. Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	2	8	16	32	128	512	1024
Λ_{0°	62.76	66.17	68.02	70.2	73.08	74.39	74.84
$\Lambda_{14.5^\circ}$	89.86	96.11	99.26	102.4	107.6	109.8	110.5
Λ_{25°	109.2	118.6	123.2	127.6	133.4	136.8	137.8
Λ_{35°	129.9	142.8	148.2	153.7	161.4	165.4	167.2

H. C. JONES, A. P. WEST (*Am. chem. J.* **34** [1905] 370). — Die aus diesen Messungen für 18° berechneten Werte stimmen mit denen von F. KOHLRAUSCH (l. c.) gut überein, H. C. JONES, A. P. WEST (l. c. S. 371).

V_{val}	2	8	32	128	512	1024	2048
Λ_{50°	161.4	179.4	194.0	206.2	211.4	214.4	218.3
Λ_{65°	194.0	217.1	235.9	251.1	259.5	269.7	265.4
Λ_{80°	227.7	256.5	279.3	296.4	—	—	—

In SIEMENS-Einheiten, A. M. CLOVER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **43** [1910] 206).

Λ in rez. Ohm bei höheren Temp.:

C_{val}	18°	25°	100°	156°	218°	306°
0.030	118.1	—	—	—	—	828
0.0125	121.5	—	379	567	—	—
0.010	122.5	141.7	382	570	758	925
0.002	126.5	146.5	399	601	801	1031

A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 162; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 4), vgl. auch A. A. NOYES, Y. KATO (*Carnegie Inst.* **63** [1907] 169, 174), R. B. SOSMAN (*Carnegie Inst.* **63** [1907] 214), A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 337; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 507).

C _{val}	20°	40°	60°	90°
1	101.0	147	194	258
0.1	113.1	177	235	—
0.01	125.5	189	249	343

G. TAMMANN, A. ROHMANN (*Z. anorg. Ch.* **183** [1929] 23).

Λ in rez. Ohm bei 0°:

C _{val} · 10 ³	100.5	50.41	24.70	12.86	7.94	3.872	0.602
Λ	71.30	73.29	75.18	76.58	77.52	78.64	80.0

J. LANGE (*Z. phys. Ch.* A **168** [1934] 168). — Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei einer Temp. nahe dem Sdp. und bei Verd. von 0.2 bis 2000 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 212). — Weitere Messungen und Einzelbest.: H. C. JONES (*Carnegie Inst.* **170** [1912] 31), C. M. STINE (*Carnegie Inst.* **180** [1913] 53), D. A. MACINNES, I. A. COWPERTHWAITTE (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 401).

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit Λ_∞ in rez. Ohm bei verschiedenen Temp. Graphisch extrapoliert:

Temp.	18°	25°	100°	156°	218°	306°
Λ_∞	130.9	152.0	415	628	841	1176

A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 162; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 4). — Die von J. JOHNSTON (*J. Am. Soc.* **31** [1909] 1012) für 18°, 100° und 156° extrapolierten Werte stimmen mit den oben angegebenen überein.

Temperaturkoeffizient. Für konz. Lsgg. gilt im Temperaturintervall von 0° bis 40° die Formel $\kappa_t = \kappa_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$. Werte für κ_0 , α und β :

Gew.-% NH ₄ Cl	5	10	15	20
$\kappa_0 \cdot 10^4$	610	1216	1826	2403
$\alpha \cdot 10^4$	269	245	223	220
$\beta \cdot 10^6$	67	61	47	13

Aus den Angaben von F. KOHLRAUSCH, O. GROTRIAN (*Pogg. Ann.* **154** [1875] 224) umgerechnet von F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (*Das Leitvermögen der Elektrolyte*, 2. Aufl., Leipzig-Berlin 1916, S. 207). — Für verd. Lsgg. gilt die Formel $\kappa_t = \kappa_{18} [1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2]$ im Intervall von 0° bis 30°; darin ist $\alpha = 0.0219$, $\beta = 0.000068$, F. KOHLRAUSCH, L. HOLBORN (l. c. S. 209). — Temperaturkoeff. für Temp. zwischen 0° und 35°, H. C. JONES, A. P. WEST (*Am. chem. J.* **34** [1905] 372), zwischen 35° und 80°, A. M. CLOVER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **43** [1910] 206).

Über den Einfluß des Druckes auf die elektr. Leitfähigkeit s. G. TAMMANN, A. ROHMANN (*Z. anorg. Ch.* **183** [1929] 23).

Transference
Number

Überführungszahl. Bei 0° bzw. 18° ergeben sich für die Überführungszahl des NH₄⁺ auf Grund der Messungen von H. JAHN, H. SCHULZ, J. A. HERTZ (*Z. phys. Ch.* **58** [1907] 644) als beste Werte (C_{val} = Äquival/l):

	0°		18°	
C _{val}	0.01	0.02	0.01	0.02
Überführungszahl . .	0.489	0.489	0.492	0.492

A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1454). — Best. nach der Meth. der wandernden Grenzfläche; Temp. 18°:

C _{val}	0.02	0.1
Überführungszahl	0.492	0.489

DENISON, STEELE laut A. A. NOYES, K. G. FALK (l. c. S. 1455). — Berechnung der wahren Überführungszahl für unendliche Verd. zu 0.498 bei 18°, O. SCARPA (*N. Cim.* [6] **2** [1911] 148).

Bei 20° ergibt sich in 0.05 n-NH₄Cl-Lsg. die Überführungszahl von NH₄⁺ zu 0.493, W. BEIN (*Z. phys. Ch.* **27** [1898] 38, 50). — Berechnet aus den Ionenbeweglichkeiten zu 0.491, F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **66** [1898] 817).

Bei 25° ergeben sich, nach der Meth. der wandernden Grenzfläche bestimmt, folgende Werte:

C_{val}	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
Überführungszahl . . .	0.4907	0.4906	0.4905	0.4907	0.4911

An den Werten der Überführungszahl ist eine Lösungsmittel- und Volumenkorrektur angebracht, L. G. LONGSWORTH (*J. Am. Soc.* **57** [1935] 1187, 1191). — In 0.1 n-NH₄Cl-Lsg. ergibt sich 0.4900, D. A. MACINNES, I. A. COWPERTHWAIT (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 402).

Bei 30° ergeben sich für die Überführungszahl des NH₄⁺ auf Grund der Messungen von H. JAHN, H. SCHULZ, J. A. HERTZ (*Z. phys. Ch.* **58** [1907] 645) als beste Werte:

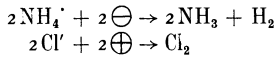
C_{val}	0.01	0.02
Überführungszahl	0.495	0.495

A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1454).

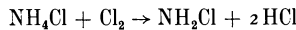
Ältere Angaben: Für 7°, 9.8°, 11.8° s. W. HITTORF (*Pogg. Ann.* **98** [1856] 32, 33), vgl. auch F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **50** [1893] 387); für 20° bis 25° s. C. CATFANEO (*Atti Linc.* [5] **5** II [1896] 211, 212).

Zersetzungsspannung. Die Zersetzungsspannung von n-NH₄Cl-Lsg. beträgt bei 20° (Platin- drahtelektroden) 1.70 V, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* **8** [1891] 311).

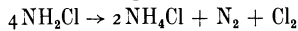
Elektrolyse. Verlauf der Elektrolyse. Die Elektrolyse von NH₄Cl-Lsg. führt primär zur Bildg. von NH₃, H₂ und Cl₂ nach:



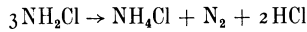
Zwischen Cl₂ und NH₄Cl treten sekundäre Rkk. ein:



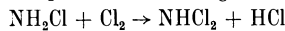
Es reagiert jedoch nicht das gesamte Cl₂ mit NH₄Cl, sondern ein Teil entweicht gasförmig. NH₂Cl ist unbeständig und zerfällt bei niedriger Temp. nach:



bei höherer Temp. nach:



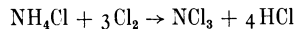
Bei niedriger Temp. wirkt Cl₂ auf NH₂Cl ein unter Bildg. von NHCl₂ nach:



NHCl₂ ist ebenfalls unbeständig und zersetzt sich bei gewöhnl. Temp. langsam nach:



Bei ganz bestimmten Versuchsbedingungen (s. unter „Platinelektroden“ S. 176) kann durch sekundäre Rk. NCl₃ entstehen nach



Die Elektrolyse von NH₄Cl-Lsgg. ist stets von einer geringen O₂-Entw. begleitet, da an der Anode OH-Ionen entladen werden, F. JIRSA (*Z. Elektroch.* **41** [1935] 322). — Je nach dem Elektrodenmaterial und den übrigen Versuchsbedingungen wechseln die Stromausbeuten der einzelnen Elektrolysenprodd.

Graphitelektroden (Retortenkohle und Achesongraphit). Stromspannungskurven von gesätt. und n-NH₄Cl-Lsgg. bei 18°, sowie gesätt. NH₄Cl-Lsg. bei 53° zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Kurven von NaCl-Lsgg. bei Stromdichten unter 0.55 Amp./dm² starke Polarisation, dagegen ist oberhalb dieser Stromdichte die Spannung in NH₄Cl-Lsgg. niedriger als in den NaCl-Lsgg., F. JIRSA (l. c. S. 323).

Bei der Elektrolyse von neutralen NH₄Cl-Lsgg. mit Diaphragma ergeben sich bei 20° bzw. 0° je nach der Konz. der NH₄Cl-Lsg. und der Stromdichte (Amp./dm²) folgende prozent. Stromausbeuten an Cl₂, NH₂Cl und HCl:

t	n-NH ₄ Cl				2 n-NH ₄ Cl				gesätt. NH ₄ Cl			
	Amp./dm ²	Cl ₂	NH ₂ Cl	HCl	Amp./dm ²	Cl ₂	NH ₂ Cl	HCl	Amp./dm ²	Cl ₂	NH ₂ Cl	HCl
20°	0.177	3.41	6.96	93.20	0.258	2.68	16.71	107.10	0.451	3.90	18.57	114.6
20°	0.355	3.41	13.88	100.90	0.322	2.68	17.15	101.31	0.516	4.68	22.61	113.9
20°	0.419	4.53	14.60	—	0.612	5.07	21.10	102.00	0.984	7.55	23.72	100.1
0°	0.114	11.25	19.29	—	0.185	9.50	19.00	—	0.342	8.01	49.60	—
0°	0.285	11.52	24.91	—	0.428	13.21	31.70	—	0.860	10.18	43.26	—

*Decomposition
Potential
Electrolysis*

Bei 0° erhöht sich die Ausbeute an NH_2Cl und Cl_2 . Durch den Anodenraum wird N_2 geleitet. Die Stromausbeute an O_2 beträgt etwa 5%. Die anfangs neutrale Lsg. wird im Verlauf der Elektrolyse durch entstehendes HCl sauer, F. JIRSA (l. c. S. 324, 326).

Wird eine mit HCl angesäuerte NH_4Cl -Lsg. elektrolysiert, so findet zunächst Zers. von HCl statt. Das hierbei entstehende Cl_2 reagiert mit NH_4Cl unter Bildg. von NH_2Cl und HCl . Die Ausbeute an NH_2Cl ist fast dieselbe wie in neutraler NH_4Cl -Lsg., dagegen wird sehr viel mehr Cl_2 gebildet (Temp. 20°):

Zus. der Lsg.	Amp./dm ²	Cl_2	NH_2Cl	Zus. der Lsg.	Amp./dm ²	Cl_2	NH_2Cl
n- NH_4Cl , 2.64 n-HCl	0.166	32.92	13.77	2 n- NH_4Cl , 5.3 n-HCl	0.833	64.95	17.57
	0.833	35.67	19.53		0.840	64.90	17.60

F. JIRSA (Z. *Elektroch.* **41** [1935] 325).

Bei der Elektrolyse einer mit NH_3 gesätt. NH_4Cl -Lsg. findet primär anod. Oxydation von NH_3 statt, und es entstehen N_2 und O_2 . NHCl_2 entsteht nicht, F. JIRSA (l. c. S. 330).

Ohne Diaphragma ergibt die Elektrolyse niedrige Ausbeuten an NH_2Cl , da dieses kathodisch reduziert wird, F. JIRSA (l. c. S. 327).

Magnetitelektroden. Die Ausbeuten an NH_2Cl sind bei 20° und verd. NH_4Cl -Lsgg. (1 und 2 Äquival/l) höher als an Graphitelektroden; die O_2 -Entw. ist merklich stärker, F. JIRSA (l. c. S. 328).

Platinelektroden. Die Ausbeuten an NH_2Cl und Cl_2 in neutralen NH_4Cl -Lsgg. sind höher als an Graphit- und Magnetitelektroden; der Zerfall des NH_2Cl verläuft an Pt am langsamsten. Die Bildg. von NCl_3 kann nur bei ganz bestimmten Versuchsbedingungen, nämlich niedriger Stromdichte, Temp. von 35° bis 40° , Anwendung konz. NH_4Cl -Lsg. und nicht gerührtem Elektrolyten, beobachtet werden, F. JIRSA (l. c. S. 328, 329). — Weitere Angaben über die Bildg. von NCl_3 bei der Elektrolyse von NH_4Cl -Lsgg. finden sich in „Chlor“ Syst.-Nr. 6 unter Bildg. und Darst. von Stickstofftrichlorid, S. 411, 412.

In ammoniakal. NH_4Cl -Lsgg. findet als primärer Vorgang anod. Oxydation von NH_3 statt, und es entstehen N_2 und O_2 ; die Ausbeute an NH_2Cl ist geringer als in neutralen NH_4Cl -Lsgg., F. JIRSA (l. c. S. 329).

Eisenelektroden. Über die Elektrolyse an Eisendrähten s. W. HISINGER, J. BERZELIUS (*Ann. Chim.* **51** [1804] 167; *Gilb. Ann.* **27** [1807] 271).

Silberelektroden. Über die Elektrolyse an Silberdrähten s. W. HISINGER, J. BERZELIUS (*Gilb. Ann.* **27** [1807] 277, 278).

Über Neutralitätsstörungen, die bei der Elektrolyse von neutralen NH_4Cl -Lsgg. bei Anwendung eines Diaphragmas aus Kollodium oder Pergament zu beiden Seiten des Diaphragmas auftreten, s. A. BETHE, TH. TOROPOFF (*Z. phys. Ch.* **88** [1914] 724, 727).

Die elektrolytische Wasserüberführung in n- NH_4Cl -Lsg., gemessen nach der Diaphragmenmeth. (Pergamentdiaphragma) beträgt bei 15° 0.70 ± 0.07 Mol/Faraday, H. REMY (*Z. phys. Ch.* **124** [1926] 399).

Chemical
Reactions
Nature of the
Solution

Chemisches Verhalten.

Konstitution der Lösung. Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_\infty$ bei verschiedenen Temp.,

Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val} . . .	2	8	16	32	128	512	1024
α_0° . . .	0.840	0.884	0.908	0.938	0.976	0.994	1.000
$\alpha_{14.5^\circ}$. .	0.813	0.870	0.898	0.927	0.974	0.994	1.000
α_{25° . . .	0.792	0.861	0.894	0.926	0.968	0.993	1.000
α_{35° . . .	0.777	0.854	0.886	0.919	0.965	0.989	1.000

H. C. JONES, A. P. WEST (*Am. chem. J.* **34** [1905] 373).

V_{val} . . .	2	8	32	128	512	1024	2048
α_{50° . . .	0.739	0.822	0.880	0.944	0.968	0.982	1.000
α_{65° . . .	0.731	0.818	0.889	0.946	0.978	1.016	1.000

A. M. CLOVER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **43** [1910] 206).

α bei höheren Temp., Konz. 0.01 Äquival/l:

Temp.	18°	100°	156°	218°	306°
α	0.937	0.922	0.912	0.901	0.79

A. A. NOYES (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 345; *J. Chim. phys.* **6** [1908] 514). — Berechnung des Dissoziationsgrades für eine Temp. nahe dem Sdp. bei Verd. von 0.2 bis 200 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 212). — Berechnung der wahren Dissoz. aus der elektr. Leitfähigkeit s. bei W. NERNST (*Ber. Berl. Akad.* **1928** 6).

Osmotischer Koeffizient $f_0 = \Delta_{mol}/n \cdot 1.858$, wo Δ_{mol} die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, n die Maximalzahl der bei unendlicher Verd. entstehenden Ionen ist (für binäre Salze ist n = 2) und der Faktor 1.858 die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung für Wasser darstellt. f_0 ist mit der LEWIS-RANDALLSchen Funktion j durch die Gleichung $f_0 = 1 - j$ verknüpft. f_0 in Abhängigkeit von der Konz. $C_{molal} = \text{Mol NH}_4\text{Cl}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$. Im Auszug:

C_{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1
f_0	0.8884	0.8881	0.8884	0.8903	0.8952	0.9073	0.9213
C_{molal}	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	
f_0	0.9348	0.9497	0.9589	0.9679	0.9797	0.9860	

Die j-Werte der NH₄-Halogenide sind im Bereich großer Verd., abweichend von dem Verh. anderer binärer Salze, größer als es das DEBYE-HÜCKELSCHE Grenzesetz verlangt, G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2701, 2703); vgl. auch G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 810), S. S. PRENTISS, G. SCATCHARD (*Chem. Rev.* **13** [1933] 139).

Faktor $i = n \cdot f_0 = 2f_0$, berechnet aus den „besten Werten“ für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, die bei krit. Sichtung der älteren Angaben erhalten wurden. Konz. $C_{molal} = \text{Mol NH}_4\text{Cl}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$:

C_{molal}	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.006	0.005
i	1.819	1.832	1.856	1.878	1.907	1.928	1.942	1.947

A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 1020, 1026). — Vgl. ferner auch die älteren Berechnungen von i aus Leitfähigkeitsdaten und Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bei S. ARRHENIUS (*Z. phys. Ch.* **1** [1887] 635), J. H. VAN'T HOFF, L. TH. REICHER (*Z. phys. Ch.* **3** [1889] 198), W. KISTIAKOWSKY (*Z. phys. Ch.* **6** [1890] 119).

Aktivitätskoeffizient f_α oder γ bei etwa 0°, berechnet aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und elektr. Leitfähigkeit. Konz. $C_{molal} = \text{Mol NH}_4\text{Cl}/1000 \text{ g H}_2\text{O}$. Im Auszug:

C_{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
f_α	0.567	0.572	0.587	0.606	0.636	0.689	0.742	0.790	0.845	0.880	0.911	0.944	0.961

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2702). — Berechnung aus älteren Messungen verschiedener Autoren s. in L. B. V, *Erg.-Bd.* **2**, S. 1125.

Dissoziationskonstante. Berechnung der Dissoziationskonstante nach eigener Formel aus Leitfähigkeitsdaten und aus kryoskop. Messungen unter Berücksichtigung der Ionenhydratation s. bei K. JABLŹCZYŃSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] **8** [1928] 24), K. JABLŹCZYŃSKI, C. SEIDENGART (*Roczniki Chemji* [poln.] **9** [1929] 419).

Hydratation. Berechnung der molekularen Hydratation (Mol H₂O je Mol Salz) aus der Beeinflussung der Löslichkeit von N₂O und C₂H₂ in Wasser durch NH₄Cl bei 25°. Die mit * versehenen Werte sind interpoliert:

Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O	1.1177	1.137	2.381	2.4703	5.1848	5.254
Hydratation (Vers. mit N ₂ O)	4.3	—	3.5*	3.4	2.3	—
Hydratation (Vers. mit C ₂ H ₂)	—	4.0	3.1	—	1.9*	1.9

W. MANCHOT, M. JAHRSTORFER, H. ZEPTEP (*Z. anorg. Ch.* **141** [1924] 69). — Molekulare Hydratation, berechnet aus der Beeinflussung der Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser durch NH₄Cl bei 25° und 50°. Die angegebenen Mengen NH₄Cl und H₂O sind so gewählt, daß die entstehende Lsg. bei Sättigung mit Äthylacetat jeweils 1 Mol davon enthält:

	25°					50°				
Mol NH ₄ Cl	0.525	1.568	4.28	8.41	14.95	0.632	1.973	5.65	11.42	18.61
Mol H ₂ O	76.54	89.14	112.4	139.7	174.5	92.14	112.2	148.4	189.8	216.9
Hydratation	19.8	14.7	10.8	8.7	7.2	17.6	15.8	11.9	9.4	7.8

Für unendliche Verd. berechnet sich die Hydratation zu etwa 21 Mol, S. GLASSTONE, A. POUND (*J. chem. Soc.* **127** [1925] 2663). — Analoge Berechnung der Hydratation aus Löslichkeitsbestzt. von Anilin in Wasser s. bei S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 638). — Aus der Messung der Gefrierpunktserniedrigung von NH₄Cl-Lsgg. in Ggw. von Resorcin ergibt sich die molekulare Hydratation von NH₄Cl zu 6.2 für eine molare Lsg. und zu 7.5 für eine 0.5 molare Lsg., F. BOURION, E. ROUYER (*C. r.* **197** [1933] 52). — Über die Hydratation von NH₄Cl vgl. ferner K. JARŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2960).

Hydrolyse. NH₄Cl-Lsgg. sind in sehr geringem Maße schon bei gewöhnl. Temp. hydrolytisch gespalten. Beim Kochen geht eine quantitativ bestimmbare NH₃-Menge in das Destillat über, die Lsg. zeigt saure Rk., R. FITTIG (*Lieb. Ann.* **128** [1863] 189), H. C. DEBBITS bei J. MYERS (*Ber.* **5** [1872] 820), A. R. LEEDS (*Chem. N.* **29** [1874] 256). — Best. der beim Sdp. überdestillierten oder durch einen Luftstrom ausgetriebenen NH₃-Menge und Berechnung des relativen Hydrolysengrades s. bei H. C. DEBBITS bei J. MYERS (l. c. S. 821), V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **87** [1905] 29), E. G. HILL (*J. chem. Soc.* **89** [1906] 1284, 1288). Auf diese Weise ermittelte Werte für den Grad der hydrolyt. Spaltung fallen alle zu hoch aus, da die Verschiebung des hydrolyt. Gleichgewichtes während des Kochens nicht berücksichtigt wird. — Besprechung der älteren Literatur s. bei W. SMITH (*J. Soc. chem. Ind.* **30** [1911] 253).

Hydrolysengrad α in Prozenten, berechnet aus der Menge des beim Sdp. (etwa 100°) überdestillierten NH₃ mit Hilfe eines graph. Interpolationsverf. Die Zahlen sind Maximalwerte. Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	4	2	0.8
α	0.0198	0.03	0.0479

A. NAUMANN, A. RÜCKER (*J. pr. Ch.* [2] **74** [1906] 266). — $\alpha = 0.044$ für C_{val} = 2 beim Sdp. der Lsg., C. BRÜCK (*Dissert. Gießen* 1903, S. 41).

Nach der Meth. der Zuckerinversion kann in NH₄Cl-Lsgg. bei 40° keine hydrolyt. Spaltung nachgewiesen werden, L. BRUNER (*Z. phys. Ch.* **32** [1900] 135). — α , bestimmt nach der Meth. der Zuckerinversion bei der Temp. t und der Verd. V_{val} = 1/Äquival:

t	85.5°	100°	100°	100°
V _{val}	8	2	8	32
α	0.0299	0.0260	0.0500	0.0786

C. KULLGREN (*Z. phys. Ch.* **85** [1913] 473).

α , berechnet aus elektromotor. Messungen (vgl. S. 172) und molekulare H-Ionenkonz. [H⁺] bei 25°:

V _{val}	2	8	16	32
[H ⁺] × 10 ⁶	1.233	0.604	0.427	0.340
α	0.00246	0.00479	0.0068	0.0108

Durch Extrapolation ergibt sich $\alpha = 0.018$ für V_{val} = 100, H. G. DENHAM (*J. chem. Soc.* **93** [1908] 50). — α , berechnet aus Messungen der elektr. Leitfähigkeit in wäbrig-ammoniakal. Lsg. bei der Verd. V_{val} = 100:

Temp.	18°	218°	306°
α	0.02	1.6	3.4 bis 4.1

A. A. NOYES, Y. KATO, R. B. SOSMAN (*J. Am. Soc.* **32** [1910] 161, 176; *Z. phys. Ch.* **73** [1910] 3, 21).

Berechnung der Hydrolysenkonstante s. bei A. NAUMANN, A. RÜCKER (l. c. S. 272), H. G. DENHAM (l. c.), C. KULLGREN (l. c. S. 477).

H-Ionenkonz. einer 0.1 n-NH₄Cl-Lsg. bei gewöhnl. Temp.: 1.6 × 10⁻⁵ Mol/l, S. J. KIEHL, T. M. HILL (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 1334).

*Nonaqueous
Solution of
Ammonium
Chloride
Inorganic
Solvents
Ammonia.
Liquid
Ammonia*

Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumchlorid.

Anorganische Lösungsmittel.

Ammoniak. Flüssiges Ammoniak. Bildet mit NH₄Cl Ammoniumamminchloride, s. S. 187.

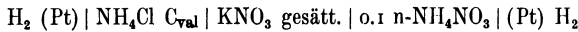
Löslichkeit. S. hierzu „Das System NH₄Cl-NH₃“ S. 186.

Lösungswärme beim Auflösen von NH₄Cl in fl. NH₃: 6.4 kcal/Mol, C. A. KRAUS, J. A. RIDDERHOF (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 82).

Dichte der bei -33.0° gesätt. Lsg.: 0.7492, W. C. JOHNSON, O. F. KRUMBOLTZ (*Z. phys. Ch.* **A 167** [1933] 256).

Dampfdruck. S. „Das System NH₄Cl-NH₃“ S. 187.

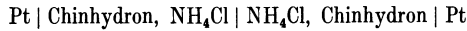
Ketten. In fl. NH₃ als Lösungsm. bei -50.0° ± 0.3° ergeben sich für die E. K. der Kette



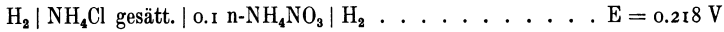
folgende Werte, C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.00810	0.0200	0.0205	0.0496	0.100	0.5
E	0.0377	0.0272	0.0267	0.0166	0.0080	0.0092* V

Bei dem mit * bezeichneten Wert findet Umkehr der Stromrichtung statt. Die Kette ist gemessen zur Best. des Aktivitätskoeff. von NH₄⁺ in einer Lsg. von NH₄Cl in fl. NH₃, V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 1 [1935] 723). — Über E. K.-Werte der Kette



für verschiedene NH₄Cl-Konz. bei -50.0° s. E. ZINTL, S. NEUMAYR (*Ber.* 63 [1930] 239). — Die elektromotor. Kraft von NH₄Cl-Konzentrationsketten in fl. NH₃ läßt sich mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen Formeln wiedergeben, wenn man für NH₄⁺ und Cl⁻ einen mittleren Ionendurchmesser von 2.50 Å und für fl. NH₃ eine Dielektrizitätskonstante von 42.4 zugrunde legt, E. ZINTL, S. NEUMAYR (l. c. S. 241). — E. K. der Kette (-70°)



K. FREDENHAGEN (*Z. phys. Ch.* 134 [1928] 41; *Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 19).

Elektrische Leitfähigkeit. Spezif. Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. bei -65°: 3.3 × 10⁻³ rez. Ohm, K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 11). — Äquivalente Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei -33°, Verd. V_{val} = 1/Äquival, im Auszug:

V _{val} . . .	298.9	619.8	923.4	1877.0	4059.0	7023.0	12290.0	25650.0	52120.0	77660.0
A	159.0	191.2	208.7	238.9	264.7	280.5	292.0	301.1	303.9	304.4

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* 23 [1900] 290).

V _{val}	9.84	19.80	39.14	77.36	152.9	302.3	597.3
A	68.75	79.05	93.13	112.0	131.7	163.3	194.3

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*J. Am. Soc.* 27 [1905] 199). — Weitere Messung: H. P. CADY (*J. phys. Chem.* 1 [1896/1897] 712). — Mit steigender Temp. durchläuft die Kurve der äquivalenten Leitfähigkeit ein Maximum, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* 24 [1900] 87). — Grenzleitfähigkeit für unendliche Verd. bei -50° A_∞ = 335 rez. Ohm, V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 1 [1935] 723).

Leitfähigkeitskoeffizient f_A, berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen von E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (s. oben), Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005
f _A	0.206	0.237	0.297	0.358	0.436

V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (l. c.).

Osmotischer Koeffizient. Berechnung aus Dampfdruckmessungen s. bei A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* 2 [1935] 337; *C.* 1936 I 293).

Aktivitätskoeffizient f_a, berechnet aus elektromotor. Messungen bei -50° (vgl. oben unter „Ketten“), Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	0.5	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005
f _a	0.070	0.106	0.143	0.188	0.266	0.341	0.423

Die Werte von f_a weichen von den nach der Theorie von DEBYE-HÜCKEL berechneten merklich ab, V. A. PLESKOW, A. M. MONOSSOHN (l. c.).

Konstitution. NH₄Cl ist in fl. NH₃ assoziiert (bimolekular), H. H. STRAIN, J. H. C. SMITH (*J. Am. Soc.* 52 [1930] 5292), A. I. SCHATTENSTEIN, A. M. MONOSSOHN (*Z. phys. Ch. A* 165 [1933] 151).

Chemische Reaktionen. Durch Zusatz von NH₄Cl zu den Lsgg. verschiedener Metallnitrate in fl. NH₃ werden diese Salze meist sofort als Chloride ausgefällt, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* 21 [1899] 5). — Die Lsg. von NH₄Cl in fl. NH₃ reagiert mit metall. Be unter H₂-Entw. und Bildg. von BeCl₂-Amminen, F. W. BERGSTRÖM (*J. Am. Soc.* 50 [1928] 657).

Wäßrige Lösung. Über Löslichkeit von NH₄Cl in wss. NH₃-Lsgg. s. „Das System NH₄Cl-NH₃-H₂O“ S. 188. — Über die Annahme der Amminbildg. in diesen Lsgg. s. unter Löslichkeit von NH₃ „Löslichkeitsbeeinflussung“ S. 54.

Aqueous Solution

Dichte der bei 0° gesätt. wss. Lsgg. mit verschiedenem NH_3 -Gehalt, R. ENGEL (*Bl. Soc. chim.* [3] 6 [1891] 17). — Elektr. Leitfähigkeit von wäbrig-ammoniakal. NH_4Cl -Lsgg., F. GOLDSCHMIDT (*Z. anorg. Ch.* 28 [1901] 132).

Chlorine **Chlor.** NH_4Cl ist in fl. Cl unlösl., K. H. BUTLER, D. McINTOSH (*Trans. Roy. Soc. Can.* [3] 21 III [1927] 22).

Hydrochloric Acid **Chlorwasserstoffsäure.** Dichte D und Koeff. der inneren Reibung η der gesätt. Lsgg. von NH_4Cl in wss. HCl bei 25°, im Auszug:

Mol $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{l}$. . .	0.87	0.75	1.058	1.563	2.498	3.017	4.000	4.732	5.285
Mol HCl/l	12.92	11.05	7.345	5.683	3.880	3.103	1.857	1.031	0.433
D_{25}^{25}	1.2015	1.1774	1.1293	1.1111	1.0958	1.0907	1.0848	1.0808	1.0787
$\eta \cdot 10^5$	2250	1936	1459	1317.5	1187.6	1138.6	1063.4	1008.7	975.3

J. W. INGHAM (*J. chem. Soc.* 1929 2059). — Dichte der bei 0° gesätt. wss. Lsgg. mit verschiedenem HCl-Gehalt, ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13 [1888] 380). — Über das scheinbare Molvol. von NH_4Cl in wss. HCl bei 25° s. A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* 36 [1932] 1026). — Weitere Löslichkeitsangaben und Messung der Gefrierpunktserniedrigung s. unter „Das System NH_4Cl -HCl- H_2O “ S. 189.

Hydrogen Sulfide **Schwefelwasserstoff.** Löslichkeit und elektr. Leitfähigkeit in fl. H_2S sind unmeßbar klein, G. N. QUAM, J. A. WILKINSON (*J. Am. Soc.* 47 [1925] 993).

Sulfur Dioxide **Schwefeldioxyd.** NH_4Cl ist in fl. SO_2 unlösl., F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* 35 [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* 84 [1914] 391).

Hydrogen Cyanide **Cyanwasserstoff.** NH_4Cl ist in geringem Maße in fl. HCN lösl. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit der Lsg., für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsm. nicht kor. (spezif. Leitfähigkeit von fl. HCN bei 0°: 1.4×10^{-5}), 191.3 rez. Ohm für eine fast gesätt. Lsg. von der Verd. 66.15/l-Äquival, L. KAHLBERG, H. SCHLUNDT (*J. phys. Chem.* 6 [1902] 454).

Selenyl Chloride **Selenoxychlorid.** Spezif. elektr. Leitfähigkeit κ und äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm von Lsgg. von NH_4Cl in reinem SeOCl_2 bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$, im Auszug:

V_{val}	1.984	3.968	7.936	15.87	31.74	63.48	126.96	253.9	507.8	4060
$\kappa \cdot 10^5$	477.1	327.5	192.7	112.2	62.96	34.90	18.31	9.44	4.84	0.603
Λ	9.47	13.00	15.28	17.80	19.97	22.12	23.25	23.93	24.60	24.50

A. P. JULIEN (*J. Am. Soc.* 47 [1925] 1805).

Antimony Trichloride **Antimontrichlorid.** Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 99.4°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival}/\text{l}$, im Auszug:

$C_{\text{val}} \cdot 10^3$	5.49	4.20	3.25	2.16	1.33	0.900	0.472	0.147	0.051
Λ	136	137	138	139	141	145	146	147	150

Z. KLEMENSIEWICZ, Z. BALÓWNA (*Roczniki Chemji* [poln.] 10 [1930] 485). — Messungen bei 98.5°:

$C_{\text{val}} \cdot 10^3$	395	343	290	244.8	199.3	154.3	119.2	84.1	44.5	24.8	12.8	7.03	3.10
Λ	89.2	91.3	94.3	96.8	100.3	103.7	107.6	111.6	119.1	124.3	129.7	143.3	146.7

Z. KLEMENSIEWICZ (*Z. phys. Ch.* 113 [1924] 29). — Grenzwert für unendliche Verd., graphisch ermittelt: 154 rez. Ohm, Z. KLEMENSIEWICZ (l. c. S. 31).

Die Überführungszahl von NH_4^+ in NH_4Cl bei 99° ergibt sich (nach der Meth. von HITTORF bestimmt) zu:

Äquival $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{l}$	0.25	0.34	0.46	0.54	0.66
Überführungszahl	0.124	0.118	0.112	0.097	0.090

Tabelle im Auszug, K. FRYCZ, S. TOLLOCZKO (*Festschrift zur 250jährigen Feier der Universität Lemberg* 1912; *C.* 1913 I 91, 92). Durch graph. Extrapolation dieser Werte auf unendliche Verd. ergibt sich 0.140, Z. KLEMENSIEWICZ (l. c.).

Mercury (II) Chloride **Quecksilberchlorid.** Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in geschmolzenem HgCl_2 in rez. Ohm bei 282°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	4	5	8	10	15
Λ	70.0	64.5	55.2	52.0	46.5

H. W. FOOTE, N. A. MARTIN (*Am. chem. J.* 41 [1909] 454).

Organische Lösungsmittel.

Organic
Solvents
Methyl
Alcohol

Methylalkohol. Löslichkeit. Bei 10,5° lösen sich in absol. Methylalkohol 3,35 g, in 98%igem Methylalkohol 3,52 g NH₄Cl/100 g Lösungsm., C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **11** [1892] 147; *Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783). — 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Alkohol enthalten bei 25° 5,16 Millimol NH₄Cl, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* **60** [1908] 162). — Über die Löslichkeit im Gemisch von Methylalkohol und Äthylalkohol sowie Propylalkohol und über die Dichte und innere Reibung dieser Lsgg. s. W. HERZ, F. KUHN (l. c. S. 155, 157).

Löslichkeit in g NH₄Cl/1000 g H₂O nach Zusatz von x Mol Methylalkohol:

x	0	0,25	0,5	1	3
bei 0°	298,4	297,3	296,5	292,6	283,1
bei 25°	395,1	394,7	393,8	392,9	386,2

H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc.* **84** [1911] 127). — Beim Hinzufügen von Methylalkohol zu einer gesätt. wss. NH₄Cl-Lsg. wird keine Schichtenbildg beobachtet, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* **14** [1892] 383).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit Λ sehr verd. Lsgg. in wasserfreiem Methylalkohol in rez. Ohm bei 25°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$, im Auszug:

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	19,831	14,892	10,813	6,681	3,753	1,814
Λ	97,63	99,35	100,99	102,93	104,81	106,43

Grenzwert für unendliche Verd. $\Lambda_{\infty} = 110,2$ rez. Ohm. Die Leitfähigkeitsdaten lassen sich wiedergeben durch die Formel $\Lambda = \Lambda_{\infty} - x/\sqrt{C_{\text{val}}}$, worin $x = 280$ ist, A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **132** [1931] 434). — Λ in rez. Ohm bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	16	32	64	128	256	512	1024	2047	∞
Λ	60,10	66,87	74,66	80,30	84,69	90,03	91,65	93,35	96,24

G. CARRARA (*Gazz.* **26 I** [1896] 148). — Weitere Literatur: W. F. WYNNE-JONES (*Dissert. Oxford* 1925). — Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 335). — Über die Leitfähigkeit wäßrig-methylalkohol. NH₄Cl-Lsgg. s. H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (l. c. S. 134).

Dissoziationsgrad $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	125	250	500	1000	2000
α	0,792	0,834	0,8727	0,908	0,934

Nach den Messungen von G. CARRARA (l. c.) berechnet von P. WALDEN (*Z. phys. Ch.* **108** [1924] 382).

Äthylalkohol. Löslichkeit. Bei 17° lösen sich in 100 g absol. Äthylalkohol 0,76 g NH₄Cl, bei 21° 0,64 g; bei 17° lösen sich in 100 g 94%igem Alkohol 1,08 g NH₄Cl, C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **11** [1892] 147; *Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783). — 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Alkohol enthalten bei 25° 0,995 Millimol NH₄Cl, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* **60** [1908] 162). — Löslichkeit von NH₄Cl in 53%igem (Vol.-%) Alkohol ($D^0 = 0,9390$) in Abhängigkeit von der Temp.:

Temp.	4°	8°	27°	38°	56°
g NH ₄ Cl/100 g wss. Alkohol	11,2	12,6	19,4	23,6	30,1

Ethyl Alcohol

A. GÉRARDIN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5** [1865] 147).

Löslichkeit von NH₄Cl in Alkohol-Wasser-Gemischen bei 30°. Die Alkoholkonz. beziehen sich auf das Lösungsm.:

Gew.-% C ₂ H ₅ OH	0	8,28	16,90	25,95	34,42	45,87	54,33	65,04	75,61	87,95
Gew.-% NH ₄ Cl	28,8	26,1	24,1	21,6	17,8	14,5	12,3	8,8	6,0	2,8

H. A. BATHRICK (*J. phys. Chem.* **1** [1896/1897] 159).

Löslichkeit in g NH₄Cl/1000 g H₂O nach Zusatz von x Mol Äthylalkohol:

x	0	0,25	0,5	1	3	5
bei 0°	298,4	295,5	291,9	286,4	266,2	—
bei 25°	395,1	395,9	390,5	387,0	371,2	358,7

H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (*Pr. Roy. Soc.* **79** [1907] 568),

H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc.* **84** [1911] 127). — Beim Hinzufügen von Äthylalkohol zu einer gesätt. wss. NH₄Cl-Lsg. wird keine Schichtenbildg. beobachtet, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* **14** [1892] 383).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 18° von NH₄Cl-Lsgg. in 80%igem Äthylalkohol, der, um die Hydrolyse des NH₄Cl zurückzudrängen, noch einen genügenden Überschuß von NH₃ enthält (die Leitfähigkeit von NH₃-ist verschwindend klein gegenüber der von NH₄Cl), Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	10	50	250	500	1250	∞
A	21.40	27.07	30.43	31.34	32.31	35.00

Der Wert für A_{∞} ist durch graph. Extrapolation ermittelt, E. HÄGGLUND (*Ark. Kem. Min.* 4 Nr. 11 [1912/1913] 5). — A in rez. Ohm bei 25° von Lsgg. von verschiedenem H₂O-Gehalt, x bedeutet den H₂O-Gehalt des Alkohols in Mol/l, Verd. des NH₄Cl $V_{\text{val}} = 1/\text{Lsg. Äquival}$:

V_{val}	20	40	80	160	320	640	1280	2560	5120	∞
$x = 0.004$	18.62	22.00	25.68	29.25	32.74	35.73	38.20	40.92	42.50	47.5
$x = 1.0$	19.65	22.96	26.50	30.02	33.25	35.98	38.40	40.35	41.83	47.2
$x = 3.0$	21.31	24.67	28.03	31.22	34.33	36.72	38.72	40.29	42.35	46.2

H. GOLDSCHMIDT, C. GÖRBITZ (*Z. phys. Ch.* 99 [1921] 128); vgl. hier auch die entsprechenden Werte der Leitfähigkeit für x : 0.0035, 0.5, 2.0. — Weitere Bestst. der elektr. Leitfähigkeit von wäßrig-äthylalkohol. NH₄Cl-Lsgg. s. bei H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (l. c. S. 134). — Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* 8 [1934] 335).

Propyl Alcohol

Propylalkohol. 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Alkohol enthalten bei 25° 0.33 Millimol NH₄Cl, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* 60 [1908] 162). — Löslichkeit in g NH₄Cl/1000 g H₂O nach Zusatz von x Mol Propylalkohol:

x	0	0.25	0.5	1
bei 0°	298.4	295.4	291.3	284.0
bei 25°	395.1	393.5	390.8	384.8

H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc.* 84 [1911] 127). — Beim Hinzufügen von Propylalkohol zu einer gesätt. wss. NH₄Cl-Lsg. wird Schichtenbildg. beobachtet, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* 14 [1892] 383). — Über elektr. Leitfähigkeit in wss. Propylalkohol s. H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (l. c. S. 134). — Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit in Propylalkohol und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* 8 [1934] 335).

Butyl Alcohol

Butylalkohol. Über die Zus. der bei 30° im Gemisch NH₄Cl-tertiärer Butylalkohol-Wasser gebildeten Schichten s. P. M. GINNINGS, D. ROBBINS (*J. Am. Soc.* 52 [1930] 2282).

Glycerol

Glycerin. Löslichkeit bei 15° bis 15.6°: 20.06 g NH₄Cl/100 g Glycerin, A. OSSENDOWSKI (*J. Russ. Ges. [chem.]* 38 [1906] 1072). — Löslichkeit in Glycerin-Wasser-Gemischen bei 25° in Millimol NH₄Cl/100 cm³ Lsg. und Dichte D der Lsgg. Die Glycerinkonz. beziehen sich auf das Lösungsm. (Glycerin mit etwa 1.5% Verunreinigungen):

Gew.-% Glycerin . . .	0	13.28	25.98	45.36	54.23	83.84	100
Löslichkeit	585.1	544.6	502.9	434.4	403.5	291.4	228.4
D_4^{25}	1.0793	1.0947	1.1127	1.1452	1.1606	1.2225	1.2617

W. HERZ, M. KNOCH (*Z. anorg. Ch.* 45 [1905] 267).

Innere Reibung. Reibungskoeff. η von 0.1 n-NH₄Cl-Lsgg. in reinem Glycerin bei verschiedenen Temp.:

Temp.	25°	35°	45°	55°	65°	75°
η	6.142	2.741	1.360	0.6457	0.3805	0.2318

Die Viscosität der Lsg. ist größer als die des Lösungsm., J. S. GUY, H. C. JONES (*Am. chem. J.* 46 [1911] 176, 192).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp. Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	10	50	100	200	400	800	1600
A_{25°	0.393	0.411	0.426	0.427	0.432	0.440	0.442
A_{45°	1.452	1.543	1.605	1.623	1.639	1.696	1.709
A_{75°	6.285	6.593	7.033	7.018	7.162	7.409	7.351

J. S. GUY, H. C. JONES (l. c. S. 142, 150). Vgl. hier auch die entsprechenden Werte für 35°, 55° und 65°.

Über die Überführungszahl von NH₄⁺ in Glycerin bei 20° bis 25° s. C. CATTANEO (*Atti Linc.* [5] 5 II [1896] 211, 212).

Aceton. NH₄Cl ist in reinem Aceton unlösl., W. EIDMANN (*Dissert. Gießen* 1899, S. 23), A. NAUMANN, W. EIDMANN (*Ber.* 37 [1904] 4329), J. W. J. JACOBS (*Dissert. Leiden* 1924, S. 41). — Beim Hinzufügen von Aceton zu gesätt. wss. NH₄Cl-Lsg. tritt Schichtenbildg. ein, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* 14 [1892] 383). — Die Löslichkeit von NH₄Cl in H₂O wird durch Aceton erniedrigt. In NH₄Cl-Aceton-H₂O-Gemischen bilden sich oberhalb 18.5° zwei fl. Schichten. Bei 25° werden Wasser-Aceton-Gemische mit 42 bis 82.5% Aceton durch NH₄Cl entmischt; ebenso werden wss. NH₄Cl-Lsgg. mit 26.6 bis 6.7% NH₄Cl durch Aceton entmischt. Bei NH₄Cl-Lsg. mit 26.6 bis 22.8% NH₄Cl tritt vorher NH₄Cl-Ausscheidung ein. Zus. der krit. Lsg. bei 18.5°: 6% NH₄Cl, 57% Aceton, 37% H₂O, J. W. J. JACOBS (l. c.). — 100 cm³ der mit NH₄Cl gesätt. Lsg. enthalten bei 25°:

cm ³ Aceton	0	10	20	30	40
Millimol NH ₄ Cl	585.1	534.1	464.6	396.7	328.5
D ₄ ²⁵ der Lsg.	1.0793	1.0618	1.0451	1.0263	0.99984
cm ³ Aceton		46.5 bis 85.7		90	
Millimol NH ₄ Cl	18.9 (obere Schicht);	283.7 (untere Schicht)		9.4	
D ₄ ²⁵ der Lsg.	0.83900 (obere Schicht);	0.97998 (untere Schicht)		0.82740	

W. HERZ, M. KNOCH (*Z. anorg. Ch.* 45 [1905] 263). — Die 18°-Isotherme verläuft nahezu geradlinig. Zus. der acetonreichsten untersuchten Lsg.: 2.46% NH₄Cl, 75.2% Aceton, J. W. J. JACOBS (l. c. S. 45). Über Nachprüfung der 25°-Isotherme und Zus. der koexistierenden mit NH₄Cl gesätt. Schichten zwischen 18.7° und 35° s. J. W. J. JACOBS (l. c. S. 41).

Ameisensäure. NH₄Cl ist in fl. Ameisensäure lösl. Best. der Gefrierpunktserniedrigung der Lsgg. und der elektrolyt. Dissoz. s. bei H. ZANNINOVICH-TESSARIN (*Z. phys. Ch.* 19 [1896] 254). — Spezif. elektr. Leitfähigkeit κ und äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 25°, Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val} · 10 ³	250.0	125.0	62.5	31.25	15.62	7.81	3.91
κ · 10 ³	8.48	4.73	2.56	1.364	0.715	0.384	0.197
Λ	33.94	37.83	40.96	43.65	45.75	49.16	50.59

H. I. SCHLESINGER, R. P. CALVERT (*J. Am. Soc.* 33 [1911] 1931).

Äthylacetat. NH₄Cl ist in reinem Äthylacetat unlösl., E. ALEXANDER (*Dissert. Gießen* 1899, S. 4), A. NAUMANN (*Ber.* 43 [1910] 314). — Zus. einiger mit Äthylacetat gesätt., 1 Mol davon enthaltenden wss. Lsgg. bei 25° und 50°:

Mol NH ₄ Cl	0.525	1.568	4.28	8.41	14.95	0.632	1.973	5.65	11.42	18.61
Mol H ₂ O	76.54	89.14	112.4	139.7	174.5	92.14	112.2	148.4	189.8	216.9

S. GLASSTONE, A. POUND (*J. chem. Soc.* 127 [1925] 2663).

Äthylamin. In wasserfreiem C₂H₅NH₂ ist NH₄Cl leicht lösl. unter NH₃-Entw. Spezif. elektr. Leitfähigkeit κ und äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 0°, Verd. V_{val} = 1/Äquival:

V _{val}	0.9498	1.4233	2.303	3.709	7.013	13.98	18.24	78.76
κ · 10 ⁴	44.20	21.35	6.887	2.156	0.5416	0.2255	0.1233	0.0451
Λ	4.198	3.039	1.596	0.800	0.380	0.315	0.228	0.255

F. L. SHINN (*J. phys. Chem.* 11 [1907] 539).

Äthylurethan. Löslichkeit. In 100 cm³ der gesätt. Schmelze sind bei 60° 0.131 g NH₄Cl enthalten, M. STUCKGOLD (*J. Chim. phys.* 15 [1917] 505). — Dichte D (reduziert auf Vak.) und Oberflächenspannung γ in dyn/cm einer Lsg. von NH₄Cl in wss. Urethanlsg. bei 25°:

Mol Urethan/1000 g H ₂ O . . .	0.0786	1.1225	0.0786	1.1225	0.0786
Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O . . .	2.0	2.003	4.0	4.0	6.0
D ₄ ²⁵	1.02660	1.03367	1.04873	1.05384	1.06670
γ	69.67	48.66	70.38	47.50	71.15
Mol Urethan/1000 g H ₂ O . . .	1.1225	1.123	3.0700	3.6784	
Mol NH ₄ Cl/1000 g H ₂ O . . .	6.0	7.254	7.000	6.102	
D ₄ ²⁵	1.07036	1.07927	1.08110	1.07635	
γ	46.70	46.51	38.60	38.27	

S. PALITZSCH (*Z. phys. Ch. A* 138 [1928] 389).

Acetone

Formic Acid

Ethyl
Acetate

Ethylamine

Ethyl
Carbamate

Aniline

Anilin. NH_4Cl ist in reinem Anilin lösl. Zus. einiger mit Anilin gesätt., 1 Mol davon enthaltenden wss. Lsgg. bei 25° und 50°:

		25°			50°	
Mol NH_4Cl . . .	1.05	5.82	13.94		0.95	5.42
Mol H_2O . . .	140.9	155.1	162.2		127.6	144.3
						13.72
						163.1

S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 638).

Benzonitrile

Benzonitril. In Benzonitril ist NH_4Cl unlösl., A. NAUMANN (*Ber.* **47** [1914] 1370).

*Pyridine.**Phenol*

Pyridin. Phenol. NH_4Cl ist in Pyridin unlösl., J. SCHROEDER (*Dissert. Gießen* 1901). — Über die Löslichkeit in mit Wasser gesätt. Phenol s. R. CERNATESCU, E. PAPA FIL (*Z. phys. Ch.* **125** [1927] 335).

*Ammonium**Chloride**Fog and**Smoke***Ammoniumchlorid als Nebel und Rauch.**

NH_4Cl -Nebel enthält als disperse Phase Lösungströpfchen von Ammoniumchlorid; NH_4Cl -Rauch (kolloider Staub) besteht aus feindispersen, festem Chlorid. Allgemeines über Aerosole s. bei V. KOHLSCHÜTTER (*Koll. Z.* **42** [1927] 209).

*Formation.**Preparation*

Bildung und Darstellung. NH_4Cl -Nebel bildet sich bei der Rk. von gasförmigem NH_3 und HCl in Ggw. von Wasserdampf. Zur Darst. von reinem Nebel läßt man einen Luftstrom getrennt durch zwei Flaschen mit konz. NH_3 -Lsg. und HCl streichen, vereinigt die beiden Ströme in einer mit Wasser gefüllten Flasche und reinigt den entstehenden Nebel in einer Waschflasche mit Wasser, vgl. beispielsweise H. REMY (*Z. anorg. Ch.* **138** [1924] 169), V. ROTHMUND (*Monatsh.* **39** [1918] 596). — Über die Bildg. von NH_4Cl -Nebel beim Durchleiten von Luft-HCl-Gemischen durch geringe Mengen NH_3 enthaltende NaOH-Lsgg. oder beim Durchleiten von Luft- NH_3 -Gemischen durch wss. HCl s. H. O. ASKEW (*J. chem. Soc.* **1927** 966, 977), R. W. ALDIS, J. C. PHILIP (*J. chem. Soc.* **1930** 1103), C. N. JACKSON, J. C. PHILIP (*J. chem. Soc.* **1934** 341).

Der fast unsichtbare NH_4Cl -Rauch wird entweder durch Überleiten von feuchtem NH_4Cl -Nebel über langausgedehnte Schichten von P_2O_5 oder durch Erhitzen von trockenem festem NH_4Cl in einem scharf getrockneten Luftstrom dargestellt, H. REMY (*Z. Elektroch.* **28** [1922] 468). Bei der Darst. nach der letzten Meth. wird zunächst das in einem Exsiccator vorgetrocknete NH_4Cl durch Erhitzen in dem Reaktionsrohr auf 80° bis 100° unter gleichzeitigem Überleiten des durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5 getrockneten Luftstromes vollständig entwässert. Das trockne NH_4Cl wird dann durch eine verhältnismäßig schwache Flamme erhitzt, während das Reaktionsrohr, durch das der mit NH_4Cl -Dämpfen beladene Luftstrom passiert, auf helle Rotglut gebracht wird, H. REMY, K. RUHLAND (*Z. anorg. Ch.* **139** [1924] 65). — Auch durch Umsetzung von trockenem, gasförmigem NH_3 und HCl im Kondensationsraum läßt sich nach H. SACHSSE (*Ann. Phys.* [5] **14** [1932] 397) ein beständiger NH_4Cl -Rauch darstellen.

Particle Size and Charge

Größe und Ladung der Teilchen. Aus der Messung der Fallgeschwindigkeit und aus der Analyse der NH_4Cl -Nebel ergibt sich ein mittlerer Teilchenradius von 4.7 bis 5.3×10^{-5} cm, V. ROTHMUND (*Z. Elektroch.* **23** [1917] 173; *Monatsh.* **39** [1918] 596). — Die Messungen der Fallgeschwindigkeit von NH_4Cl -Nebeltröpfchen ergeben für frische Nebel einen mittleren Tröpfchenradius von 6.2×10^{-5} cm, für gealterte, mit konstanter Geschwindigkeit fallende Tröpfchen 11.9×10^{-5} cm, H. REMY (*Z. anorg. Ch.* **138** [1924] 178). — Der Teilchenradius des durch H_2SO_4 entwässerten Nebels ist nach F. PANETH, O. NÖRRING (*Ber.* **53** [1920] 1704 Fußnote 1) kleiner als 5×10^{-5} cm. — Der durch Kondensation des Dampfes erhaltene Rauch enthält nach der Angabe von H. SACHSSE (*Ann. Phys.* [5] **14** [1932] 397) Teilchen von der Größe 10^{-5} bis 10^{-4} cm. Vgl. auch die Messungen von P. D. WATSON, A. L. KIBLER (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 1080).

NH_4Cl -Nebel tragen keine elektr. Ladungen, K. WESENDONCK (*Wied. Ann.* **66** [1898] 132), V. ROTHMUND (*Monatsh.* **39** [1918] 596), H. REMY, C. KOCH (*Z. anorg. Ch.* **139** [1924] 69). — Auch der durch Kondensation aus dem Dampfzustand erhaltene NH_4Cl -Rauch (Aerosol) ist nach den Messungen von H. SACHSSE (l. c. S. 398) vollständig ungeladen. — In dem zunächst ungeladenen NH_4Cl -Aerosol wächst die Zahl der geladenen Teilchen rasch mit der Zeit infolge der Anlagerung der Ionen aus der Luft. Durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen wird der Aufladungsvorgang beschleunigt, H. S. PATTERSON, R. WHYTLAW-GRAY, W. CAWOOD (*Pr. Roy. Soc. A* **124** [1929] 528), H. S. PATTERSON (*Phil. Mag.* [7] **12** [1931] 1175).

Über den Einfluß von hochfrequenten Schallwellen auf die Brownsche Bewegung der Nebelteilchen s. S. LIECHT *(C. r.* **152** [1911] 761). — Über Krystallisation in Richtung der elektr. Kraftlinien s. M. E. MAURICE (*Pr. Cambridge Soc.* **26** [1920/1930] 492).

Beständigkeit, Koagulation. NH₄Cl-Nebel und -Rauch sind im allgemeinen recht beständig. — Die Ggw. geringer Mengen verschiedener oberflächenaktiver Stoffe (Isoamylalkohol, Oleinsäure, Phenol, p-Kresol) in dampfförmigem Zustand erhöht die Stabilität des trocknen NH₄Cl-Rauches. Die Wrkg. ist an eine optimale Konz. des stabilisierenden Stoffes gebunden. Die stärkste Schutzwrkg. übt Phenol aus. H₂O-Dampf wirkt schon in geringer Menge koagulierend auf NH₄Cl-Rauch, E. I. RUMJANZEWA, K. I. DIANOWA, A. D. STOLJAROW (*Žurnal fiz. Chim.* [russ.] **2** [1931] 283). — Messungen und Theorie der Koagulation von NH₄Cl-Aerosolen s. bei H. L. GREEN (*Phil. Mag.* [7] **4** [1927] 1062), G. NONHEBEL, J. COLVIN, H. S. PATTERSON, R. WHYTLAW-GRAY (*Pr. Roy. Soc. A* **116** [1927] 540), H. S. PATTERSON, R. WHYTLAW-GRAY, W. CAWOOD (*Pr. Roy. Soc. A* **124** [1929] 502).

Stability.
Coagulation

Absorption. NH₄Cl-Rauch (trockner Nebel) wird von NH₄Cl- und CaCl₂-Lsgg. um so besser absorbiert, je konzentrierter diese Lsgg. sind. Umgekehrt verhalten sich die NH₄Cl-Nebel, die von Lsgg. von ziemlich geringer Konz. (etwa unterhalb 5%) am besten absorbiert werden, H. REMY (*Z. Elektroch.* **28** [1922] 469), H. REMY, K. RUHLAND (*Z. anorg. Ch.* **139** [1924] 62). — Reines Wasser absorbiert feuchte Nebel besser als trockne, H. REMY (l. c.), H. REMY, H. FINNERN (*Z. anorg. Ch.* **159** [1927] 250). — Feuchte Nebel werden von 20%iger KOH-Lsg. nur in geringem Maße aufgenommen. Verdünnt man den Nebel mit gasförmigem CO₂, so steigt das Absorptionsvermögen der Kalilauge für den Nebel beträchtlich, H. REMY, H. FINNERN (l. c. S. 248). — Über die Absorption von NH₄Cl-Nebel durch Wasser, Alkohol und verd. Gelatinelsgg. in Gaswaschflaschen verschiedener Konstruktion s. H. REMY, E. VICK (*Koll. Z.* **68** [1934] 22).

Absorption

Von den festen Absorptionsmitteln Gasmaskenkohle, Bimsstein und CaCl₂ werden feuchte NH₄Cl-Nebel schlecht zurückgehalten, was durch beträchtliche Größe und geringe Beweglichkeit der Nebelteilchen erklärt wird. Trockner Nebel wird von der Gasmaskenkohle deutlich besser aufgenommen als der feuchte. Das stärkste Absorptionsvermögen für Nebel besitzen die Filter aus verschiedenen faserigen Stoffen wie Watte, Glaswolle, Papier und Asbest, die durchweg über 50% der Nebel zurückhalten. Am besten wirkt festgestopfte Watte oder Glaswolle, H. REMY, H. FINNERN (*Z. anorg. Ch.* **159** [1927] 247), H. REMY (*Z. ang. Ch.* **39** [1926] 149). — Durch H₂SO₄ entwässerte NH₄Cl-Nebel, deren Teilchen kleiner als 5 · 10⁻⁵ cm sind, werden durch starke Wattefilter quantitativ zurückgehalten, F. PANETH, O. NÖRRING (*Ber.* **53** [1920] 1704 Fußnote 1). — Abhängigkeit der Wrkg. von Filter- und Absorptionsgeräten von der Durchströmungsrichtung s. bei H. REMY, K. HOLTHUSEN (*Koll. Z.* **67** [1934] 167).

Zusammenfassende Berichte über die Absorption von NH₄Cl-Nebel durch Fl. und feste Stoffe, H. REMY (*Z. ang. Ch.* **39** [1926] 147, **46** [1933] 101; *Ch. Ztg.* **52** [1928] 677, 698).

Optische Eigenschaften. Diffuse Beugung. Messungen der diffusen Lichtzerstreuung in NH₄Cl-Nebeln s. bei F. HERXHEIMER (*Phys. Z.* **13** [1912] 1109), E. REGENER (*Z. phys. Ch. A* **139** [1928] 423). — Für nicht allzu hohe Konz. besteht Proportionalität zwischen der Stärke des TYNDALL-Effektes im trocknen NH₄Cl-Rauch und der Rauchdichte, R. C. TOLMAN, L. H. REYERSON, E. B. VLIET, R. H. GERKE, A. P. BROOKS (*J. Am. Soc.* **41** [1919] 302).

Optical
Properties

Lichtabsorption. NH₄Cl-Dämpfe zeigen nach E. J. EVANS (*Phil. Mag.* [6] **31** [1916] 56) zwischen 250 und 670 mμ keine merkliche Absorption. — Die Durchlässigkeitskurve des NH₄Cl-Rauches für sichtbares Licht besitzt ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 458 mμ und sinkt bei 310 mμ auf Null ab. Die Abnahme der Durchlässigkeit ist im Bereich größerer Konz. der Rauchdichte annähernd proportional. Wasserhaltige NH₄Cl-Nebel besitzen ein Maximum der Durchlässigkeit bei 440 mμ, A. KOBAYASI, D. NUKIYAMA (*Pr. phys.-math. Soc. Japan* [3] **14** [1932] 173, 177). — Durchlässigkeitskurve für ultrarotes Licht s. bei A. H. PFUND, S. SILVERMAN (*Phys. Rev.* [2] **39** [1932] 67). — Messung der Lichtdurchlässigkeit von NH₄Cl-Nebeln im Zusammenhang mit der Eignung für Vernebelungszwecke s. bei P. D. WATSON, A. L. KIBLER (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 1080).

Elektrische Doppelbrechung. NH₄Cl-Nebel wird im elektr. Felde doppelbrechend. Erste Angabe bei E. BLOCH (*C. r.* **146** [1908] 970). — Die von Dichroismus begleitete Doppelbrechung besitzt nach P. ZEEMAN, C. M. HOOGENBOOM (*Phys. Z.* **13** [1912] 913) meist positives Vorzeichen, kann aber nach einiger Zeit auch negative Werte annehmen, was auf Polymorphie des NH₄Cl zurück-

geführt wird. — Nach S. PROCOPIU (*C. r.* **170** [1920] 1445) ist die (negative) Doppelbrechung dem Quadrat der Wellenlänge, der (positive) Dichroismus ihrer dritten Potenz annähernd umgekehrt proportional.

*Electric
Conductivity*

Elektrische Leitfähigkeit. NH_4Cl -Dämpfe besitzen bei 260° relativ geringe Leitfähigkeit, G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **35** [1911] 405). Nach H. QUERENGÄSSER (*Z. Elektroch.* **35** [1929] 204, 459) bleibt sie bis 420° noch unter 10^{-8} Amp. Auch die Ggw. von H_2O -Dampf fördert nicht die Ionenbildg.

*The
 NH_3 -HCl
System*

Das System NH_3 -HCl.

Im System NH_3 -HCl tritt die dissoziierende Verb. NH_4Cl auf. Die bei dissoziierenden Verbh. zu erwartenden heterogenen Gleichgewichte werden von F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **71** [1910] 214) erörtert und die theoretisch abgeleiteten Ergebnisse zum Teil durch Verss. belegt. Dieser Arbeit sind alle folgenden Angaben entnommen, soweit nicht ausdrücklich anders bemerkt. Zu den nachstehenden Darlegungen ist die schemat. Fig. beim System NH_3 - H_2S unter „Ammonium und Schwefel“ zu vergleichen, welche die Konzentration-Temperatur (x t)- und Druck-Temperatur (p t)-Projektion des Systems wiedergibt. Auf diese Fig. beziehen sich alle im folgenden angewendeten Bezeichnungen von Kurven und Punkten. Das Teilsystem NH_4Cl - NH_3 ist für das Gebiet niedriger Temp. genauer untersucht und gesondert behandelt; s. unten.

*Critical
Endpoints*

Die kritischen Endpunkte. Die teilweise gestrichelte Kurve CpqD ist die krit. Kurve, auf der die fl. und gasförmige Phase für die zwischen C und D liegenden Konz. identisch werden. C und D sind die krit. Punkte der reinen Komponenten HCl und NH_3 . Die krit. Kurve schneidet sich im vorliegenden Fall in den Punkten p und q mit der Dreiphasenkurve (festes NH_4Cl , Lsg., Gas), deren oberhalb der krit. Kurve zwischen p und q liegendes Stück wegfällt; nur die unterhalb liegenden Stücke Ap und BMSTq bleiben übrig. Der gestrichelte Teil pq der krit. Kurve ist metastabil, da er im Gebiet der übersätt. Lsgg. liegt. In den Punkten p und q, den „kritischen Endpunkten“, fallen also Sättigungstemp. und krit. Temp. zusammen. Im System NH_3 -HCl liegt der „kritische Endpunkt“ an der HCl-Seite (Punkt p) nur um etwa 1° von dem krit. Punkt der reinen Komponente HCl entfernt, F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **71** [1910] 232). Der andere Punkt (q) wurde nicht ermittelt.

*Maximum
Sublimation
Point and
Minimum
Melting
Point of
 NH_4Cl*

Maximaler Sublimationspunkt und minimaler Schmelzpunkt von NH_4Cl . Wird festes NH_4Cl in einem luftleeren Raum von geeigneter Größe erhitzt, so koexistieren bei verschiedenen Temp. und Drucken fester Stoff und Dampf von der Zus. der Verb. Sublimationsdrucke von NH_4Cl s. bei NH_4Cl unter „Dampfdruck“ S. 156. Während bei nicht dissoziierenden Verbh. im allgemeinen schließlich der Tripelpunkt erreicht wird, in dem bei einer bestimmten Temp. und einem bestimmten Druck feste, fl. und gasförmige Phase von gleicher Zus., nämlich derjenigen der Verb., koexistieren, haben dissoziierende Verbh. keinen Tripelpunkt. Dieser ist vielmehr in den „maximalen Sublimationspunkt“ und den „minimalen Schmelzpunkt“ auseinandergefallen. Im maximalen Sublimationspunkt (Punkt M) tritt neben der festen und gasförmigen eben eine fl. Phase von anderer Zus. (Punkt L) auf. Weil die Gesamtzus. immer diejenige der Verb. NH_4Cl sein muß, so beginnt im Augenblick des Auftretens der Fl. auch die Zus. der Gasphase von derjenigen der festen Phase abzuweichen. Bei weiterer Steigerung der Temp. nimmt die Menge der Fl. zu, und ihre Zus. nähert sich immer mehr derjenigen der festen Phase. Im minimalen Schmp. (Punkt S) hat die Fl. dieselbe Zus. wie die feste Phase, nämlich die der Verb. NH_4Cl , und die Dampfphase ist verschwunden. Die Erreichung des Punktes S ist an einen bestimmten Füllungsgrad der Röhre gebunden. — „Maximaler Sublimationspunkt“ für NH_4Cl etwa 520° , „minimaler Schmelzpunkt“ etwas über 560° , F. E. C. SCHEFFER (*Z. phys. Ch.* **71** [1910] 232). — Nach H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* **114** [1920] 129) schmilzt jedoch NH_4Cl scharf bei 520° .

*The NH_4Cl -
 NH_3 System*

Das System NH_4Cl - NH_3 .

NH_4Cl wird bei Zimmertemp. durch gasförmiges NH_3 nicht verflüssigt, R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1576). — NH_4Cl ist bei -50° wenig lösl. in fl. NH_3 , H. MOISSAN (*C. r.* **133** [1901] 713). — NH_4Cl ist in fl. NH_3 leicht lösl., G. GORE (*Pr. Roy. Soc.* **21** [1872/1873] 146), E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826). — NH_4Cl ist in fl. NH_3 bei gewöhl. Temp. ziemlich leicht lösl., wenig dagegen bei tiefer Temp. Die Lsg. trennt sich beim Erhitzen bei etwa 80° in zwei fl. Phasen, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 391). Über die auftretenden Bodenkörper s. auch „Ammoniumamminchloride“ S. 187. Über die Eigenschaften der Lsg. von NH_4Cl in fl. NH_3 s. S. 178.

Löslichkeit. Zugehörige Drucke s. unten „Dreiphasendrucke“.

Solubility

Temp.	—74.80**	—67.4°	—50.5°	—35.0°	—25.6°	—22.0°	—19.6°	—15.0°	—11.0°
Mol-% NH ₃ . . .	100	98.8	97.4	95.5	93.1	92.2	91.3	89.8	88.6
Bodenkörper . . .	NH ₃	NH ₄ Cl · 3NH ₃							
Temp.	—10.0°	—5.1°	0.0°	3.2°	6.6°	9.5°	10.7°*	10.0°	9.1°
Mol-% NH ₃ . . .	87.9	86.0	83.9	81.9	79.0	77.1	75.0	74.0	72.3
Bodenkörper . . .		NH ₄ Cl							

* Maximum, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1143). ** Der Schmp. von NH₃ liegt jedoch bei —77.7°, s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 437 „Schmelzpunkt. Tripelpunkttemperatur“. Löslichkeit in Gew.-% NH₄Cl:

Temp.	—52.9°	—39.3°	—20.5°	—11.8°	0.9°	4.2°
Gew.-% NH ₄ Cl . .	5.23	10.00	22.60	29.50	40.65	44.20
Bodenkörper	NH ₄ Cl · 3NH ₃					
Temp.	8.2°	9.1°	9.80*	9.3°	8.3°	36.9°
Gew.-% NH ₄ Cl . .	49.20	50.50	51.50	52.50	54.00	55.40
Bodenkörper	NH ₄ Cl · 3NH ₃					

* Maximum. Die Werte stimmen mit denjenigen von J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (l. c.) in der Nähe von —20° gut überein und weichen im übrigen bis etwa 2 Gew.-% NH₄Cl ab, G. PATSCHEKE, C. TANNE (*Z. phys. Ch.* A **174** [1935] 148). — Löslichkeit in g NH₄Cl auf 100 cm³ Lsg.:

Temp.	—49.6°	—46.8°	—44.2°	—42.2°	—40.1°	—37.2°	—34.6°
g NH ₄ Cl	5.2	5.9	6.5	7.0	7.6	8.6	9.6

P. C. SCHERER (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 3697).

Löslichkeit bei —33.9°: 14.75 g auf 100 g NH₃, N. C. JOHNSON, O. F. KRUMBOLTZ (*Z. phys. Ch.* A **167** [1933] 256). — Bei 0°: 31.91 Gew.-% NH₄Cl, M. LINHARD, M. STEPHAN (*Z. phys. Ch.* A **167** [1933] 91). — Bei 25°: 102.5 g NH₄Cl auf 100 g NH₃, H. HUNT (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 3511). — Berechnung des Löslichkeitsproduktes aus Messungen von Konzentrationsketten s. K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 21).

Dampfdruck. Dreiphasendrucke. Dampfdrucke p des Systems: festes NH₄Cl · 3NH₃, festes NH₄Cl, Dampf; p in mm Hg:

Vapor Pressure

Temp.	—36°	—28.6°	—27.0°	—23°	—20.0°	—17.7°	—16.0°	—13.0°
p	140	165	180	240	310	360	395	485
Temp.	—10.8°	—6.0°	0.0°	3.0°	5.0°	6.0°	7.0°	8.0°
p	555	730	1035	1255	1415	1480	1660	1800

L. TROOST (*C. r.* **88** [1879] 578). Vergleich mit analogen Systemen und thermodynam. Folgerungen, A. BOUZAT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4** [1905] 145).

Dampfdrucke des Systems: festes NH₄Cl · 6NH₃ (?), festes NH₄Cl · 3NH₃, Dampf; p in mm Hg:

Temp.	—36.0°	—33.0°	—31.1°	—28.6°	—27°	—25°	—23°	—21°
p	580	665	750	835	895	980	1060	1130

L. TROOST (l. c.). — Über NH₄Cl · 6NH₃ (?) s. jedoch unten „Ammoniumamminchloride“. Vergleich mit analogen Systemen und thermodynam. Folgerungen, A. BOUZAT (l. c.).

Dampfdrucke ungesättigter Lösungen. p in cm Hg bei 25°; Konz. in Mol NH₃/Mol NH₄Cl, im Auszug:

Konz.	2.06*	2.62**	3.37	4.32	6.21	7.48	12.2	20.0	32.0	60.7	105.0	143.0
p	314.0	364.3	497.8	595.8	674.5	696.5	722.3	732.4	737.6	742.5	745.2	747.1

* wahrscheinlich mit NH₄Cl übersätt. Lsg. ** wahrscheinlich mit NH₄Cl etwa gesätt. Lsg., H. HUNT, W. E. LARSEN (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 805). — p bei 15° bei Konz. von 21.75 bis 196 Mol NH₃/Mol NH₄Cl s. A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I 293).

Ammoniumamminchloride.

Ammonium Ammine Chlorides

Im Gegensatz zu NH₄F bildet NH₄Cl mit NH₃ Ammine, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144).

NH₄Cl · 6NH₃ (?). Kommt nach L. TROOST (*C. r.* **88** [1879] 578) im System NH₄Cl-NH₃ vor; vgl. oben „Dampfdruck“. Die Existenz dieser Verb. kann von J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1143) nicht bestätigt werden.

NH₄Cl · 6NH₃ (?)

$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot$
 3NH_3

$\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$. Schmp. 10.7° . Zus. und Schmp. ergeben sich aus dem Verlauf der Löslichkeitskurve nach J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1143), s. „Löslichkeit“ S. 187. Der Schmp. wird von L. TROOST (*C. r.* **88** [1879] 578) zu 7° angegeben.

The $\text{NH}_4\text{Cl}-$
 $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$
System

Das System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Die Löslichkeit von NH_4Cl wird durch NH_3 anfänglich kaum merklich erniedrigt und steigt dann deutlich an, R. ENGEL (*Bl. Soc. chim.* [3] **6** [1891] 17). — Als Bodenkörper tritt im System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ oberhalb etwa 0° nur NH_4Cl auf. — Die Lsgg. können bei einem NH_3 -Druck von 1 Atm. und gewöhnl. Temp. gleichzeitig mit NH_4Cl und NH_3 gesättigt werden, E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 547). Vgl. auch die wss. Lsg. des NH_3 unter „Löslichkeitsbeeinflussung“ S. 54, 55. — Über die Eigenschaften der Lsgg. s. nichtwss. Lsg. unter „Ammoniak“ S. 179. Im folgenden sind alle nicht ausdrücklich anders bezeichneten Konzentrationsangaben Gew.-% NH_4Cl oder NH_3 ; anderweitige Angaben der Originale sind nach Möglichkeit ungerechnet worden. — Graph. Darstellung der Löslichkeit s. Fig. 19, S. 191.

Solubility
between 0°
and 75°

Löslichkeit zwischen 0° und 75° . Löslichkeit von Ammoniumchlorid.

Bei 0° :

NH_3	0	9.1	13.7	15.4	16.5	23.2	31.0	0.33	0.79	1.24	4.56	11.13	18.79
NH_4Cl	22.9	22.9	23.2	23.7	24.1	27.9	34.5	22.67	22.61	22.52	22.50	22.40	22.52

Die Werte in der ersten Spalte (in Auswahl) sind von R. ENGEL (*Bl. Soc. chim.* [3] **6** [1891] 17), die der zweiten Spalte von N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **7** [1935] 247; *C.* **1936** I 4249).

Bei 15.5° :

NH_3	0	9.71	15.90	25.58	28.62	32.63
NH_4Cl	26.25	25.56	25.86	29.07	30.91	34.87

Die letzte Lsg. hat einen NH_3 -Teildruck von 1 Atm., H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 34); vgl. E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 547; *Ber.* **61** [1928] 1144).

Löslichkeit bei 17.5° , Zus. in Äquival/l Lsg.: 0.15 NH_3 , $5.4200\text{ NH}_4\text{Cl}$; 4.757 NH_3 , $5.0816\text{ NH}_4\text{Cl}$; in reinem Wasser: $5.4346\text{ NH}_4\text{Cl}$, D. STRÖMHOLM (*Z. anorg. Ch.* **57** [1908] 81).

	25°							50°		75°		
NH_3	0.29	1.82	5.03	9.22	13.86	19.53	24.80	0.95	2.68	5.95	1.15	2.97
NH_4Cl	28.25	28.16	27.94	27.75	27.67	27.55	27.35	33.32	32.83	32.62	38.29	37.63

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c.), Werte bei 25° in Auswahl.

Löslichkeit von Ammoniak. Wss. NH_4Cl -Lsgg. nehmen bei bezw. unter 0° und Atmosphärendruck auf 1 Mol NH_4Cl ziemlich genau 4 Mol NH_3 auf, W. GLUUD, B. LÖPMANN (*Ber. Ges. Kohlentech.* **3** [1929/1931] 129). — Zus. von $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ -Lsgg. bei 15.5° mit dem NH_3 -Teildruck 1 Atm.:

NH_4Cl	0	8.10	15.98	28.65	34.87
NH_3	37.34	35.70	34.21	32.11	32.63*

* Mit NH_4Cl gesätt. Lsg., H. STAMM (l. c.); vgl. E. WEITZ, H. STAMM (l. c.). — Weitere Angaben für 0° , 8° , 16° , F. M. RAOULT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 268), für 24° , R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1576). Über relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, berechnet nach den Werten von F. M. RAOULT (l. c.), s. R. AEBEGG, H. RIESENFELD (*Z. phys. Ch.* **40** [1902] 105).

Solubility
below 0°

Löslichkeit unterhalb 0° . Kryohydratische Kurve. Bodenkörper NH_4Cl und Eis (interpolierte Werte):

NH_3	3.96	8.22	15.44	22.28	31.47
NH_4Cl	16.29	13.65	8.36	4.68	3.00
Temp.	-19.8°	-25.9°	-36.1°	-55.0°	-115°

Der (extrapolierte) Wert bei -115° gilt für das ternäre Kryohydrat: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Eis}$, N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **7** [1935] 253).

Gleichgewichte mit einem Bodenkörper. — Bodenkörper: Eis.

NH ₄ Cl	0	7.47	13.89	0	2.31	4.38	8.79
NH ₃	4.38	4.06	3.77	9.60	9.38	8.82	8.75
Temp.	-6.4°	-12.3°	-16.7°	-13.8°	-15.7°	-16.8°	-20.8°
NH ₄ Cl	0	3.23	6.43	0	3.45		
NH ₃	16.83	16.33	15.75	23.32	22.55		
Temp.	-27.1°	-29.1°	-33.1°	-46.5°	-49.6°		

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c. S. 252).

Bodenkörper: NH₄Cl.

NH ₃	3.43	3.58	3.59	7.69	7.99	14.79	15.26	19.15	20.10
NH ₄ Cl	21.98	18.64	18.06	19.84	16.84	12.42	9.44	16.38	9.36
Temp.	-2.7°	-13.7°	-15.9°	-8.2°	-15.6°	-26.7°	-34.1°	-20.3°	-41.5°

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c. S. 252). — Über vermutliche Adsorption von NH₄Cl durch Eis beim Gefrieren wss. NH₄Cl-NH₃-Lsgg. s. A. SPERANSKI, A. PAWLINOWA (*J. Russ. Ges. [chem.]* **43** [1911] 1021; *C.* **1911** II 1896).

Dampfdruck. S. hierzu die wss. Lsg. des NH₃ unter Löslichkeitsbeeinflussung durch „Ammoniumsälze“ S. 55.

Vapor Pressure

Das System NH₄Cl-HCl-H₂O.

The NH₄Cl-HCl-H₂O System

Aus Lsgg. von NH₄Cl in wss. HCl scheidet sich kein saures Salz aus, N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **7** [1935] 249). — Durch Zusatz von HCl wird NH₄Cl aus seiner gesätt. wss. Lsg. gefällt, ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13** [1888] 386). Zur Erklärung der Löslichkeiterniedrigung des NH₄Cl durch HCl s. W. NERNST (*Z. phys. Ch.* **4** [1889] 372), A. NOYES (*Z. phys. Ch.* **6** [1890] 241), H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (*Pr. Roy. Soc. A* **79** [1907] 564), H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc. A* **84** [1911] 123). — Über Eigenschaften der Lsg. s. die nichtwss. Lsg. unter „Chlorwasserstoffsäure“ S. 180. — Über die Löslichkeitsverhältnisse im System NH₄Cl-HCl-H₂O vgl. auch die graph. Darstellung in Fig. 19, S. 191. Im folgenden sind alle nicht ausdrücklich anders bezeichneten Konzentrationsangaben Gew.-% NH₄Cl oder HCl; anderweitige Angaben der Originale sind nach Möglichkeit umgerechnet worden.

Löslichkeit zwischen 0° und 75°. Als Bodenkörper tritt nur NH₄Cl auf:

Solubility between 0° and 75°

Bei 0°:

HCl	0	1.07	3.31	5.57	9.35	12.82	19.17	23.82	26.60	30.58	32.48
NH ₄ Cl	22.74	21.27	18.41	15.85	11.83	8.75	4.25	2.07	1.30	0.65	0.35

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] **7** [1935] 247), in guter Übereinstimmung mit den Werten von ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] **13** [1888] 380) für 0 bis etwa 20 Gew.-% HCl und denjenigen von H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc. A* **84** [1911] 128) für niedrigere HCl-Gehalte; s. auch H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (*Pr. Roy. Soc. A* **79** [1907] 564).

Bei 25°:

HCl	0	0.92	2.09	3.23	6.36	14.08	20.87	27.09	28.94	33.97
NH ₄ Cl	28.23	26.95	25.28	23.72	20.25	11.44	6.64	3.39	2.30	0.42

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c.), in Übereinstimmung mit den Werten von J. W. INGHAM (*J. chem. Soc.* **1929** 2059), s. die nichtwss. Lsg. unter „Chlorwasserstoffsäure“ S. 180, mit Ausnahme der Löslichkeit in konz. Chlorwasserstoffsäure, die nach J. W. INGHAM (l. c.) größer ist; ferner in Übereinstimmung mit den nur für niedrige HCl-Konz. bestimmten Werten von H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (l. c.), H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (l. c. S. 569).

		50°					75°				
HCl	0	1.65	3.87	6.86	12.73	0	1.78	4.70	8.33		
NH ₄ Cl	33.51	31.38	28.91	25.91	20.05	38.51	36.55	33.72	30.17		

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c. S. 248).

Löslichkeit unterhalb 0°. Kryohydratische Kurve. Bodenkörper NH₄Cl und Eis (interpolierte Werte):

Solubility below 0°

HCl	21.19	9.74	12.38	21.19	23.83
NH_4Cl	1.41	4.45	3.25	0.53	0.26
Temp.	-18.6°	-20.3°	-27.9°	-75°	-91°

Der extrapolierte Wert bei -91° gilt für das ternäre Kryohydrat: $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{Eis}$, N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] 7 [1935] 253).

Gleichgewichte mit einem Bodenkörper. — Bodenkörper: Eis.

NH_4Cl	0	2.79	4.01	8.00	11.74	15.72	0	5.04	8.50
HCl	7.31	5.99	5.42	3.56	1.85	0	11.97	8.14	5.50
Temp.	-9.6°	-10.4°	-10.9°	-11.5°	-11.8°	-12.1°	-21.7°	-18.0°	-16.1°
NH_4Cl	12.70	15.80	0	15.72	0	1.99	3.25	0	4.32
HCl	2.30	0	22.52	0	12.90	12.64	12.49	9.44	7.02
Temp.	-13.8°	-12.8°	-68°	-12.1°	-24.6°	-25.2°	-28.0°	-14.0°	-19.2°

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c. S. 251).

Bodenkörper: NH_4Cl .

HCl	3.69	6.34	13.30	18.06	20.43	12.29	12.32	8.73	9.23
NH_4Cl	13.08	11.18	6.18	2.75	1.03	9.50	5.49	11.19	7.45
Temp.	-16.8°	-12.5°	-8.6°	-13.8°	-33.5°	-0.2°	-19.6°	-3.8°	-15.1°

N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c. S. 251).

Gefrierpunktserniedrigung Δ , Konz. in Äquival NH_4Cl bzw. HCl/l Lsg.:

NH_4Cl	$\text{HCl} \rightarrow 0$	0.1	0.25	0.5
0	—	0.341	0.876	1.807
0.1	0.340	0.679	1.230	2.177
0.25	0.856	1.213	1.769	2.741
0.5	1.683	2.061	2.650	3.664

Die Gefrierpunktserniedrigung der Gemische ist größer als die Summe der Einzelwerte, O. KLEIN, O. SVANBERG (*Medd. Nobelinst.* 4 Nr. 1 [1920/1922] 6).

The NH_3 -
 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$
System

Das System $\text{NH}_3-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$.

Fig. 19 (ausgezogene Kurven) zeigt das Zustandsdiagramm nach der Unters. von N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (*Izvestija Inst. fiz.-chim. Analiza* [russ.] 7 [1935] 244; *C.* 1936 I 4249). Die dick gezeichnete Kurve ist die Grenzkurve zwischen dem Eisfeld und dem NH_4Cl -Feld. Die Isothermen im Eisfeld sind durch Interpolation erhalten. Durch AD wird das Diagramm in das saure Gebiet mit HCl -Überschuß und das ammoniakal. Gebiet mit NH_3 -Überschuß zerlegt. Der im sauren Gebiet liegende Teil der 0°-Isotherme stimmt mit den bis etwa 12.5 Mol-% HCl bestimmten Werten von ENGEL (*Ann. Chim. Phys.* [6] 13 [1888] 380) und den nur für niedrige HCl -Konz. bestimmten Werten von H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (*Pr. Roy. Soc. A* 84 [1911] 128), H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (*Pr. Roy. Soc. A* 79 [1907] 564) überein. Die 25°-Isotherme ist bis auf einige Werte für konz. Chlorwasserstoffsäure in Übereinstimmung mit den Werten von J. W. INGHAM (*J. chem. Soc.* 1929 2059). Ebenso liegen die Werte für 25° und niedrige HCl -Konz. von H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE (l. c.), H. E. ARMSTRONG, J. V. EYRE, A. V. HUSSEY, W. P. PADDISON (l. c. S. 569) etwa auf der 25°-Isotherme von N. S. KURNAKOW, D. N. SCHOICHET (l. c.). Im Gebiet des überschüssigen NH_3 wird die 0°-Isotherme durch die nach den Werten von R. ENGEL (*Bl. Soc. chim.* [3] 6 [1891] 17) gestrichelt gezeichnete Kurve ergänzt. Außerdem ist die 15.5°-Isotherme nach H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 34) gestrichelt eingezeichnet. Im Punkt E beträgt nach H. STAMM (l. c.) bei 15.5° der NH_3 -Teildruck 1 Atm. Vgl. auch die bei den Teilsystemen $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$, S. 188 und $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$, S. 189 gegebenen Zahlenwerte. — Gefrierpunkte von Mischungen von 0.5 n- NH_3 -Lsg. und 0.5 n- HCl -Lsg. s. bei E. CORNEC (*Ann. Chim. Phys.* [8] 29 [1913] 501).

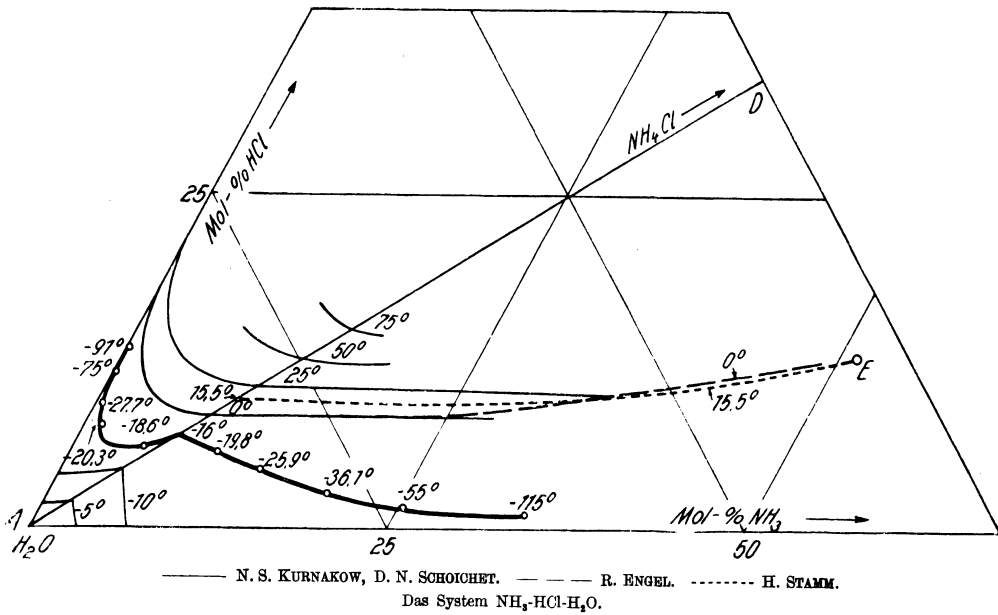
The $\text{NH}_4\text{Cl}-$
 NH_4NO_3
System

Das System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3$.

Doppelsalze werden nicht gebildet, E. P. PERMAN (*J. chem. Soc.* 1921 [1922] 2480), N. L. BOWEN (*J. phys. Chem.* 30 [1926] 726), dagegen, wie N. L. BOWEN (l. c.) im Gegensatz zu E. P. PERMAN

(l. c.) nachweist, isomorphe Mischungen. In Fig. 20 nach N. L. BOWEN (l. c. S. 727) ist auf Grund mikroskop. Unterss. das Gleichgewicht zwischen der tetragonalen Modifikation II (s. S. 95) des

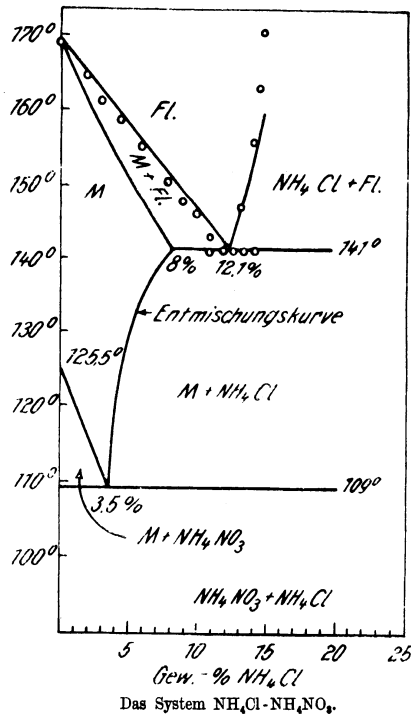
Fig. 19.



NH_4NO_3 (NH_4NO_3), regulärem NH_4Cl (NH_4Cl), regulären Mischkrystallen (M) und Fl. für Mischungen bis zu einem Gehalt von 15 Gew.-% NH_4Cl dargestellt. Die von E. P. PERMAN (l. c.) als Liquiduskurve des NH_4NO_3 angesehene Kurve ist nach N. L. BOWEN (l. c.) die Liquiduskurve der Mischkrystalle. Die Meßpunkte von E. P. PERMAN (l. c.) sind in Fig. 20 als Kreise eingezeichnet. Über Analyse der festen Phase nach ihrer Isolierung durch Abpressen der Schmelze s. E. P. PERMAN, D. R. DAWKINS (*J. chem. Soc.* 125 [1924] 1239). — Über Abscheidung des Eutektikums im Mischkrystallgebiet, Krystallisation metastabiler fester Lsgg. außerhalb des Gebietes der festen Lsgg. und ihre Entmischung sowie über Entmischung stabiler fester Lsgg. beim Überschreiten der Mischkrystallgrenze s. N. L. BOWEN (l. c. S. 730, 731). Tetragonales NH_4NO_3 und die bei niedriger Temp. bestehenden Formen nehmen NH_4Cl nicht in feste Lsg. auf. Ihre Umwandlungspunkte werden durch die Ggw. von NH_4Cl nicht merklich geändert, N. L. BOWEN (l. c. S. 732, 734); s. jedoch „Das System $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ “ S. 192.

Mischkrystalle. Die homogene Mischkrystallphase kann bis zu 8 Gew.-% NH_4Cl enthalten. Die Mischkrystalle sind von regulärer Symmetrie; die Brechungszahl wächst mit dem NH_4Cl -Gehalt, N. L. BOWEN (l. c. S. 730, 731).

Fig. 20.



The **NH₄Cl-NH₄NO₃-NH₃ System**

Das System **NH₄Cl-NH₄NO₃-NH₃.**

Zus. von Lsgg., die an einem Salz gesättigt sind, in Mol **NH₄Cl** und **NH₄NO₃** auf 10 Mol **NH₃** bei 25° ohne Angabe des jeweiligen Bodenkörpers, bestimmt durch Abblasen des **NH₃** aus ungesätt. Lsgg. bis zur Krystallabscheidung:

Mol NH₄Cl	0.0	0.4875	0.576	0.692	0.734	0.903	2.27	3.01	3.257
Mol NH₄NO₃	8.2875	7.82	7.70	7.4	6.54	4.83	1.52	0.255	0.0

H. HUNT, L. BONCYK (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3529).

The **NH₄Cl-NH₄NO₃-H₂O System**

Das System **NH₄Cl-NH₄NO₃-H₂O.**

Feste Lsgg., Doppelsalze und Hydrate werden im untersuchten Temperaturbereich zwischen 0.4° und 50° nicht gebildet, C. F. PRUTTON, J. C. BROSCHEER, S. H. MARON (*J. Am. Soc.* **57** [1935] 1656). Nach E. JÄNECKE, HAMACHER (*Z. ang. Ch.* **41** [1928] 919) nimmt jedoch **NH₄NO₃** beim Krystallisieren aus der wss. Lsg. bei 0° bis 20° etwa 2 Mol-% **NH₄Cl**, bei 40° etwa 2.5 Mol-% **NH₄Cl**, bei 60° etwa 3 Mol-% **NH₄Cl**, bei 80° bis 100° etwa 4 Mol-% **NH₄Cl** in fester Lsg. auf. Die Isothermen, insbesondere die **NH₄Cl**-Kurve sind nach den Ergebnissen von C. F. PRUTTON, J. C. BROSCHEER, S. H. MARON (l. c.), nur wenig gekrümmt. Zus. der an beiden Salzen gesätt. Lsgg.:

Temp.	-22°	-15°	-10°	0°	0.4°	17°	24°	25°	50°	100°	100°	
Gew.-% NH₄Cl	11.6	11.2	11.0	10.5	10.1	10.37	9.65	9.07	9.36	9.24	10.85	8.12
Gew.-% NH₄NO₃	27.0	33.8	37.7	38.9	41.6	44.59	55.5	59.9	60.37	70.77	81.68	83.6
Literatur	1)	2)	2)	3)	3)	4)	3)	3)	4)	4)	5)	6)

1) Kryohydrat, D. MAZZOTTO (*N. Cim.* [3] **29** [1891] 25). — 2) I. KRITSCHESKY, E. GOLDMANN (*Z. anorg. Ch.* **218** [1934] 253). — 3) E. RENGADÉ (*Rev. Chim. pure appl.* **28** [1917] 500). — 4) C. F. PRUTTON, J. C. BROSCHEER, S. H. MARON (l. c.). — 5) S. I. ARONOWA, S. N. LUNSKAJA (*Kalij.* [russ.] **2** Nr. 2 [1933] 25; *C.* **1934** I 264). — 6) WURMSER (*C. r.* **174** [1922] 1466).

Temp.	0°	20°	40°	60°	80°	100°
Gew.-% NH₄Cl	9.0	11	10	10	11	11
Gew.-% NH₄NO₃	48	56	64	71	77	81

umgerechnet, aus eigenen Messungen interpoliert, E. JÄNECKE, HAMACHER (l. c.). — Ältere Angaben s. F. RÜDORFF (*Pogg. Ann.* **148** [1873] 461; *Ber.* **6** [1873] 484).

Dampfdruck der an beiden Salzen bei 30° gesätt. Lsg. 16,38 mm Hg, R. ADAMS, A. R. MERZ (*Ind. eng. Chem.* **21** [1929] 306). — Über die Volumenänderung beim Lösen von **NH₄NO₃** in **NH₄Cl**-Lsgg. s. H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 285). Wss. **NH₄Cl**- und **NH₄NO₃**-Lsgg. gleicher molarer Konz. erwärmen sich beim Vermischen, A. WINKELMANN (*Pogg. Ann.* **149** [1873] 516).

Ammonium
Hypo-
chlorite

Ammoniumhypochlorit **NH₄ClO** (?).

Die Bildg. von **NH₄ClO** als Primärprod. bei der Rk. zwischen **NH₃** oder **NH₄**-Salzen und Hypochlorit in verd. wss. Lsg. wird von E. SOUBEIRAN (*Ann. Chim. Phys.* [2] **48** [1831] 141), A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **57** [1834] 258), C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 385), C. F. CROSS, E. J. BEVAN (*Pr. chem. Soc.* **6** [1890] 22; *Chem. N.* **61** [1890] 117), N. SCHLOW (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 652) angenommen; vgl. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 285 unter chem. Verh. der Hypochlorite gegen „Ammoniak und Ammoniumsalze“.

Das Ausbleiben der für Hypochlorite charakterist. Anilinrk. beim Vermischen äquimolarer Mengen **NH₃** und Hypochlorit in verd. wss. Lsgg. zeigt die Abwesenheit von **NH₄ClO** in solchen Gemischen an. Es ist anzunehmen, daß etwa als Primärprod. der Rk. entstandenes **NH₄ClO** sich sofort unter Wasserabspaltung in **NH₂Cl** umwandelt, F. RASCIUG (*Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig-Berlin* 1924, S. 53; *Z. ang. Ch.* **20** [1907] 2067; *Ch. Ztg.* **31** [1907] 926), vgl. ferner H. E. ARMSTRONG (*Pr. chem. Soc.* **6** [1890] 24), F. FÖRSTER (*Ber. Ref.* **24** [1891] 689) und „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 418 unter Bildg. und Darst. von **NH₂Cl** aus **NH₃** oder **NH₄**-Salzen.

Näheres über die Rk. zwischen **NH₃** oder **NH₄**-Salzen und Hypochlorit s. S. 16.

Ammonium
Chlorite

Ammoniumchlorit **NH₄ClO₂**.

Nahezu gesätt. Lsgg. von **Ba(ClO₂)₂** und **(NH₄)₂SO₄** werden in berechneten Mengen bei 15° bis 20° unter Schütteln vermischt; die Lsg. wird nach 10 Min. abfiltriert und im Vak. über **CaCl₂** eingedunstet. Das Salz krystallisiert in langen prismat. Nadeln, die anfangs klar und farblos sind,

bald aber gelblich werden und sich in zunehmendem Maße trüben, G. R. LEVI (*Atti Linc.* [5] **31** I [1922] 52; *Gazz.* **52** I [1922] 207). — Tetragonal prismatisch. Achsenverhältnis $a:c = 1:0.420$, röntgenographisch bestimmt. Spaltbarkeit nach Basisfläche ziemlich vollkommen. Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln. Raumgruppe C_{2v}^2 oder eine ihrer Untergruppen. Dichte, pyknometrisch bestimmt: 1.85; aus röntgenograph. Messungen berechnet: 1.90. Optisch negativ, G. R. LEVI, A. SCHERILLO (*Z. Kryst. A* **76** [1930/1931] 432, 450). — Das Salz ist nicht hygroskopisch, zersetzt sich schnell beim Erhitzen und explodiert durch Schlag. Die farblose wss. Lsg. wird beim Eindunsten im Vak. schwach gelblich, ohne jedoch Cl₂ oder Chloroxyde zu entwickeln. Bei Ggw. von Verunreinigungen, besonders von Spuren von Schwermetallsalzen, erfolgt dabei teilweise Zers., G. R. LEVI (l. c.).

Ammoniumchlorat NH₄ClO₃.

Ammonium
Chlorate

Über die gefährlich-explosiven Eigenschaften des NH₄ClO₃ s. unten unter „Zersetzung. Explosion“.

Formation.
Preparation

Bildung und Darstellung. Zuerst erhalten von R. CHENEVIX (*J. Phys. Chim. Delamétherie* **55** [1802] 103; *Gilb. Ann.* **12** [1803] 433) durch Umsetzung der Lsgg. von (NH₄)₂CO₃ mit Erdalkalichlorat. — Wird dargestellt durch Neutralisation von HClO₃-Lsg. mit NH₃- oder (NH₄)₂CO₃-Lsg. und Eindunsten der Lsg. im Exsiccator über H₂SO₄, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **5** [1890] 448), s. auch L. N. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **95** [1815] 97), L. J. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **91** [1814] 109). Das Salz scheidet sich in feinen Nadeln aus, nachdem die Lsg. die Dichte 1.25 erreicht hat. Beim Eindunsten muß die Lsg. durch Zusatz von NH₃ neutral oder schwach alkalisch gehalten werden, J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166), s. auch R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 117). — Durch Umsetzung der Lsg. von Ba- oder Ca-Chlorat mit (NH₄)₂CO₃-Lsg., A. WÄCHTER (*J. pr. Ch.* **30** [1843] 322), R. CHENEVIX (l. c.), R. SALVADORI (l. c.). — Über Darst. aus NaClO₃ und NH₄Cl s. J. GROSSMANN (*J. Soc. chem. Ind.* **15** [1896] 160). — Weitere Darstellungsmöglichkeiten: durch Umsetzung von (NH₄)₂SiF₆ mit KClO₃, J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 308), von saurem NH₄-Tartrat mit KClO₃, J. WOLF (*Phil. Mag.* [3] **23** [1843] 76). — Über die Bildg. von NH₄ClO₃ bei der Einw. von NH₃ auf ClO₂-Lsg. s. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 244. — Über die Annahme der Bildg. von kleinen Mengen NH₄ClO₃ bei der Einw. von Cl auf wss. NH₃ s. C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 386), R. FRESENIUS, A. HAARHAUS (*Z. anal. Ch.* **2** [1863] 60).

Bildungswärme. Die Bildungswärme des festen NH₄ClO₃ aus den Elementen ist nicht bestimmt worden. Über die Zersetzungswärme s. S. 194 unter „Sprengtechnische Daten“.

Heat of
Formation

Krystallform. Mikroskopisch kleine, optisch einachsige Nadeln, A. RIES laut GROTH, *Bd. 2*, S. 83; s. ferner A. WÄCHTER (*J. pr. Ch.* **30** [1843] 323). Dagegen erhält J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **5** [1890] 448) aus NH₄ClO₃-Lsgg. mikroskopisch kleine, dünne, fast quadrat. Tafeln mit einem Winkel von 85 $\frac{1}{2}$ °, die oft miteinander zu langen, geradlinigen Schnüren zusammengewachsen sind, das Licht diagonal auslöschen und mit dem monoklinen KClO₃ wahrscheinlich isomorph sind. Vgl. hierzu die Beobachtung von J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, 5. Aufl., Leipzig 1856, Bd. 3, S. 309), daß NH₄ClO₃ sowohl in Nadeln als auch, ähnlich dem KClO₃, in Blättern zu krystallisieren vermag. — Nach GROTH (l. c.) ist NH₄ClO₃ wahrscheinlich mit dem trigonalen KBrO₃ isomorph.

Crystal Form

Dichte. Etwa 1.80, J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17).

Density

Schmelzpunkt. Die Angaben sind infolge der Unbeständigkeit des Salzes widersprechend, vgl. H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208).

Melting
Point

Hygroskopizität. Nach R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 117) ist NH₄ClO₃ hygroskopisch, nach H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208) dagegen nicht.

Hygro-
scopicity

Zersetzung. Explosion. NH₄ClO₃, dessen explosive Natur bereits von L. J. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **91** [1814] 109) erkannt wurde, stellt eine sehr empfindliche und unbeständige, brisante Verb. dar, die bereits beim Aufbewahren bei gewöhnl. Temp. leicht explodiert und deshalb als Sprengstoff nicht zu verwenden ist. Um die Bildg. von NH₄ClO₃ zu vermeiden, dürfen NH₄-Verbb. nicht in Berührung mit Chloraten kommen. — G. E. DAVIS (*J. Soc. chem. Ind.* **15** [1896] 161) berichtet über die Zerstörung eines Gebäudes durch eine Explosion beim Eindampfen von NH₄ClO₃-Lsg.

Decom-
position.
Explosion

*Thermal
Decom-
position*

Thermischer Zerfall. Bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Aufbewahren zersetzt sich NH₄ClO₃ nach und nach unter Gelbfärbung und merklicher Cl₂-Entw.; nach einer von verschiedenen Umständen abhängigen Zeitdauer erfolgt schließlich explosionsähnlicher Zerfall, der sich bei größeren Mengen NH₄ClO₃ mit großer Gewalt vollzieht, J. GROSSMANN (*J. Soc. chem. Ind.* **15** [1896] 160), J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166), s. auch MITSCHERLICH laut C. RAMMELSBURG (*Pogg. Ann.* **52** [1841] 85), J. WONFOR (*Phil. Mag.* [3] **23** [1843] 76), E. GROSCHUFF (*Deutsche Mechaniker-Ztg.* **1912** 146). — Vollkommen reines Salz ist nach B. CARLSON (*Festskrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 259) relativ beständig, besonders wenn es in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. — Über die Zers. von festem NH₄ClO₃ in Ggw. von konz. NH₄ClO₃-Lsg. s. unter „Wäßrige Lösung von Ammoniumchlorat“ S. 195.

Der explosionsartige Zerfall findet nicht statt, wenn das Salz in dünner Schicht offen ausgebreitet wird oder wenn die sich entwickelnden gasförmigen Zersetzungsprod. durch einen Luftstrom oder durch Absorption dauernd entfernt werden, J. GELHAAR (l. c.), F. FAIRBROTHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2420). NH₄ClO₃ verliert dabei bis zu etwa 80% seines ursprünglichen Gew., J. GELHAAR (l. c.), nach F. FAIRBROTHER (l. c.) bis etwa 70%. Im Rückstand verbleibt NH₄NO₃, s. „Produkte der Zersetzung“ S. 195. Die Zers. verläuft anfangs sehr langsam; nach einigen Tagen nimmt ihre Geschwindigkeit bis zu einem Maximum rasch zu, nach insgesamt etwa 2 Wochen nimmt sie rasch ab. In einem geschlossenen Raum über NaOH zersetzt sich das Salz bedeutend schneller als im Luftstrom, da die flüchtigen, den weiteren Zerfall beschleunigenden Zersetzungsprod. hierbei langsamer entfernt werden. Im zugeschmolzenen Rohr ist die Zers. bereits nach 1 Woche beendet, im Vak. in Ggw. von Absorptionsmitteln dauert sie mehrere Monate, F. FAIRBROTHER (l. c.).

Bei erhöhter Temperatur. Beim Erhitzen zersetzt sich NH₄ClO₃ plötzlich mit roter Feuererscheinung, A. WÄCHTER (*J. pr. Ch.* **30** [1843] 323), s. auch L. N. VAUQUELIN (*Ann. Chim.* **95** [1815] 98). Das Salz kann bereits bei wenig erhöhter Temp. verpuffen. In nachfolgender Tabelle ist die Zeitdauer bis zum Eintritt des Verpuffens beim Erhitzen in offenen Gefäßen in Abhängigkeit von der Temp. und der Salzmenge wiedergegeben:

Temp. . .	40°*	70°*	90°**	90°*	100°**	100°*	120°**	140°**
g NH ₄ ClO ₃	3	0.5	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	0.3
Zeit . . .	11 Std.	45 Min.	6 Min.	10 bis 11 Min.	180 bis 190 Sek.	215 Sek.	51 bis 62 Sek.	20 bis 22 Sek.

* J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 18; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166). — ** H. KAST, HAID (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209). Vgl. ferner A. WÄCHTER (l. c.), R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 115). — Beim Berühren mit einer Flamme oder brennenden Zündschnur entzündet sich NH₄ClO₃ und brennt ab, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208, **22** [1927] 8).

Einfluß fremder Stoffe. Durch Zusatz von CaCO₃ oder Na₂CO₃ wird die Beständigkeit des NH₄ClO₃ wesentlich erhöht. Dagegen wird durch Säuren sowie durch Feuchtigkeit die Zers. beschleunigt; Spuren von Säuren lösen die Zers. des reinen Salzes aus, B. CARLSON (*Festskrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 259).

*Explosion by
Friction or
Impact*

Explosion durch Reibung oder Schlag. NH₄ClO₃ explodiert beim Verreiben in einer Porzellanreischale, PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 123), H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208, **22** [1927] 8); ebenfalls unter dem Fallhammer (Gew. 2 kg) bei 20 cm Fallhöhe, H. KAST (l. c.), vgl. J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 18; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166), PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c.).

*Explosion
by Initial
Ignition*

Explosion durch Initialzündung. NH₄ClO₃ ist gegen Initialimpuls sehr empfindlich. Bereits mit der schwächsten der gebräuchlichen Sprengkapseln erfolgt volle Detonation, auch bei freiliegenden Patronen von geringem Durchmesser; die Detonation wird über eine gewisse Entfernung auf eine andere Patrone übertragen, PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 123), s. auch H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208).

*Explosion
Data*

Sprengtechnische Daten, berechnet für die kub. Dichte 0.9 und Bildg. von gasförmigem H₂O. Explosionswärme: 459 kcal/kg; Explosionstemp.: 1850°; Gasvol.: 828 l/kg; spezif. Energie: 6652 kg/l; Detonationsgeschwindigkeit: 3300 m/sec; maximale Arbeitsleistung (Brisanz): 19800¹⁾; Aufbauchung

¹⁾ Definiert als Prod. aus spezif. Energie, kub. Dichte und Detonationsgeschwindigkeit.

im Bleiblock: 245 cm³, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208, **22** [1927] 8). Weitere Angaben s. bei J. GELHAAR (*Tekn. Tidsskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 18; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166), PH. NAOUM, R. AUF SCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 123). — R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 118) bestimmt experimentell die Explosionswärme (unter Bildg. von fl. H₂O) zu 698.5 cal/g.

Produkte der Zersetzung. Der bei der langsamen Zers. bei gewöhnl. Temp. entstehende feste Rückstand besteht aus NH₄NO₃, das frei von Cl' und ClO₄' ist, F. FAIRBROTHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2420), J. GELHAAR (*Tekn. Tidsskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 18; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166). Die gasförmigen, von alkal. Absorptionsmitteln nicht festgehaltenen Prodd. bestehen aus N₂ und geringen, wechselnden Mengen O₂. Die übrigen Gase gehen bei der Absorption in Chlorid und Chlorat über, Nitrit oder Nitrat bilden sich nicht. Während der langsamen Zers. in Ggw. von Absorptionsmitteln oder im Vak. tritt HCl nicht auf, F. FAIRBROTHER (l. c.).

Die zum explosiven Zerfall beim Aufbewahren des Salzes bei gewöhnl. Temp. führenden Rkk. verlaufen wahrscheinlich in folgender Weise: Zunächst findet ein langsamer Zerfall von NH₄ClO₃ unter Bildg. von N₂, Cl₂, HNO₃ und H₂O statt; HNO₃ reagiert mit NH₄ClO₃ unter Bildg. von freiem HClO₃ und ClO₂, die auf NH₄' unter Bildg. weiterer Mengen NO₂ und Cl₂-Entw. oxydierend einwirken, und zwar verlaufen diese Rkk. schneller als die erste Phase der Zers., F. FAIRBROTHER (l. c.).

Die erste Phase der plötzlichen Zers. beim Erwärmen von NH₄ClO₃ auf etwa 90° soll nach R. SALVADORI (*Ann. Chim. applic.* **6** [1916] 115, 118) unter Bildg. von NOCl und H₂O verlaufen. — Nach dem Verpuffen bestehen die Zersetzungsprodd. aus N₂, O₂, Cl₂, HCl, ClO₂, NO₂, H₂O in wechselnden Mengenverhältnissen, J. GELHAAR (l. c.).

Die Nachschwaden enthalten neben HCl erhebliche Mengen Chlor, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 208).

Löslichkeit. In Wasser ist NH₄ClO₃ leicht lösl., R. CHENEVIX (*J. Phys. Chim. Delamétherie* **55** [1802] 103; *Gilb. Ann.* **12** [1803] 433). — Löslichkeit in g NH₄ClO₃/100 g H₂O bei verschiedenen Temp.:

Temp.	0°	15°	30°	45°	60°	75°
g NH ₄ ClO ₃	28.7	38.8	53.4	72.1	94.9	115.3

J. GELHAAR (*Tekn. Tidsskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17). — Bei 15.5°: 42.3 g oder 0.417 Mol NH₄ClO₃/100 g H₂O, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 36).

In einer Lsg., die 1.863 Mol NH₃ in 100 g H₂O gelöst enthält, lösen sich bei 15.5° 0.61 Mol NH₄ClO₃. Die an Salz und an NH₃ von Atmosphärendruck gesätt. Lsg. enthält bei dieser Temp. 2.115 Mol NH₄ClO₃, 7.341 Mol NH₃/100 g H₂O, H. STAMM (l. c.), vgl. S. 55.

In wss. Äthylalkohol ist NH₄ClO₃ leicht lösl., R. CHENEVIX (l. c.), in absol. Alkohol sehr wenig lösl., A. WÄCHTER (*J. pr. Ch.* **30** [1843] 323).

Wäßrige Lösung von Ammoniumchlorat.

Dichte D der bei den Temp. t gesätt. Lsgg. bei denselben Temp.:

t	0°	15°	30°	45°	60°	75°
D	1.110	1.135	1.170	1.200	1.223	1.250

J. GELHAAR (*Tekn. Tidsskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17). — Spezif. Vol. der 0.25 n-NH₄ClO₃-Lsg. bei 25° s. E. RUPPIN (*Z. phys. Ch.* **14** [1894] 471).

Molrefraktion nach GLADSTONE-DALE für verschiedene Linien und Konzz. s. J. H. GLADSTONE (*J. chem. Soc.* **59** [1891] 595).

Elektrolyse. Bei der Elektrolyse von NH₄ClO₃-Lsgg. wird die Hälfte des Salzes unter stetiger N₂-Entw. zersetzt, während die andere Hälfte zu NH₄ClO₄ oxydiert wird, J. GELHAAR (*Tekn. Tidsskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 19; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166).

Hydrolyse. NH₄ClO₃-Lsgg. sind beim Sdp. merklich hydrolytisch gespalten. Über die Feststellung des relativen Hydrolysengrades durch Best. der beim Sdp. überdestillierten oder durch einen Luftstrom ausgetriebenen NH₃-Menge s. V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **87** [1905] 31), E. G. HILL (*J. chem. Soc.* **89** [1906] 1284, 1288).

Thermischer Zerfall. Gesätt. NH₄ClO₃-Lsg. ist bei Zimmertemp. beständig, E. GROSCHUFF (*Deutsche Mechaniker-Ztg.* **1912** 147), F. FAIRBROTHER (*J. Am. Soc.* **44** [1922] 2419). In Ggw. fester Stoffe zersetzt sich die Lsg. allmählich; in Ggw. größerer Mengen davon kann die Zers. stürmisch

Decom-
position
Products

Solubility

Aqueous
Solution of
Ammonium
Chlorate

Density

Molar
Refraction

Electrolysis

Hydrolysis

Thermal
Decom-
position

verlaufen. Ein Gemisch von 30 g festem NH_4ClO_3 mit 100 cm^3 konz. Lsg. fängt nach 3 Wochen an, sich allmählich zu verfärben und Gase zu entwickeln. Nach 5 Wochen ist die Lsg. intensiv gelb gefärbt, die Menge des Bodenkörpers hat abgenommen. Schließlich steigt die Temp. auf 30° bis 40° und das Gemisch explodiert, F. FAIRBROTHER (l. c.). — Verd. Lsgg. können zum Sieden erhitzt werden. Eine Lsg., die in 100 cm^3 40.5 g NH_4ClO_3 enthält, explodiert beim Kochen am Rückflußkühler nach 1 Std. Lsgg. mit 50 bis 60 g $\text{NH}_4\text{ClO}_3/100 \text{ cm}^3$ zersetzen sich plötzlich bei Temp. oberhalb 75°, J. GELHAAR (*Tekn. Tidskr. [Kemi, Bergsvetensk.]* **45** [1915] 17; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **11** [1916] 166), s. auch E. GROSCHUFF (l. c.). Unter den Prodd. der Zers. tritt HNO_3 auf, J. GELHAAR (l. c.). — Bei der Zers. von festem NH_4ClO_3 in Ggw. von Mutterlauge bildet sich Cl_2 , wahrscheinlich infolge der Einw. von Cl_2 auf H_2O , F. FAIRBROTHER (l. c.). — J. GELHAAR (l. c.) nimmt an, daß bei der Zers. der Lsg. als Zwischenprodd. HCl , NH_4Cl und NCl_3 auftreten sollen; vgl. hierzu die Deutung der Vorgänge bei der Zers. von festem NH_4ClO_3 , S. 195. Weitere Verss., den Reaktionsmechanismus zu deuten, s. bei B. CARLSON (*Festschrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 260).

Reaction with
Ammonia

Verhalten gegen Ammoniak. Aus der Erhöhung der Löslichkeit von NH_4ClO_3 durch NH_3 (s. S. 55) geht hervor, daß NH_4ClO_3 zur Bildg. von Amminen befähigt ist, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926), E. WEITZ, H. STAMM (*Ber.* **61** [1928] 1145).

Ammonium
Perchlorate

Ammoniumperchlorat NH_4ClO_4 .

Bildung und Darstellung.

Formation.
Preparation
Older
Literature

Ältere Angaben. G. S. SÉRULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 304; *Pogg. Ann.* **22** [1831] 298) erhielt NH_4ClO_4 als erster aus HClO_4 -Lsg. und NH_3 . — Darst. durch Umsetzung einer KClO_4 -Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ -Lsg., E. MITSCHERLICH (*Pogg. Ann.* **25** [1832] 300). — Durch Umsetzung einer NaClO_4 -Lsg. mit NH_4Cl -Lsg., Th. SCHLÄSING (*C. r.* **73** [1871] 1272). — Durch Umsetzung einer NaClO_4 -Lsg. mit NH_4NO_3 s. U. ALVISI (D. P. 103993 [1898]). — Durch Umsetzung von $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -Lsg. mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, P. GROTH (*Pogg. Ann.* **133** [1868] 228). — Über die Bildg. bei der Elektrolyse von NH_4ClO_3 -Lsgg. s. S. 195.

Preparation
in Pure
Form

Reindarstellung. Frisch dest. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lsg. wird mit der berechneten Menge HClO_4 -Lsg. versetzt, das abgeschiedene NH_4ClO_4 aus Wasser umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz im Vak. über P_2O_5 bei 110° getrocknet, A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **132** [1931] 429). — Durch Einleiten von reinem NH_3 in eine verd. HClO_4 -Lsg., H. H. WILLARD, G. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 288).

Industrial
Preparation

Technische Darstellung. Aus Sicherheitsgründen ist es angebracht, NH_4ClO_4 während der Darst. und des Transports feucht zu halten und es erst kurz vor dem Gebrauch bei Temp. unterhalb 100° zu trocknen. Vor der Berührung mit Chloraten muß NH_4ClO_4 geschützt werden, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 77).

Aus Natriumperchlorat und Ammoniumsulfat. Beim Vermischen der Lsgg. von NaClO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ findet unter Wärmeentw. eine Umsetzung zu NH_4ClO_4 und Na_2SO_4 statt. Infolge ihrer verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse lassen sich die Salze trennen; beim Abkühlen der möglichst konz. Lsg. fällt der größere Teil des NH_4ClO_4 aus. Um die gleichzeitige Abscheidung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu verhindern, darf hierbei eine Temp. von 26° nicht unterschritten werden. Beim Einkochen der Mutterlauge oder, vorteilhafter, beim Eindunsten bei 80° bis 85°, am besten im Vak., fällt wasserfreies Na_2SO_4 aus, das von der heißen Lsg. getrennt wird. Aus dem Filtrat wird der Rest des NH_4ClO_4 in fast reinem Zustande gewonnen, AKTIEBOLAGET CARLIT (D. P. 309550 [1916]; Schwz. P. 89408 [1917]), s. auch STOCKHOLMS SUPERFOSFAT FABRIKS AKTIEBOLAG, Erfinder B. CARLSON (Schwed. P. 29193 [1909]), O. B. CARLSON, übertr. an O. F. CARLSON (A. P. 985724 [1916]). — Die Trennung der Salze wird nach C. W. BAILEY, H. S. DENNY, A. J. DUNK (E. P. 125677 [1918]) dadurch erleichtert, daß die Abscheidung von Na_2SO_4 in Ggw. von überschüssigem NaClO_4 und die Abscheidung von NH_4ClO_4 in Ggw. von überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stattfindet. — Aus der Unters. des Systems NH_4ClO_4 - Na_2SO_4 - NaClO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2O bei 25° und 60°, s. unter „Ammonium und Natrium“, und der zugehörigen Teilsysteme geht hervor, daß die Abscheidung des Na_2SO_4 bei 60° und die des NH_4ClO_4 bei 25° sich leicht durchführen läßt. Am vorteilhaftesten geht man dabei von einer Lsg. äquivalenter Mengen NaClO_4 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aus und verwendet nach Abscheidung

beider Endprodd. die Mutterlauge zur Behandlung weiterer Mengen der Ausgangsprodd., F. A. FREETH (*Rec. Trav. chim.* **43** [1924] 496, 501, 507).

Weitere Methoden. Eine Lsg. von Ca(ClO₄)₂ oder Mg(ClO₄)₂ wird mit einer konz. Lsg. von NH₄Cl vermischt. Nach Abscheidung des ausgefällten NH₄ClO₄ wird die CaCl₂- bzw. MgCl₂-haltige Mutterlauge durch Behandlung mit Ca(OH)₂ von NH₄-Salzen befreit; daraufhin wird Ca(ClO₄)₂ bzw. Mg(ClO₄)₂ durch elektrolyt. Oxydation der Lsg. regeneriert, A. MIOLATI (D. P. 112682 [1899]). Wegen der schwierigen Befreiung des NH₄ClO₄ von Ca- oder Mg-Salzen ist dieses Verf. nicht vorteilhaft, G. ANGEL, J. GELHAAR in ULLMANN, 2. Aufl., Bd. 3, S. 303.

Bildungswärme für festes NH₄ClO₄ ($\frac{1}{2}$ N₂, 2H₂, $\frac{1}{2}$ Cl₂, 2O₂) = 79.7 kcal/Mol, M. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27** [1882] 219), vgl. H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209). Heat of Formation

Physikalische Eigenschaften.

Physical
Properties
Poly-
morphism

Polymorphie. Das bei gewöhnl. Temp. beständige rhomb. NH₄ClO₄ geht bei 240° in eine kub. Modifikation über, D. VORLÄNDER, E. KAASCHT (*Ber.* **56** [1923] 1157, 1160). — Über das Krystallgitter beider Modifikationen s. unten.

Crystal Form

Krystallform. Rhombisch bipyramidal. Achsenverhältnis a:b:c = 0.7932:1:1.2808, T. V. BARKER (*Z. Kryst.* **43** [1907] 533), praktisch übereinstimmend mit dem von A. E. H. TUTTON (*Pr. Roy. Soc. A* **111** [1926] 478) bestimmten Achsenverhältnis.

Kurze Prismen, in der Regel schlecht und unregelmäßig ausgebildet, T. V. BARKER (l. c.). Nach B. CARLSON (*Festskrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292) kann NH₄ClO₄ mehrere Dezimeter lange Krystalle bilden. — Vorherrschend sind die rhomb. Prismenfläche und die Basisfläche, nach denen auch vollkommene bzw. sehr gute Spaltbarkeit beobachtet wird, A. E. H. TUTTON (l. c.), T. V. BARKER (l. c.), s. auch P. GROTH (*Pogg. Ann.* **133** [1868] 198, **135** [1868] 665). — Weitere Angaben über NH₄ClO₄-Krystalle s. bei E. MITSCHERLICH (*Pogg. Ann.* **25** [1832] 300), J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **8** [1891] 16).

Über orientierte Krystallisation an verschiedenen Krystallflächen s. T. V. BARKER (*Z. Kryst.* **45** [1908] 15, 28), L. ROYER (*C. r.* **194** [1932] 621).

Isomorphie. Mischkrystallbildung. Ältere Angaben: E. MITSCHERLICH (l. c.), J. W. RETGERS (l. c. S. 17), P. GROTH (*Pogg. Ann.* **133** [1868] 198, 213, 224). — NH₄ClO₄ ist isomorph mit K-, Rb-, Cs-, TI-Perchlorat, mit Ammonium- und den Alkalipermananganaten. Besonders ähnlich ist es dem RbClO₄. Ferner ist die Krystallstruktur des NH₄ClO₄ analog derjenigen der Vertreter der Barytgruppe, A. E. H. TUTTON (l. c. S. 463, 484, 490), s. auch T. V. BARKER (l. c. S. 536, 539), F. RINNE (*C. Min.* **1924** 161); vgl. die Zusammenstellung der Kantenlängen der Elementarzellen der röntgenographisch untersuchten Verbb. bei P. P. EWALD, C. HERMANN (*Strukturbericht* 1913 bis 1928, S. 344, beigegeben der *Z. Kryst.*). — Über Mischkrystallbildg. mit KMnO₄ s. auch P. GAUBERT (*C. r.* **167** [1918] 493). — Über die Analogie der Gitterstruktur von NH₄ClO₄ mit der des Oxoniumperchlorats, (OH₃)ClO₄ bzw. HClO₄·H₂O, s. M. VOLMER (*Lieb. Ann.* **440** [1924] 200), vgl. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 375.

Die Gitterkonstante der bei höheren Temp. auftretenden kubischen Modifikation von NH₄ClO₄ ist von gleicher Größenordnung wie diejenige der kub. Modifikation der Perchlorate von K, Rb, Cs, TI, K. HERRMANN, W. ILGE (*Z. Kryst.* **75** [1930] 53), H. BRAEKKEN, L. HARANG (*Z. Kryst.* **75** [1930] 544).

Krystallstruktur. Rhombische Modifikation. Das bei gewöhnl. Temp. beständige NH₄ClO₄ besitzt ein rhomb. Krystallgitter und gehört dem Baryt(H 2)-Typ an, W. BÜSSEM, K. HERRMANN (*Z. Kryst.* **67** [1928] 405), C. GOTTFRIED, C. SCHUSTERIUS (*Z. Kryst.* **84** [1932/1933] 65), vgl. P. P. EWALD, C. HERMANN (*Strukturbericht* 1913 bis 1928, S. 344, beigegeben der *Z. Kryst.*). — Dimensionen des Elementarkörpers in Å:

Crystal
Structure

a = 9.22, b = 5.82, c = 7.45, berechnet aus dem Verhältnis der top. Achsen, A. E. H. TUTTON (*Pr. Roy. Soc. A* **111** [1926] 485),

a = 9.22, b = 5.80, c = 7.42, W. BÜSSEM, K. HERRMANN (l. c.),

a = 9.202 ± 0.006, b = 5.816 ± 0.004, c = 7.449 ± 0.005, C. GOTTFRIED, C. SCHUSTERIUS (l. c.).

Raumgruppe V_h⁶. Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln NH₄ClO₄, A. E. H. TUTTON (l. c.), W. BÜSSEM, K. HERRMANN (l. c.), C. GOTTFRIED, C. SCHUSTERIUS (l. c.). — Diagramme von Drehkrystallaufnahmen s. bei M. VOLMER (*Lieb. Ann.* **440** [1924] 200).

Jedes NH₄ ist von 12 O-Atomen umgeben; der mittlere Abstand NH₄—O beträgt 3.12 Å. Jedes Cl-Atom ist von 4 O-Atomen umgeben, die ein nicht vollkommen regelmäßiges Tetraeder bilden; der Abstand O—O im Tetraeder beträgt im Mittel 2.42 Å, der Abstand Cl—O 1.49 Å, s. hierzu auch die ausführliche Beschreibung der Atomanordnung und die Berechnung der Parameter, C. GOTTFRIED, C. SCHUSTERIUS (l. c. S. 70).

Kubische Modifikation. Die oberhalb 240° auftretende Modifikation hat ein flächenzentriertes kub. Gitter, wahrscheinlich vom NaCl(B 1)-Typ. Unter der Annahme, daß der Elementarwürfel 4 Molekeln enthält, berechnet sich seine Kantenlänge zu 7.63 Å, K. HERRMANN, W. ILGE (*Z. Kryst.* **75** [1930] 49, 56), 7.67 ± 0.02 Å, H. BRAEKKEN, L. HARANG (*Z. Kryst.* **75** [1930] 542, 544). — Raumgruppe T² oder T_d², K. HERRMANN, W. ILGE (l. c. S. 55), H. BRAEKKEN, L. HARANG (l. c. S. 545). — Die ClO₄-Gruppe, die die Stelle des Cl-Ions in dem Gitter des NaCl einnimmt, bildet ein dicht gepacktes Tetraeder mit dem Cl-Atom in der Mitte, K. HERRMANN, W. ILGE (l. c. S. 56, 60). Weiteres über die Atomlagen sowie über die Berechnung der Parameter s. K. HERRMANN, W. ILGE (l. c.), H. BRAEKKEN, L. HARANG (l. c. S. 546).

Zur Deutung des Überganges der kub. Modifikation in die rhomb. s. K. HERRMANN, W. ILGE (l. c. S. 61), vgl. F. RINNE (*C. Min.* **1924** 166).

Density

Dichte D. Ältere Bestst. s. F. W. CLARKE, A. STEPHAN (*Ber.* **12** [1879] 1398).

D₄ = 1.952, Mittelwert aus 6 Bestst. nach der Schwebemeth. bei 13.0° bis 13.7°, T. V. BARKER (*Z. Kryst.* **43** [1907] 535).

D₄²⁵ = 1.9518 ± 0.0001, Präzisionsbestst., Schwebemeth., P. WULFF, A. HEIGL (*Z. phys. Ch.* **A 153** [1931] 203).

Dichte der oberhalb 240° auftretenden kubischen Modifikation, berechnet aus röntgenograph. Daten: D = 1.732, K. HERRMANN, W. ILGE (*Z. Kryst.* **75** [1930] 49); D = 1.71, H. BRAEKKEN, L. HARANG (*Z. Kryst.* **75** [1930] 544).

Vapor

Dampfdruck. Angaben über Verflüchtigung s. unter „Thermischer Zerfall“ S. 199.

Pressure

Lichtbrechung. Brechungszahlen n für verschiedene Wellenlängen λ in mμ in den Richtungen der 3 Krystallachsen:

Optical**Refraction**

λ	671	656	589	535	509	486	431
n _α	1.4794	1.4798	1.4818	1.4840	1.4852	1.4865	1.4903
n _β	1.4809	1.4813	1.4833	1.4855	1.4868	1.4881	1.4919
n _γ	1.4855	1.4859	1.4881	1.4904	1.4917	1.4931	1.4969

A. E. H. TUTTON (*Pr. Roy. Soc. A* **111** [1926] 480). — Für Na-Licht (589 mμ) gegen Luft bei 25°: n_α = 1.48240 ± 0.00006, n_β = 1.48282 ± 0.00006, n_γ = 1.48680 ± 0.00006, P. WULFF, A. HEIGL (*Z. Kryst.* **77** [1931] 103). — Weitere Messungen, P. GROTH (*Pogg. Ann.* **133** [1868] 223), P. WULFF (*Z. Elektroch.* **34** [1928] 615).

Molrefraktion nach den opt. Achsen α, β und γ für die C-Linie (656 mμ) und die G-Linie (431 mμ) nach GLADSTONE-DALE R_{mol} und LORENTZ-LORENZ R'_{mol} und Moldispersion D'_{mol} = R'_{mol(G)} — R'_{mol(O)}:

	α	β	γ
R _{mol(O)}	28.88	28.97	29.25
R' _{mol(O)}	17.09	17.14	17.28
R' _{mol(G)}	17.41	17.46	17.61
D' _{mol}	0.32	0.32	0.33

A. E. H. TUTTON (l. c. S. 481). — Für die D-Linie:

R'_{mol} nach α: 17.17, nach β: 17.19, nach γ: 17.31

P. WULFF, A. HEIGL (l. c. S. 111, 118).

Doppelbrechung ist positiv, P. GROTH (l. c. S. 221). n_γ — n_α = 0.0044, P. WULFF, A. HEIGL (l. c.); s. ferner A. E. H. TUTTON (l. c.).

Tribolumin-**escence****Magnetic****Suscepti-****bility****Piezo-****electricity**

Triboluminescenz. Feinkrystallines NH₄ClO₄ ist nicht triboluminescent, M. TRAUTZ (*Z. phys. Ch.* **53** [1905] 44).

Magnetische Suszeptibilität. Spezif. Suszeptibilität.: — 0.396 × 10⁻⁶, N. PERAKIS, L. CAPATOS (*J. Phys. Rad.* [7] **6** [1935] 462; **C. 1936** I 3097).

Piezoelektrizität. NH₄ClO₄ ist nicht piezoelektrisch, A. HETTICH, H. STEINMETZ (*Z. Phys.* **76** [1932] 690).

Chemisches Verhalten.

Chemical
Reactions
In the Air

An der Luft. NH₄ClO₄ ist nicht zerflüchtig, H. E. ROSCOE (*Pr. Roy. Soc.* **11** [1860/1862] 501; *Lieb. Ann.* **121** [1862] 354) und an der Luft beständig, L. CARLSON (*Festskrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292). Es zieht jedoch beim Aufbewahren an feuchter Luft allmählich Wasser an; die Gewichtszunahme beträgt dabei im Mittel nach 2 Tagen 1.51%, nach 6 Tagen 3.36%, nach 14 Tagen 3.86%, nach 61 Tagen 12.16%, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 57).

Zersetzung. Explosion. NH₄ClO₄ ist eine verhältnismäßig schwer zur Explosion zu bringende, gegen Wärmewrkg. relativ wenig empfindliche Verb., die eine große Ähnlichkeit mit KClO₃ und NH₄NO₃ hat, aber empfindlicher als diese beiden Salze ist.

Decom-
position.
Explosion

Thermischer Zerfall. Bei Temp. bis zu 125° wird reines NH₄ClO₄ nicht verändert. Die Zers. beginnt bei etwa 130°, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 58), CH. GIRARD, F. LAROCHE (*Monit. scient.* [4] **23** [1909] 218). Beim Erhitzen auf 145° bis 150° wird das Salz zunächst gleichfalls nicht verändert. Nach 30 Std. fängt es an, allmählich an Gew. zu verlieren, ändert sein Aussehen und wird porös; die Zus. bleibt jedoch dieselbe. Nach 6 Tagen beträgt der Gewichtsverlust 30%. Beim Erhitzen im offenen Gefäß ist die Zers. weniger stark als beim Erhitzen in einem bedeckten Gefäß. Zusammengepreßtes Salz verliert in den ersten Tagen des Erhitzens weniger an Gew. als lockeres Pulver; der Unterschied verschwindet, sobald die Masse porös geworden ist. CH. GIRARD, F. LAROCHE (l. c.). Bei 110° zersetzt sich NH₄ClO₄ langsam weiter, wenn es vorher auf 180° bis zur Cl₂-Entw. erhitzt wurde, H. KAST (l. c.). Über die Zers. vom techn. NH₄ClO₄ bei 110° s. R. ESCALES (*Chloratsprengstoffe, Leipzig* 1910, S. 167).

Bei höheren Temp. verläuft die Zers. intensiver. Bei etwa 260° wird Sublimation, bei etwa 300° Entw. von braunen Dämpfen beobachtet, H. KAST (l. c.). Bei etwa 400° brennt das Salz ab, M. DODÉ (*C. r.* **200** [1935] 64). Oberhalb 240° verläuft die Zers. unter starker Wärmeentw., D. VORLÄNDER, E. KAASCHT (*Ber.* **56** [1923] 1161). Die Zers. erfolgt ohne vorhergehendes Schmelzen. Bei Annäherung einer Flamme tritt keine Entzündung ein, PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 122). Im Gegensatz dazu wird von R. ESCALES (l. c. S. 166) angegeben, daß das Salz sich bei der Berührung mit einer Flamme leicht entzündet, aber sofort wieder erlischt, sobald die Flamme entfernt wird. — Über das Verh. von NH₄ClO₄ gegen brennende Zündschnur, gegen glühendes Fe, beim Erhitzen über freier Flamme sowie über das Verpuffen des im Blechkasten eingeschlossenen Salzes beim Einlegen ins Feuer s. H. KAST (l. c. S. 8, 60), ferner PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c.).

Explosion durch Reibung, Schlag, Stoß. Beim Verreiben des Salzes in einer Reibschale wird schwaches Knistern beobachtet. Unter dem Fallhammer (Gew. 10 kg) erfolgt bei 15 cm Fallhöhe deutliche Detonation; vgl. auch die Zusammenstellung über Fallhammerverss., H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209, **22** [1927] 8, 78), s. ferner PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c.). Die Stoßempfindlichkeit von NH₄ClO₄ gleicht etwa derjenigen der Pikrinsäure, R. ESCALES (l. c. S. 166). — Durch geringe Mengen Feuchtigkeit werden die Empfindlichkeit gegen Schlag und die Sprengwrkg. nur unwesentlich abgeschwächt. Erst ein Gehalt von 5% H₂O übt einen merklichen Einfluß aus, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 77, 79), s. auch PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c.).

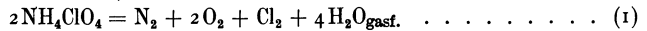
Explosion durch Initialzündung. Die Empfindlichkeit des NH₄ClO₄ gegen Initialimpuls ist sehr ähnlich der des NH₄NO₃ (vgl. S. 110). Zur Herbeiführung der Detonation ist ein besonders starker Initialimpuls erforderlich; sie hängt auch stark von äußeren Umständen ab, PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c.), R. ESCALES (l. c.), s. auch H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209), B. CARLSON (*Festskrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292).

Einfluß fremder Stoffe. Nach Beimischung von KClO₃ oder Fe₂O₃ zersetzt sich NH₄ClO₄ bereits bei 110° merklich. Durch Zusatz von Metallpulvern, Fe₂O₃, Holzkohle, Holzmehl, Kohlenwasserstoffen, organ. Nitroverb. wird die Temp. des Abbrennens meist beträchtlich herabgesetzt. Nach Zusatz von Holzkohle kann NH₄ClO₄ durch brennende Zündschnur gezündet werden, dagegen nicht nach Beimischung von Al, Zn, Fe₂O₃. Die Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung wird durch Zusatz größerer Mengen reaktionsfähiger Stoffe beträchtlich erhöht, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **22** [1927] 58, 77).

Sprengtechnische Daten, berechnet für eine kub. Dichte von 1.17 und Bildg. von gasförmigem H₂O: Explosionswärme 252 bis 266 kcal/kg; Explosionstemp. 1180° bis 1230°; Gasvol.

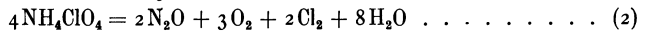
810 l/kg; spezif. Energie 4455 bis 4600 kg/l; Detonationsgeschwindigkeit etwa 3000 m/sec; maximale Arbeitsleistung (Brisanz, definiert als Prod. aus spezif. Energie, kub. Dichte und Detonationsgeschwindigkeit) 16000, Aufbauchung im Bleiblock 205 bis 220 cm³, H. KAST (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209, **22** [1927] 8, 77, 79, s. auch **15** [1920] 183; *Z. ang. Ch.* **36** [1923] 74, 338). Weitere, meist abweichende Angaben s. bei R. ESCALES (l. c. S. 166, 194), PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (l. c. S. 121).

Mechanismus und Produkte der Zersetzung. Die explosiven Eigenschaften von NH₄ClO₄ werden bereits von M. BERTHELOT (*C. r.* **93** [1881] 245; *Ann. Chim. Phys.* [5] **27** [1882] 220; *Sur la Force des Matières Explosives*, Paris 1883, Bd. 2, S. 113) erkannt. Nach seiner Auffassung soll sich das Salz unter Entw. von 38.3 kcal/Mol nach

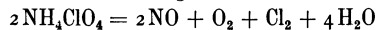


zersetzen. Auch nach CH. GIRARD, F. LAROCHE (*Monit. scient.* [4] **23** [1909] 220) sollen die gasförmigen Prodd. der langsamen Zers. bei 150° aus N₂, O₂, Cl₂ und H₂O, der noch nicht zersetzte feste Rückstand aus NH₄Cl-freiem NH₄ClO₄ bestehen. Nach P. GROTH (*Pogg. Ann.* **133** [1868] 228 Fußnote) soll sich das Salz zum Teil in NH₄Cl und O₂ zersetzen.

Diese Angaben treffen für die langsame Zers. und für das Verpuffen des Salzes, d. h. für Zers. bei mäßigen Temp., nicht zu. Von etwa 150° an verläuft die Zers. nach

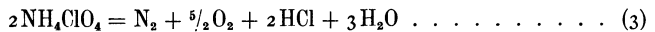


N₂ wird nur in Spuren entwickelt, es bilden sich ferner Spuren von höheren N- und von Cl-Oxyden. Daneben dissoziiert ein Teil des Salzes; an kalten Stellen setzt sich ein Sublimationsprod. ab, das aus reinem NH₄ClO₄ besteht. Oberhalb 300° nimmt die Entw. von N₂ und höheren N-Oxyden zu, aber auch in der Nähe von 400° ist Rk. (2) vorherrschend. Der bei etwa 400° erfolgende plötzliche Zerfall verläuft auf andere Weise. Außer Cl₂ und H₂O enthalten die Prodd. der Zers. fast nur gebundenen Stickstoff entsprechend der Gleichung:



Das zunächst entstandene NO reagiert dabei mit O₂ und Cl₂ unter Bildg. von NO₂, N₂O₃ und NOCl, die in wechselnden Verhältnissen auftreten, M. DODÉ (*C. r.* **200** [1935] 64).

Beim explosiven Zerfall, also bei hoher Temp., soll nach M. BERTHELOT (*Sur la Force des Matières Explosives*, Paris 1883, Bd. 2, S. 188) Rk. (1) vorherrschen, gleichzeitig aber ein kleinerer Teil des Salzes nach



zerfallen; s. auch PH. NAOUM, R. AUFSCHLÄGER (*Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **19** [1924] 121). — Aus thermodynam. Überlegungen geht dagegen hervor, daß Rk. (3) vorwiegen muß, da bei den hohen Temp. während der Detonation das Gleichgewicht: 4HCl + O₂ ⇌ 2Cl₂ + 2H₂O nach links verschoben sein muß. Auch werden in den Nachschwaden der Explosion neben HCl nur sehr geringe Mengen von Cl₂ gefunden, H. KAST (*Z. ang. Ch.* **36** [1923] 337; *Z. gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen* **21** [1926] 209, **22** [1927] 33, 77).

Reaction with Acids

Verhalten gegen Säuren. NH₄ClO₄ ist gegen Säuren beständig, B. CARLSON (*Festschrift Peter Klason*, Stockholm 1910, S. 292). Von Königswasser wird es angegriffen; das Gemisch hinterläßt beim Eindampfen keinen Rückstand, TH. SCHLÆSING (*C. r.* **73** [1871] 1273).

Solubility In Water

Löslichkeit.

In Wasser. Löslichkeit zwischen 0° und 84.7° (Bodenkörper NH₄ClO₄) in Gew.-% NH₄ClO₄:

Temp.	0°	0°	15.2°	25°	25°	25°	30°
Gew.-%	10.73 ¹⁾	10.74 ²⁾	15.95 ¹⁾	19.64 ³⁾	19.95 ⁴⁾	20.02 ²⁾	21.87 ⁵⁾
Temp.	45°	55.2°	60°	65.1°	75°	75°	84.7°
Gew.-%	28.02 ²⁾	31.55 ¹⁾	33.64 ²⁾	35.77 ¹⁾	39.05 ¹⁾	39.45 ²⁾	42.54 ¹⁾

¹⁾ A. MAZZUCHELLI, A. ROSA (*Atti Linc.* [5] **30** II [1921] 272), zum Teil Mittelwerte; Angaben im Auszug. — ²⁾ F. A. FREETH (*Rec. Trav. chim.* **43** [1924] 479). — ³⁾ I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 640). — ⁴⁾ H. H. WILLARD, G. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 294). — ⁵⁾ R. M. CAVEN, G. BRYCE (*J. chem. Soc.* **1934** 515).

Interpolationsformel:

$$\text{Gew.-% NH}_4\text{ClO}_4 = 10.696 + 0.3617 t + 0.000263 t^2$$

A. MAZZUCHELLI, A. ROSA (l. c.).

Weitere Angaben über die Löslichkeit bei 14.5°, 15°, 18°, K. A. HOFMANN, K. HÖBOLD, F. QUOOS (*Lieb. Ann.* **386** [1912] 306, 311). — Wesentlich abweichende Werte für die Löslichkeit: zwischen 0° und 107°, B. CARLSON (*Festschrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292), bei 15.5°, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 34). — Die Angabe von R. G. THIN, A. C. CUMMING (*J. chem. Soc.* **107** [1915] 364) über die Löslichkeit bei 14.2° ist nicht zutreffend, A. SEIDELL (*Solubilities*, 2. Aufl., *New York* 1919, Bd. 1, S. 43). — Ältere Angaben: G. S. SÉRULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 304; *Pogg. Ann.* **22** [1831] 298).

Der eutektische Punkt Eis + NH₄ClO₄ liegt nach A. MAZZUCHELLI, A. ROSA (l. c.) bei -2.72° und 9.84 Gew.-% NH₄ClO₄, nach F. A. FREETH (l. c.) bei -2.7° und 9.8 Gew.-% NH₄ClO₄.

In anderen Lösungsmitteln. S. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumperchlorat“ S. 202.

Wäßrige Lösung von Ammoniumperchlorat.

Lösungswärme. Bei 20°: -6.36 kcal/Mol NH₄ClO₄ beim Auflösen von 1 Tl. NH₄ClO₄ in 40 Tl. Wasser, M. BERTHELOT (*C. r.* **93** [1881] 243; *Ann. Chim. Phys.* [5] **27** [1882] 219).

Dichte D. Bei 15° und 25°, interpoliert aus Messungen an 5-, 10- und 15%igen Lsgg.:

Gew.-% NH ₄ ClO ₄	2	4	6	8	10	12	14
D ₄ ¹⁵	1.0088	1.0186	1.0286	1.0387	1.0490	1.0594	1.0700
D ₄ ²⁵	1.0065	1.0160	1.0257	1.0355	1.0455	1.0557	1.0660

A. MAZZUCHELLI, S. ANSELMI (*Gazz.* **52** I [1922] 149); s. hier auch Interpolationstorneln. — Dichte der 0.1, 0.2 und 0.5 n-Lsgg. bei 18° s. A. HEYDWEILLER (*Z. anorg. Ch.* **116** [1921] 42). — Spezif. Vol. der 0.25 n-Lsg. bei 25° s. E. RUPPIN (*Z. phys. Ch.* **14** [1894] 472).

Dichte der gesättigten Lösung: D₃²⁵ = 1.0982, H. H. WILLARD, G. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 294), D₄²⁵ = 1.095, I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 640). — Weitere Angaben bei B. CARLSON (*Festschrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292).

Volumenänderung beim Lösen. NH₄ClO₄ löst sich bei 15° unter Kontraktion, bei 25° unter Dilatation, A. MAZZUCHELLI, S. ANSELMI (l. c. S. 150). — Über das scheinbare Vol. des in Wasser und in wss. HClO₄-Lsgg. gelösten Salzes, berechnet aus Dichtemessungen, s. A. MAZZUCHELLI, D. PRÒ (*Gazz.* **56** [1926] 104).

Siedepunkt der gesätt. Lsg.: 107°, B. CARLSON (*Festschrift Peter Klason, Stockholm* 1910, S. 292).

Gefrierpunktserniedrigung Δ:

Mol NH ₄ ClO ₄ /1000 g H ₂ O	0.2135	0.3616	0.5350	0.8069
Δ	0.709	1.189	1.755	2.656

K. JABŁCZYŃSKI, J. WOJCIECHOWSKA (*Roczniki Chemii* [poln.] **13** [1933] 172). — Ältere Messung, F. M. RAOULT (*C. r.* **98** [1884] 509).

Lichtbrechung. Brechungszahl n bei 15° und 25° für die D-Linie und spezif. Brechung R₁, berechnet für das wasserfreie Salz (Definition s. „Chlor“ Syst.-Nr. 6, S. 381):

Gew.-% NH ₄ ClO ₄	5		10.03		15.32	
	15°	25°	15°	25°	15°	25°
n	1.33718	1.33607	1.34101	1.33974	1.34519	1.34379
R ₁	0.2484	0.2476	0.2477	0.2478	0.2476	0.2481

A. MAZZUCHELLI, A. VERCILLO (*Gazz.* **55** [1925] 500). — Brechungszahldifferenz n_{Lsg.} — n_{H₂O} und Molrefraktion (LORENTZ-LORENZ) R'_{mol} für 18° und Na-Licht; Konz. C_{val} in Äquival/l:

C _{val}	0	0.3	0.5	1
10 ⁵ (n _{Lsg.} — n _{H₂O})	—	251.6	417	829
R' _{mol}	17.46	17.48	17.49	17.46

Molrefraktion für unendlich lange Wellen und extreme Verd., sogenannte Nullrefraktion R'_∞ = 17.30, A. HEYDWEILLER (*Phys. Z.* **26** [1925] 532, 539, 546). — Ältere Bestst. der Molrefraktion einer 6.13%igen Lsg. für verschiedene Wellenlängen, J. H. GLADSTONE (*J. chem. Soc.* **59** [1891] 595).

Ramanspektrum. Ramanfrequenzen einer gesätt. wss. Lsg. Δν in cm⁻¹: 3599, 1109, 930, 626, 423. Bis auf die erste werden alle Frequenzen dem ClO₄' zugeschrieben, Z. OLLANO (*N. Cim.* **9** [1932] 57; vgl. *Rendic. Seminario Facoltà Sci. Univ. Padova* **2** [1932] 6), vgl. auch P. KRISHNAMURTI (*Indian J. Phys.* **5** [1930] 646).

In Other Solvents
Aqueous Solution of Ammonium Perchlorate
Heat of Solution
Density

Boiling Point
Freezing Point
Depression

Optical Refraction

Raman Spectrum

Electric Conductivity **Elektrische Leitfähigkeit.** Äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 18°; $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:
 $C_{\text{val}} = 1, \Lambda = 83.9$; $C_{\text{val}} = 0.5, \Lambda = 90.3$; $C_{\text{val}} = 0.2, \Lambda = 96$

A. HEYDWEILLER (*Z. anorg. Ch.* **116** [1921] 42).

Nature of the Solution **Konstitution der Lösung.** Faktor $i = 2.14$, berechnet aus Gefrierpunktsunterss., A. MAZZUCHELLI, A. ROSA (*Atti Linc.* [5] **30** II [1921] 272).

Dissoziationskonstante K , berechnet aus kryoskop. Messungen unter Berücksichtigung der Hydratation auf Grund einer neuen Gleichgewichtsgleichung. Das Salz ist in wss. Lsg. nicht assoziiert, K. JABŁCZYŃSKI, J. WOJCIECHOWSKA (*Roczniki Chemji* [poln.] **13** [1933] 172).

Reaction on Heating **Verhalten beim Erhitzen.** Konz. Lsgg. sind noch bei etwa 85° praktisch beständig. In der sd. Lsg. zerfällt ein Teil des NH_4ClO_4 in HClO_4 und NH_3 ; dieses entweicht und die Lsg. wird sauer, AKTIEBOLAGET CARLIT (D. P. 309550 [1916]), s. auch G. S. SÉRULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 304; *Pogg. Ann.* **22** [1831] 298).

Reaction with Ammonia **Verhalten gegen Ammoniak.** Aus der starken Erhöhung der Löslichkeit von NH_4ClO_4 in Wasser durch NH_3 geht hervor, daß NH_4ClO_4 auch in wss. Lsg. eine ausgesprochene Neigung zur Bildg. von Amminen hat, E. WEITZ, H. STAMM (*Ber.* **61** [1928] 1144), H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926); vgl. unten bei Löslichkeit in wss. NH_3 -Lsg., ferner „Das System NH_4ClO_4 - NH_3 “ S. 203.

Nonaqueous Solution of Ammonium Perchlorate Inorganic Solvents **Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumperchlorat.**

Anorganische Lösungsmittel. Über die Löslichkeit in flüssigem Ammoniak s. „Das System NH_4ClO_4 - NH_3 “ S. 203.

Löslichkeit in wäßriger Ammoniaklösung von der Konz. C_{val} in Äquival NH_3/l Lösungsm. bei 25° und Dichte D der an NH_4ClO_4 gesätt. Lsgg.:

C_{val}	0	0.443	0.876	1.303	1.731	2.59
g $\text{NH}_4\text{ClO}_4/100$ g Lsg.	19.64	19.81	20.16	20.68	21.14	22.23
D_4^{25}	1.095	1.092	1.089	1.088	1.086	1.084

I. M. KOLTHOFF, V. A. STENGER (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 640). Auch aus den Messungen bei 15.5° von H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 34) geht hervor, daß mit zunehmender NH_3 -Konz. die Löslichkeit von NH_4ClO_4 gleichmäßig ansteigt. Durch Zugaben von NH_3 kann die Löslichkeit von NH_4ClO_4 in Wasser unbegrenzt gesteigert werden; eine an NH_4ClO_4 und an NH_3 gleichzeitig gesätt. Lsg. ist daher bei den gegebenen Versuchsbedingungen (15.5°, NH_3 unter Atmosphärendruck) nicht zu erhalten, H. STAMM (l. c. S. 10). S. hierzu das Kapitel über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von NH_3 und NH_4 -Salzen auf S. 54.

Über die Dichte der Lsgg. von NH_4ClO_4 in wss. Überchlorsäure bei 15° und 25° s. A. MAZZUCHELLI, D. PRÒ (*Gazz.* **56** [1926] 104). — Über die Löslichkeit in wss. Überchlorsäure s. J. SCHUMPELT (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1931, S. 26). — Über die Löslichkeit in wss. Ammoniumsulfat- und Natriumperchlorat-Lsgg. s. die entsprechenden Systeme unter „Ammonium und Schwefel“ bzw. „Ammonium und Natrium“.

Organic Solvents **Organische Lösungsmittel.** Nitromethan. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 25° von Lsgg. in CH_3NO_2 von der Dichte $D_4^{25} = 1.1312$; $C_{\text{val}} = \text{Äquival } \text{NH}_4\text{ClO}_4/\text{l}$:

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	10.54	7.719	5.435	3.415	2.025	1.065
Λ	114.6	117.0	119.5	121.8	123.7	125.3

Grenzwert der Leitfähigkeit $\Lambda_\infty = 128.3$ rez. Ohm, C. P. WRIGHT, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*J. chem. Soc.* **1931** 204).

Methylalkohol. Löslichkeit in Methylalkohol von der Dichte $D_4^{25} = 0.78735$ bei 25°: 6.41 Gew.-% NH_4ClO_4 ; Dichte der gesätt. Lsg.: $D_4^{25} = 0.8218$, H. H. WILLARD, G. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 294). — Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 25° von Lsgg. in Methylalkohol von der Dichte $D_4^{25} = 0.7864$; $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

$C_{\text{val}} \cdot 10^4$	11.712	7.955	5.520	3.411	1.792	0.927
Λ	118.00	119.92	121.44	123.06	124.75	125.83

S. auch weitere Messungsreihen. Grenzwert der Leitfähigkeit $\Lambda_\infty = 128.9$ rez. Ohm, A. UNMACK, E. BULLOCK, D. M. MURRAY-RUST, H. HARTLEY (*Pr. Roy. Soc. A* **132** [1931] 435).

Äthylalkohol. NH_4ClO_4 ist in Alkohol wenig lösl., G. S. SÉRULLAS (*Ann. Chim. Phys.* [2] **46** [1831] 304; *Pogg. Ann.* **22** [1831] 298). — Löslichkeit in Äthylalkohol von der Dichte $D_4^{25} = 0.78515$ bei 25°: 1.872 Gew.-% NH_4ClO_4 ; Dichte der gesätt. Lsg.: $D_4^{25} = 0.79505$, H. H. WILLARD, G. F. SMITH

(l. c.). — Löslichkeit in 98.8%igem Äthylalkohol bei 25.2°: im Mittel 1.965 Gew.-% NH₄ClO₄; in einer Lsg. von 0.2% Überchlorsäure in 98.8%igem Äthylalkohol: 1.98 Gew.-% NH₄ClO₄, R. G. THIN, A. C. CUMMING (*J. chem. Soc.* **107** [1915] 364). — Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 25° von Lsgg. in Äthylalkohol von der Dichte $D_4^{25} = 0.7851$; $C_{val} = \text{Äquival/l}$:

$C_{val} \cdot 10^4$	14.8489	10.7749	7.8058	4.5265	2.1731	0.9947
Λ	44.87	46.05	47.08	48.52	49.91	50.83

S. auch weitere Messungsreihen, ferner über den Einfluß geringer Mengen H₂O auf die Leitfähigkeit. Grenzwert der Leitfähigkeit $\Lambda_\infty = 53.0$ rez. Ohm, M. BARAK, H. HARTLEY (*Z. phys. Ch.* A **165** [1933] 280).

Weitere Lösungsmittel. Löslichkeit in verschiedenen Lösungsm. bei 25° und Dichten D der reinen Lösungsm. und der gesätt. Lsgg.:

	n-Propyl- alkohol	n-Butyl- alkohol	Isobutyl- alkohol	Aceton	Äthyl- acetat
D_4^{25} des Lösungsm.	0.7993	0.8059	0.7981	0.7852	0.8945
Gew.-% NH ₄ ClO ₄	0.385	0.017	0.127	2.21	0.032
D_4^{25} der gesätt. Lsg.	0.8016	0.8069	0.7988	0.7997	0.8947

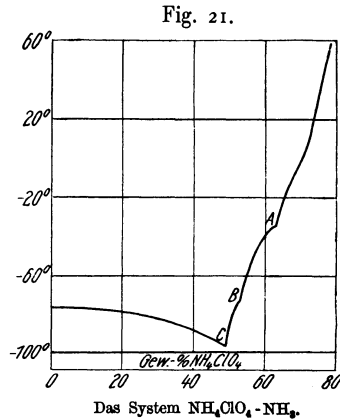
In Äthyläther ist NH₄ClO₄ unlösl., H. H. WILLARD, G. F. SMITH (l. c.). — Über die Löslichkeit in Gemischen von Methylalkohol und Äthylacetat bei 25° s. G. F. SMITH (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 765).

Das System NH₄ClO₄-NH₃.

The
NH₄ClO₄-
NH₃ System

NH₄ClO₄ ist bei gewöhnl. Temp. unter einem NH₃-Druck von 1 Atm. zerfließlich, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 38), C. MAZZETTI, F. DE CARLI (*Gazz.* **56** [1926] 29).

Die Löslichkeit von NH₄ClO₄ in fl. NH₃ zwischen etwa -100° und 52° ist in Fig. 21 dargestellt. Als Bodenkörper treten außer NH₃ und NH₄ClO₄ die Ammine NH₄ClO₄ · 6NH₃ und NH₄ClO₄ · 4NH₃ auf. Das Eutektikum NH₃-NH₄ClO₄ · 6NH₃ (Punkt C) liegt bei -97° und 49 Gew.-% NH₄ClO₄, das Eutektikum NH₄ClO₄ · 6NH₃-NH₄ClO₄ · 4NH₃ (Punkt B) bei -72° und 53.5 Gew.-% NH₄ClO₄, das Eutektikum zwischen NH₄ClO₄ · 4NH₃ und (wahrscheinlich) NH₄ClO₄ (Punkt A) bei -34° und 63.35 Gew.-% NH₄ClO₄. Oberhalb 10° sind die Messungen unter erhöhtem Druck ausgeführt. Der Sättigungsdruck der bei 10° mit NH₄ClO₄ gesätt., 72.42 Gew.-% davon enthaltenden Lsg. liegt nur wenig unter 1 Atm., C. MAZZETTI, F. DE CARLI (l. c. S. 31). — Bei 25° beträgt die Löslichkeit nach H. HUNT, L. BONCYK (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3529) 137.93 g NH₄ClO₄/100 g NH₃, stark abweichend von den Angaben von C. MAZZETTI, F. DE CARLI (l. c.).



In einer bei Atmosphärendruck und gewöhnl. Temp. hergestellten Lsg. von NH₄ClO₄ in NH₃ lösen sich beträchtliche Mengen NH₄Cl auf, H. STAMM (l. c.).

NH₄ClO₄ · 6NH₃ und NH₄ClO₄ · 4NH₃. Über die Existenz dieser beiden Ammine s. das oben beschriebene System NH₄ClO₄-NH₃.

NH₄ClO₄ ·
6NH₃ and
NH₄ClO₄ ·
4NH₃

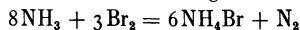
Ammonium und Brom.

Ammoniumbromid NH₄Br.

Bildung und Darstellung.

Ammonium
and
Bromine
Ammonium
Bromide
Formation.
Preparation
Formation

Bildung. Bei Vereinigung von NH₃ und HBr in gasförmigem Zustand oder in wss. Lsg. bildet sich weißes, kristallisiertes NH₄Br. Es entsteht auch bei der Rk. von gasförmigem NH₃ oder NH₃-Lsgg. mit Brom, A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **32** [1826] 358; *Pogg. Ann.* **8** [1826] 329). Die letzte Rk. verläuft unter N₂-Entw. nach der Gleichung



A. J. BALARD (*Ann. Phil. Thomson* [2] **12** [1826] 413, 414), W. MOLDENHAUER, M. BURGER (*Ber.* **62**

[1929] 1616). In alkal. Lsg. bildet sich anscheinend als Zwischenprod. NH_4 -Hypobromit, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387), W. MOLDENHAUER, M. BURGER (l. c.), vielleicht auch Bromat, das sowohl bei neutraler als auch bei alkal. Rk. der Lsg. entsteht und beim Eindampfen der Lsg. auf dem Wasserbad sich leicht zersetzt, E. BOSETTI (*Arch. Pharm.* **227** [1889] 120); vgl. dagegen K. THÜMMEL (*Arch. Pharm.* **226** [1888] 1126). — Nach W. MUTHMANN, E. SEITZER (*Ber.* **30** [1897] 630) entsteht NH_4Br beim Kochen der Verb. $\text{N}_3\text{S}_4\text{Br}$ mit Wasser neben S und SO_2 . — Über period. Ringbildg. bei der Vereinigung von gasförmigem NH_3 und HBr s. A. E. KOENIG (*J. phys. Chem.* **24** [1920] 474).

*Preparation
in Pure
Form*

Reindarstellung. Für die Reindarst. werden folgende Vorschriften angegeben: In eine reine HBr -Lsg. wird reines gasförmiges NH_3 so lange eingeleitet, bis die Lsg. schwach ammoniakalisch ist; daraufhin wird der Inhalt der Platinschale bis zur Trockne eingedampft, zerkleinert und im Exsiccator über KOH oder H_2SO_4 getrocknet. Durch Sublimieren kann das Salz wegen seiner Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt werden, J. S. STAS (*Mém. Acad. Belg.* **43** Nr. 6 [1882] 40). — Man läßt 75 cm^3 Br aus einem Tropftrichter mit fein ausgezogener Spitze unter dauerndem Schütteln langsam in einen Kolben einlaufen, der 220 cm^3 konz. (30%ige) NH_3 -Lsg. enthält und mit Eiswasser gekühlt wird. Bis zum Ende der Rk. muß das Reaktionsgemisch stark ammoniakalisch bleiben. Man kocht dann bis zum Verschwinden des freien NH_3 und dampft zur Krystallisation ein. Ausbeute 220 g , H. ERDMANN (*Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate, 2. Aufl., Frankfurt a. M.* 1899, S. 64). — Zur Darst. für Molekulargewichtsbest. wird das von allen C-Verbb. freie NH_3 in eine Platinschale mit Wasser hineindestilliert. Hierzu wird dann reinstes Br tropfenweise so hinzugefügt, daß es durch die Fl. in einen kleinen Porzellantiegel fällt, der auf dem Boden der Schale steht. Auf diese Weise wird die Berührung von Br mit Pt vermieden, T. W. RICHARDS, E. MUELLER (*Z. anorg. Ch.* **53** [1907] 430). Die Rk. verläuft außerordentlich heftig unter explosionsartiger O_2 -Entw. und Bildg. dichter, weißer Nebel von NH_4Br . Damit die Verluste nicht zu groß werden, muß die NH_3 -Lsg. stark verdünnt und gekühlt werden. Zweckmäßig erfolgt auch das Eintropfen durch ein als Deckel des Reaktionsgefäßes dienendes durchbohrtes Uhrglas, dem ein weiter umgekehrter Trichter aufgestülpt wird, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* **B 10** [1930] 350). — Über die Darst. von reinstem NH_3 vgl. z. B. unter der Reindarst. von NH_4Cl , S. 150. — Über die Darst. großer Mengen von NH_4Br aus NH_3 -Lsg. und fl. Brom s. F. CHEMNITZ (*Ch. Ztg.* **51** [1927] 588). — Zur Darst. aus Eisen(II, III)-bromid wird Fe mit Kalkmilch ausgefällt und das entstehende CaBr_2 mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ umgesetzt. Aus der klaren Lsg. wird mit BaBr_2 das noch vorhandene SO_4^{2-} mit NH_4 -Carbonat Ca und Ba entfernt, das Filtrat mit HBr angesäuert und zur Krystallisation eingedampft, J. KNOBLOCH (*Pharm. Ztg.* **42** [1897] 190).

Über die Darst. größerer Krystalle von bestimmter Form s. unter „Krystallform“ S. 205. — Techn. Darst. großer Krystalle durch Zusatz von Auszügen aus Holz, pflanzlichen Stoffen oder durch Zusatz von Pektinstoffen zur Mutterlauge, CHEMISCHE FABRIK GROSS-WEISSANDT G. M. B. H., P. SEIDLER (D. P. 519517 [1927]).

*Heat of
Formation*

Bildungswärme. Bildungswärme für festes Salz in kcal/Mol:

$(\frac{1}{2}\text{N}_2, 2\text{H}_2, \text{Br}_{\text{fl}}) = 65,350$, J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen, Leipzig* 1882, Bd. 2, S. 406; *J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 477); $66,4$, M. BERTHELOT (*Thermochimie, Paris* 1897, Bd. 2, S. 222).

$(\text{NH}_3_{\text{gas}}, \text{HBr}_{\text{gas}}) = 45,020$, J. THOMSEN (l. c.); $45,6$, M. BERTHELOT (l. c.). — S. auch „Sublimationswärme“ S. 208.

$(\text{NH}_4, \text{Br}) = 83,15$, berechnet aus einer Beziehung zwischen Bildungswärme und ultraroten Eigenfrequenzen, A. BALANDIN (*Z. phys. Ch.* **118** [1925] 115).

*Physical
Properties*

Physikalische Eigenschaften.

Polymorphism

Polymorphie. NH_4Br existiert in drei Modifikationen. Die bei Zimmertemp. beständige kub. Modifikation geht bei $137,8^\circ$ in eine andere kub. Form über. Bei -38° findet Umwandlung in eine dritte Modifikation statt, die ein tetragonales Gitter besitzt.

*Transition at
High Temperature*

Umwandlung bei hoher Temperatur. Die Dimorphie von NH_4Br bei höherer Temp. wurde zuerst von O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10** [1885] 321) vermutet. — Die Abkühlungskurven zeigen eine gut ausgeprägte, der reversiblen Umwandlung entsprechende Unstetigkeit bei 109° . Bei derselben Temp. läßt sich im Dilatometer eine schwache Kontraktion der Krystalle bei der Abkühlung feststellen. Im Vergleich zu NH_4Cl scheint die NH_4Br -Umwandlung von einer größeren Wärmetönung, aber kleineren Volumenänderung begleitet zu sein. Die Umwandlung läßt sich unter dem Mikroskop

beobachten, R. C. WALLACE (*C. Min.* 1910 35). Zahlenwerte für die Volumenänderung und Umwandlungswärme auch bei gewöhnl. Druck s. unten bei „Druckabhängigkeit“. — Aus dem Verlauf der Abkühlungs- und der Erhitzungskurven schließen A. SMITH, H. E. EASTLACK (*J. Am. Soc.* 38 [1916] 1262), daß der Umwandlungspunkt zwischen 130° und 143° liegen muß. — Ähnliche Messungen von F. E. C. SCHEFFER (*Pr. Acad. Amsterdam* 19 [1917] 799) ergeben für den Umwandlungspunkt Temp. von 124° bis 147°. In Ggw. von Glycerin, das die Verzögerung der Umwandlung aufzuheben vermag, läßt sich die Umwandlungstemp. genauer zu 137.3° bis 139.5° bestimmen. Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der beiden Modifikationen liegt nach den Bestst. von F. E. C. SCHEFFER (l. c. S. 801) bei 137.4°. — Löslichkeitsbestst. bis 170° ergeben eine dem Umwandlungspunkt entsprechende Unstetigkeit auf der Löslichkeitskurve bei 137.3°, A. SMITH, H. E. EASTLACK (l. c. S. 1264). — Nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* 52 [1916/1917] 137) ist der Umwandlungspunkt von NH₄Br 137.8°.

Über den Mechanismus der Änderung der Gitterstruktur bei der Umwandlung s. H. ŠNĀJ (Z. *Kryst.* 77 [1931] 393).

Druckabhängigkeit der Umwandlungstemp., der Volumenänderung ΔV bei der Umwandlung des bei Zimmertemp. beständigen NH₄Br und der berechneten Umwandlungswärme:

Druck in kg/cm ²	0	100	200	300	400	500	600	700
Umwandlungstemp.	137.8°	146.0°	154.5°	163.4°	172.4°	181.9°	191.8°	202.0°
ΔV in cm ³ /g	0.0647	0.0652	0.0656	0.0659	0.0660	0.0659	0.0658	0.0655
Umwandlungswärme in cal/g	7.78	7.68	7.57	7.45	7.36	7.24	7.12	7.00

P. W. BRIDGMAN (l. c.).

Umwandlung bei tiefer Temperatur. Auf eine intramolekulare Veränderung oder innere Umwandlung von NH₄Br bei tiefer Temp. deutet ähnlich wie bei NH₄Cl der anomale Verlauf der Kurven hin, die die Temperaturabhängigkeit der spezif. Wärme (vgl. S. 208), der Längenänderung (vgl. S. 207) und der Lichtdurchlässigkeit im ultraroten Gebiet (vgl. S. 209) darstellen. Die scharf ausgeprägten Unstetigkeiten liegen sämtlich bei etwa -38°. Über Unstetigkeiten bei der Volumenänderung in Abhängigkeit vom Druck s. unter „Kompressibilität“ S. 207. Die röntgenograph. Unters. von NH₄Br bei -100° (vgl. S. 206) zeigt, daß zum Unterschied von NH₄Cl, das bei tiefer Temp. sein kub. Gitter beibehält, die Umwandlung von NH₄Br bei -38° von einer Gitteränderung begleitet ist. In Übereinstimmung hiermit steht die Beobachtung von A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* A 168 [1934] 360), daß bei etwa -30° bei NH₄Br Doppelbrechung auftritt, die sich nach Art einer Modifikationsumwandlung ausbreitet.

*Transition
at Low
Tem-
perature*

Die Umlagerungsenergie beträgt nach der Berechnung von J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* B 16 [1932] 149) 80 cal je Grammion NH₄.

Eine Deutung der Gitteränderung s. bei M. BLACKMAN (*Phil. Mag.* [7] 18 [1934] 432). — Besprechung vom Standpunkt der Theorie der Allotropie, A. SMITS (*Phys. Z.* 31 [1930] 379).

Krystallform. Regulär, wahrscheinlich pentagonikositetraedrisch, GROTH, *Bd.* 1, S. 184.

*Crystal
Form*

Aus reiner wss. Lsg. scheiden sich kleine, ziemlich regelmäßige, wasserklare Ikositetraeder aus. Bei Ausscheidung aus unreinen Lsgg. treten manchmal Krystalle auf, die nach einer vierzähligen Achse stark verlängert sind und einer ditetragonalen Bipyramide ähnlich sehen, F. SLÁVÍK (*Z. Kryst.* 36 [1902] 270). — In der Regel entstehen bei der Verdunstung reiner Lsgg. farnkrautähnliche Krystallskelette, die aus trapezoederförmigen, optisch isotropen, wasserklaren Krystallen bestehen, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* 9 [1892] 318). Nach P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B 10 [1930] 352) bilden sich diese mikrokristallin. Wachstumsformen unter den verschiedensten Versuchsbedingungen aus. — Nach einer Beobachtung von P. WULFF, H. K. CAMERON (l. c.) scheiden sich bei sehr langsamem Stehen (1 Monat) der gesätt. reinen Lsg. kleine Krystallwürfel aus. — Über orientierte Krystallisation von NH₄Br auf NaCl-Krystallen s. L. ROYER (*Bt. Soc. Min.* 51 [1928] 92).

Beeinflussung durch Lösungsgenossen. Die Ggw. bestimmter fremder Stoffe in der Mutterlauge bewirkt die Ausbildung größerer, würfelförmiger Krystalle. Wirksam sind einige Metallhalogenide, NH₄-Salze und besonders Harnstoff. Die Beeinflussung der Krystalltracht ist ähnlich wie bei NH₄Cl (vgl. S. 153), scheint aber bedeutend schwächer zu sein, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* 9 [1892] 318), P. GAUBERT (*Bt. Soc. Min.* 38 [1915] 153).

Von verschiedenen Metallhalogeniden wirken würfelbildend PbBr₂ und CrCl₃, J. W. RETGERS (l. c.); ferner NiBr₂, MnBr₂, CdBr₂. Die in Ggw. von CdBr₂ entstehenden Krystalle zeichnen sich durch ihre Größe aus, P. GAUBERT (l. c. S. 162, 164, 165). Unwirksam sind FeBr₂, FeBr₃, FeCl₂,

AlCl₃, CoBr₂, J. W. RETGERS (l. c.), P. GAUBERT (l. c. S. 163). — Von den NH₄-Salzen bewirken die Würfelausbildung NH₄-Molybdat und NH₄-Purpurat (Murexid). Durch Eindampfen einer geringe Mengen NH₄-Molybdat enthaltenden Lsg. können gut ausgebildete, bis 1.5 cm große, gelbliche NH₄Br-Würfel gezüchtet werden, die sich an der Luft blau färben, P. GAUBERT (l. c. S. 168, 172). — In Ggw. von Harnstoff entstehen gut ausgebildete, klare Würfel, die beträchtliche Dimensionen erreichen können, J. W. RETGERS (l. c.), P. GAUBERT (l. c. S. 174). Bei gewöhnl. Temp. muß die Mutterlauge auf 10 Tl. NH₄Br 2 Tl. Harnstoff enthalten, P. GAUBERT (l. c.). Aus Lsgg., die 10% und mehr Harnstoff enthalten, krystallisieren bei langsamem Eindunsten Würfel von 1 bis 3 mm Durchmesser aus, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 352). — Von den organ. Amiden vermögen auch Formamid und Biuret die Krystaltracht des NH₄Br in demselben Sinne zu beeinflussen, P. GAUBERT (l. c. S. 175).

*Crystal
Structure*

Krystalstruktur. Kubische, bei Zimmertemperatur beständige Modifikation. Kub., raumzentriertes Gitter vom CsCl(B 2)-Typ, vgl. L. VEGARD (*Videnskapsselsk. Skr.* Nr. 6 [1921] 14; *Z. Phys.* **5** [1921] 22). — Kantenlänge des Elementarwürfels in Å (Pulveraufnahmen):

- 4.047 Präzisionsmessung, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (*J. Am. Soc.* **46** [1924] 2370), R. J. HAVIGHURST (*Z. Kryst.* **64** [1926] 164).
 4.058 A. ERDAL (*Z. Kryst.* **65** [1927] 70).
 3.988 G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 86, 89).
 4.070 L. VEGARD (l. c.).

Die Ggw. kleiner Mengen (1.5 Mol-%) von isomorph beigemischem KBr verändert den Wert praktisch nicht, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (l. c.). — Der Elementarwürfel enthält 1 Molekel NH₄Br. Die Anordnung der Atome im Gitter entspricht vollkommen derjenigen von NH₄Cl, L. VEGARD (l. c.).

Kubische, oberhalb 137.8° beständige Modifikation. Die Spektrometernmessungen von L. VEGARD, H. SCHJELDERUP (*Phys. Z.* **18** [1917] 94) weisen auf die Existenz einer zweiten, dem NaCl(B 1)-Typ angehörenden NH₄Br-Modifikation hin. — Bei 250° besitzt NH₄Br ein flächenzentriertes, kub. Gitter. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 6.90 Å, G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 86, 89). — Durch Extrapolation aus Messungen an NH₄Br-Mischkrystallen berechnet A. ERDAL (*Z. Kryst.* **65** [1927] 75) für flächenzentriertes NH₄Br a = 6.87 Å.

Tetragonale, unterhalb -38.0° beständige Modifikation. Bei -100° zeigen die DEBYE-SCHERRER-Diagramme von NH₄Br außer den Linien der bei Zimmertemp. beständigen Modifikation noch eine Anzahl von schwachen und sehr schwachen Linien, die der bei tiefer Temp. beständigen dritten NH₄Br-Modifikation (γ-NH₄Br) zugeschrieben werden. Tetragonales Gitter; Dimensionen des Elementarkörpers: a = 6.007 ± 0.006 Å, c = 4.035 ± 0.004 Å, c:a = 0.707. Der Elementarkörper enthält 2 Molekeln NH₄Br. Wahrscheinlichste Raumgruppe D_{2h}², J. A. A. KETELAAR (*Nature* **134** [1934] 250).

Gitterenergie in kcal/Mol:

- 147.4 J. SHERMAN (*Chem. Rev.* **11** [1932] 151).
 154.0 nach der Formel von M. BORN, J. E. MAYER (*Z. Phys.* **75** [1932] 1) berechnet von W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162).

Density

Dichte.

- D²⁵ = 2.429 Mittelwert aus 9 Bestst., Schwebemeth., P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 355, 357).
 D₄²⁰ = 2.3956 Mittelwert. Reines Salz, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 287).
 D = 2.393 Mittelwert aus 2 Bestst., H. SCHRÖDER (*Lieb. Ann.* **192** [1878] 301).
 D = 2.456 J. S. STAS (*Mém. Acad. Belg.* **43** Nr. 6 [1882] 45).
 D²⁰ = 2.379 W. W. J. NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* **1883** 567).
 D¹⁵ = 2.3270 krystallisiertes NH₄Br } J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1284).
 D¹⁵ = 2.3394 sublimiertes NH₄Br }
 D = 2.256 Schwebemeth., F. SLAVÍK (*Z. Kryst.* **36** [1902] 271).
 D¹⁰ = 2.266 C. BOEDEKER (*Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung, Leipzig* 1860, S. 9).

Aus röntgenographischen Daten berechnet:

D = 2.436	R. J. HAVIGHURST (<i>Z. Kryst.</i> 64 [1926] 164).
D = 2.548	G. BARTLETT, I. LANGMUIR (<i>J. Am. Soc.</i> 43 [1921] 86, 91).
D = 2.40	L. VEGARD (<i>Videnskapsselsk. Skr.</i> Nr. 6 [1921] 19).

Die beiden experimentell bestimmten niedrigeren Dichtewerte (2.256 und 2.266) schreibt L. VEGARD (l. c.; *Z. Phys.* **5** [1921] 24) der zweiten NH₄Br-Modifikation zu, die im flächenzentrierten Gitter vom NaCl(B 1)-Typ kristallisiert. Dichte dieser zweiten oberhalb 137.8° beständigen Modifikation, aus röntgenograph. Daten berechnet: 1.972, G. BARTLETT, I. LANGMUIR (l. c.).

Volumenkontraktion bei der Bildg. (Molvol./Summe der Atomvol.) ist 0.56, wenn als Dichte von NH₄Br 2.39 angenommen wird, I. I. SASLAWSKY (*Z. anorg. Ch.* **146** [1925] 317).

Dampfdichte. Über Dampfdichte s. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 210.

Vapor
Density
Thermal
Expansion

Thermische Ausdehnung. Linearer Ausdehnungskoeff. α bei der absol. Temp. T, im Auszug:

T	192.5°	200°	210°	220°	230°	233.5°	235°	240°	245°	250°	260°
$\alpha \cdot 10^5$	1.45	1.79	0.1	-2.7	-9.55	-14.7	0	3.6	4.45	5.05	5.3

Der Ausdehnungskoeff. nimmt oberhalb 210.5° negative Werte an, erreicht bei 234° ein Minimum und wird von 235° an wieder positiv. Die Anomalie des Verlaufes der Dilatationskurve entspricht derjenigen der Wärmekapazitätskurve (vgl. „Spezifische Wärme“ S. 208) und hängt mit der inneren Umwandlung des Salzes zusammen (vgl. „Polymorphie“ S. 205). Im Gegensatz zu NH₄Cl, das die gleiche Anomalie aufweist, ist der Effekt bei NH₄Br negativ, d. h. das Salz zieht sich von 210.5° bis 235° absol. zusammen, F. SIMON, R. BERGMANN (*Z. phys. Ch.* **B 8** [1930] 277). — Theoret. Erörterungen über die anomale therm. Ausdehnung s. bei R. H. FOWLER (*Pr. Roy. Soc. A* **151** [1935] 20).

Spaltbarkeit. Die Krystalle zeigen Andeutungen von hexaedr. Spaltbarkeit, F. SLAVÍK (*Z. Kryst.* **36** [1902] 270).

Cleave-
ability
Compress-
ibility

Kompressibilität. Kompressibilitätskoeff.¹⁾ in Mikrobar⁻¹: 6.13×10^{-12} , berechnet von W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162) aus den Angaben von P. W. BRIDGMAN (*Phys. Rev.* [2] **38** [1931] 182).

Messungen der Volumenänderung von NH₄Br bei 0° und 75° in Abhängigkeit vom Druck (bis 12000 kg/cm²) ergeben stetig verlaufende Volumenisoothermen. Dagegen zeigt die Isotherme von -72° einen steilen Abfall im Druckintervall von 1613 bis 1646 kg/cm², der auf eine innere Umwandlung von NH₄Br hindeutet. Diese Anomalie entspricht vermutlich der bei -38.0° von F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 346), F. SIMON, R. BERGMANN (*Z. phys. Ch.* **B 8** [1930] 277) gefundenen Anomalie im Verlauf der Wärmekapazitäts- bzw. therm. Ausdehnungskurven (vgl. S. 208 und oben), die zum Unterschied vom NH₄Cl durch den hohen Druck in das Gebiet niedrigerer Temp. verlagert wird, P. W. BRIDGMAN (l. c. S. 185).

Fließdruck. 23.7 kg/mm² bei 15° bis 20°. Durchmesser der Ausflußöffnung 2.86 mm, Durchmesser des Kolbens 8.66 mm, N. KURNAKOW, S. SHEMAUSCHUSNY [ZEMĚUŽNY] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **45** [1913] 1033; *Jb. Rad.* **11** [1914] 28).

Flow Under
Pressure

Adsorption. An glatten Glas- und Quarzoberflächen wird NH₄Br-Dampf in polymolekularer Schicht adsorbiert, A. SMITS, R. PURCELL (*J. chem. Soc.* **1928** 2942), A. SMITS (*J. chem. Soc.* **1928** 2952).

Adsorption

Dampfdruck. Ältere Messungen im Temperaturintervall von 224° bis 395°, F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 39), von 303° bis 403°, A. SMITH, R. P. CALVERT (*J. Am. Soc.* **36** [1914] 1368). Neuere Messungen zwischen 331.8° und 395.0°, A. SMITS, R. PURCELL (*J. chem. Soc.* **1928** 2939); vgl. hier auch die graph. Zusammenstellung sämtlicher Versuchsergebnisse.

Vapor
Pressure

Dampfdruck p in cm Hg bei niedrigerer Temp.:

Temp.	224°	251°	275°	278°	296.5°	309°	343°
p	0.15	0.6	2.1	2.3	4.3	6.35	19.5

F. M. G. JOHNSON (l. c.). — Bei höherer Temp., gemessen in einem Densitensimeter:

Temp.	331.8°	345.6°	357.7°	364.3°	372.1°	380.7°	386.7°	395.0°
p	13.4	19.9	27.8	33.1	41.1	50.5	59.7	72.7

log p ist eine lineare Funktion der reziproken absol. Temp., A. SMITS, R. PURCELL (l. c. S. 2939, 2940).

¹⁾ In Übereinstimmung mit der neuen Definition ist hier 1 dyn.cm⁻² gleich 1 Mikrobar (in der amerikan. Literatur 1 barye) gesetzt.

— Die Werte von A. SMITS, R. PURCELL (l. c.) liegen bei höherer Temp. etwas tiefer als diejenigen von F. M. G. JOHNSON (l. c.) und A. SMITH, R. P. CALVERT (l. c.). — Abnorm kleine Dampfdruckwerte erhalten M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon. A* 1932 59) bei der Messung in einem mit Luft gefüllten Differentialtensimeter im Temperaturintervall von 325° bis 360°.

Über die Dampfdichte und therm. Dissoz. des NH₄Br-Dampfes vgl. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 210.

Sublimation Point **Sublimationspunkt.** Sublimationstemp. im Vak. 235°, E. BARTHA (*Dissert. Heidelberg* 1912, S. 53).

Melting Point **Schmelzpunkt.** Bei Atmosphärendruck sublimiert NH₄Br, ohne zu schmelzen. — Beim Erhitzen in einem dickwandigen Capillarrohr schmilzt NH₄Br bei 542°. Geschmolzenes NH₄Br ist farblos, H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* 114 [1920] 130).

Transition Point **Umwandlungspunkt.** S. S. 205.

Heat of Sublimation **Sublimationswärme** (einschließlich Dissoziationswärme). Die Berechnung aus den Dampfdruckmessungen unter der Voraussetzung der vollständigen Dissoz. des Dampfes ergibt folgende Werte in kcal/Mol: 44, A. SMITS, R. PURCELL (*J. chem. Soc.* 1928 2943), 45.4 (für Temp. zwischen 296.5° und 394°), F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* 65 [1909] 39). — Die Berechnungen von A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* 37 [1915] 61) sind unter der falschen Annahme der unvollständigen Dissoz. des NH₄Br-Dampfes ausgeführt worden. — Berechnung nach der Näherungsformel von NERNST s. bei M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon. A* 1932 63).

Heat of Transition **Umwandlungswärme.** S. S. 205.

Specific Heat **Spezifische Wärme.** Mittlere spezif. Wärme c_m in cal bei Temp. von 55.0° bis —188.5°:

Temp.	55.0° bis 1.4°	0° bis —76.9°	—79.9° bis —188.5°
c_m	0.2109	0.2074	0.1401

R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] 44 [1914] 1222).

Wahre Molwärme C bei tiefer Temp. Experimentell bestimmte Werte. Tabelle im Auszug:

Temp.	3.9°	—0.8°	—20.3°	—29.9°	—34.9°	—37.2°	—38.0°
C	21.98	22.80	21.96	20.06	20.10	31.58	67.80
Temp.	—38.7°	—40.2°	—42.5°	—46.7°	—56.1°	—72.0°	
C	29.68	26.80	25.88	23.14	20.46	18.12	

Die Kurve zeigt zwischen —30° und —40° einen anomalen Verlauf und steigt in einem sehr engen Temperaturintervall sehr steil an. Das scharf ausgeprägte Maximum liegt bei —38.0°. Die absol. Höhe des Maximums ist geringer als bei NH₄Cl, F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* 129 [1927] 344, 346). — Über die Deutung dieser Anomalie im Sinne einer inneren Umlagerung s. unter „Polymorphie“ S. 205. — Über das Auftreten eines Maximums auf der Kurve der Temperaturabhängigkeit der Molwärme eines NH₄Cl-NH₄Br-Mischkrystalls s. S. 221.

Berechnung der spezif. Wärme nach empir. Formeln s. bei I. MAYDEL (*Z. anorg. Ch.* 186 [1930] 318).

Thermal Conductivity **Wärmeleitfähigkeit.** Wärmeleitfähigkeit k in cal/cm·sec·grad eines bei 8000 Atm. im feuchten Zustand gepreßten Krystallbreis bei 0°: $k = 0.00567$; bei —190°: $k = 0.01555$, A. EUCKEN, G. KUHN (*Z. phys. Ch.* 134 [1928] 203).

Optical Refraction **Lichtbrechung.** Brechungszahl n für die D-Linie bei 25°: $n = 1.71239 \pm 0.00003$, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* B 10 [1930] 360).

n für Licht von der Wellenlänge λ in μ bei 25°:

λ	480	486	525	565	589	600	656
n	1.730	1.729*	1.721	1.714	1.712*	1.710	1.705

* Interpoliert aus der Dispersionskurve, M. HAASE (*Z. Kryst.* 80 [1931] 132). Vgl. hier auch Angaben über die Dispersion.

Molrefraktion für die D-Linie nach LORENTZ-LORENZ bei 25°: 15.795, P. WULFF, H. K. CAMERON (l. c. S. 362).

Ultrarotspektrum. Im kurzwelligen Ultrarot werden Banden bei folgenden Wellenlängen λ in μ gefunden:

Infrared Spectrum

3.20	—	—	—	5.85	—	7.07	1)
3.22	—	4.3	4.9	5.9	—	7.10	2)
3.17	3.28	3.53	—	5.8	6.95	7.1	3)

1) Reflexionsmessungen, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 3). — 2) Absorptionsmessungen, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **5** [1921] 195). — 3) Absorptionsmessungen, R. POHLMAN (*Z. Phys.* **79** [1932] 409).

Bei Temperaturniedrigung (-175°) steigt die Intensität der selektiven Reflexion, am stärksten für 7.10μ , am schwächsten für 5.9μ , zugleich werden die Banden schärfer und nach kürzeren Wellen verschoben, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 323). — Nach R. POHLMAN (l. c. S. 407) ist die Temperaturveränderlichkeit der Bande bei 3.2μ gering, stärker die derjenigen bei 5.8μ , die bei sinkender Temp. (-80°) intensiver und nach kürzeren Wellen verschoben wird. Die Bande bei 7.1μ wird schwächer, verschiebt sich nach kurzen Wellen und zeigt Aufspaltung. Die Isochromaten (Temperatur-Durchlässigkeits-Kurven für je eine Wellenlänge) der 3 Banden zeigen Unstetigkeiten für Temp. zwischen -30° und -40° , die wahrscheinlich zu den von F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUEHMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 344), s. auch S. 205, gefundenen Anomalien im Verlauf der spezif. Wärme in Beziehung stehen.

Im langwelligen Ultrarot werden durch Reflexionsmessungen Reststrahlen bei 62.3 und 55.3μ ermittelt. Das Auftreten von zwei Maxima der Reflexion wird als Aufspaltung der eigentlichen Bande, deren Lage zu 59.3μ berechnet wird, durch Interferenz mit einer Absorptionsbande des H₂O bei 58.5μ gedeutet, H. RUBENS, H. v. WARTENBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1914** 176). — H. S. ALLEN (*Phil. Mag.* [6] **35** [1918] 407) ordnet dagegen die Bande 62.3μ dem Br', 55.3μ dem NH₄' zu. — Reflexionsvermögen R (in Prozenten) für Licht der Wellenlänge λ in μ :

λ	23	33	52	63	83	94	117	etwa 300	∞
R	6.0	3.8	55.1	66.4	41.5	28.8	24.4	21.1	20.3

H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1915** 10), vgl. S. A. KORFF, S. BREIT (*Rev. modern Physics* **4** [1932] 495).

Ramaneffekt. Ramanfrequenzen $\Delta\nu$ in cm^{-1} bei verschiedenen Temp.:

Raman Effect

Zimmertemp.	(1380)	(1420)	1689	(3032)	3140
-150°	(1456)	—	1694	3035	3118

Die eingeklammerten Frequenzen sind etwas unsicher, $\Delta\nu = 3035$ ist sehr stark, A. C. MENZIES, H. R. MILLS (*Pr. Roy. Soc. A* **148** [1935] 412). — R. BÄR (*Nature* **124** [1929] 692) konnte einen Ramaneffekt nicht beobachten.

Emission von Strahlung. Über eine bei Stromdurchgang durch gepreßte Salzpulver auftretende kurzwellige Strahlung (λ zwischen 200 und 4000 Å) s. G. REBOUL, G. DÉCHÈNE, R. JACQUESSON (*J. Phys. Rad.* [6] **8** [1927] 201).

Emission of Radiation

Magnetische Suszeptibilität. Spezif. Suszeptibilität -0.484×10^{-6} bei 12° ; Molsuszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = -47.4 \times 10^{-6}$, K. KIDO (*Sci. Rep. Tôhoku I* **21** [1932] 161). $\chi_{\text{mol}} = -46.71 \pm 0.36 \times 10^{-6}$, J. FARQUHARSON bei F. W. GRAY, J. FARQUHARSON (*Phil. Mag.* [7] **10** [1930] 208). — Auch bei tiefen Temp. (bis -180°) bleibt NH₄Br diamagnetisch, J. AHARONI, F. SIMON (*Z. phys. Ch. B* **4** [1929] 185). — Über eine Beziehung zwischen Krystallstruktur und magnet. Suszeptibilität s. G. W. BRINDLEY, F. E. HOARE (*Nature* **135** [1935] 474).

Magnetic Susceptibility

Dielektrizitätskonstante ϵ . Erste Messung durch H. RUBENS (*Ber. Berl. Akad.* **1915** 16) ergibt $\epsilon = 6.98$; Dichtekorrektur ist nicht erforderlich. Eine Dispersion von ϵ für verschiedene Wellenlängen ist nicht nachweisbar: R. JAEGER (*Ann. Phys.* [4] **53** [1917] 447, 448, 449, 451) findet $\epsilon = 7.50$ ($\lambda = 3000 \text{ m}$, Belegungsmeth.), 7.09 bis 7.29 (300 m), 7.14 (30 bis 40 m), 6.95 (3000 m , Plattenverschiebungsmeth.), als Mittelwert nach der Dichtekorrektur 7.08 . Die Berechnung nach der FRESNELSchen Beziehung aus den Daten für das Reflexionsvermögen bei 300μ von H. RUBENS (l. c. S. 10) ergibt $\epsilon = 7.28$, R. JAEGER (l. c. S. 457). Vgl. hierzu auch A. HEYDWEILLER (*Z. Phys.* **3** [1920] 314).

Dielectric Constant

Ionenemission. Beim Erhitzen auf 400° werden stets nur positive Ladungen abgegeben, G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **75** [1924] 346), O. GOSSMANN (*Z. Phys.* **22** [1924] 273).

Ion Emission

Piezoelektrizität. Bei tiefen Temp. bis -180° läßt sich kein GIEBE-SCHIEBE-Effekt feststellen, A. HETTRICH (*Z. phys. Ch. A* **168** [1934] 360).

Piezo-electricity

*Chemical
Reactions*

In the Air

On Heating

With

Radiation

With Salts

Solubility

Chemisches Verhalten.

An der **Luft**. NH₄Br ist an der Luft bei Tageslicht nicht ganz beständig und wird durch sich ausscheidendes freies Br allmählich gelb gefärbt, A. J. BALARD (*Ann. Chim. Phys.* [2] **32** [1826] 358; *Pogg. Ann.* **8** [1826] 329), J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1284). — NH₄Br ist nicht hygroskopisch, vgl. beispielsweise C. J. PEDDLE (*J. chem. Soc.* **105** [1914] 1036).

Beim **Erhitzen** (Dampfdichte. Dissoz. des Dampfes). Beim Erhitzen sublimiert NH₄Br ohne zu schmelzen. Der Dampf ist vollständig in NH₃ und HBr gespalten. — Eine ältere Best. von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, L. TROOST (*C. r.* **56** [1863] 895) ergibt Dampfdichten, die auf vollständige Dissoz. des Dampfes bei 440° und 860° schließen lassen. — Die Angaben von A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 59), nach denen die Dissoz. bei 320° etwa 39% beträgt und mit steigender Temp. stetig bis auf etwa 8 bis 10% bei 388° absteigt, sind nach A. SMITS, R. PURCELL (*J. chem. Soc.* **1928** 2940) ungenau. — Die neueren Messungen in einem Densitensimeter ergeben vielmehr in Übereinstimmung mit der Angabe von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, L. TROOST (l. c.) im Temperaturintervall von 332° bis 395° vollständige Dissoz. des NH₄Br-Dampfes in NH₃ und HBr, A. SMITS, R. PURCELL (l. c. S. 2939). — Aus den Messungen des Dissoziationsdruckes von NH₄Br bei Ggw. von überschüssigem NH₃ bezw. HBr in der Gasphase berechnen M. CENTNERSZWER, S. KOWALSKI (*Bl. Acad. Polon.* A **1932** 59) Dissoziationskonstanten, die in guter Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz stehen.

Nach J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1287) entweicht bei der Sublimation zunächst gasförmiges NH₃ und erst später HBr.

Gegen **Strahlungen**. Bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei gewöhnl. Temp. färbt sich NH₄Br blaß gelblich, bei sehr tiefer Temp. (bis — 180°) gelbbraun, E. GOLDSTEIN (*Ber.* **36** [1903] 1978).

Gegen **Salze**. Viele anorgan. Salze werden durch Glühen mit NH₄Br in Bromide übergeführt. Quantitative Umsetzung erfolgt unter anderem mit KClO₄, Alkalisulfaten und Erdalkaliselenaten; die Rk. kann zur analyt. Best. dieser Salze verwendet werden. Die Wrkg. von NH₄Br ist stärker als diejenige von NH₄Cl, L. MOSER, S. MARIAN (*Ber.* **59** [1926] 1335).

Löslichkeit.

NH₄Br ist in Wasser leicht lösl. Löslichkeit bei verschiedenen Temp., im Auszug:

Temp.	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
g NH ₄ Br/100 g H ₂ O	60.6	68.0	71.7	75.5	79.3	83.2	91.1	99.2	107.8	116.8	126.0	135.6	145.6

Die bis 170° verfolgte Löslichkeitskurve zeigt bei 137.3° eine der Umwandlung von NH₄Br (vgl. S. 204) entsprechende Unstetigkeit, A. SMITH, H. E. EASTLACK (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 1266). — Die älteren Löslichkeitsbestst. von J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1285) im Temperaturintervall zwischen 10° und 100° ergeben Werte, die bedeutend tiefer liegen als die oben angeführten. Vgl. die beiden Kurven bei A. SMITH, H. E. EASTLACK (l. c. S. 1264). — Löslichkeit bei 25°: 43.86 Gew.-% NH₄Br, A. F. SCOTT, E. J. DURHAM (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 535, 536). — Der Schnittpunkt der Löslichkeitskurven der beiden Modifikationen von NH₄Br liegt nach F. E. C. SCHEFFER (*Pr. Acad. Amsterdam* **19** [1917] 801) bei 137.4°. — Nach einer älteren Best. von F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] **49** [1875] 213) liegt der kryohydrat. Punkt bei — 17°. Zus. des Kryohydrates: NH₄Br + 11.1 H₂O. — Berechnung der Löslichkeit auf Grund von theoret. Überlegungen s. bei A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* **33** [1929] 1010).

Über die Löslichkeit in wss. und fl. NH₃ s. die entsprechenden Systeme S. 218, 220; über die Löslichkeit in wss. HBr und anderen Lösungsmm. s. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumbromid“ S. 215.

Wäßrige Lösung von Ammoniumbromid.

Lösungswärme. Lösungswärme beim Auflösen von 1 Mol NH₄Br in 200 Mol H₂O bei 18°: — 4.380 kcal, J. THOMSEN (*J. pr. Ch.* [2] **16** [1877] 330). Vgl. auch J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1284).

Physikalische Eigenschaften.

Dichte. Dichte D bei verschiedenen Temp. und Konz. Messungen auf Vak. reduziert:

Gew.-% NH ₄ Br . .	1	2	4	6	8	10	12
D ₄ ¹⁸	1.0043	1.0100	1.0215	1.0332	1.0451	1.0572	1.0696
D ₄ ²⁵	1.0027	1.0084	1.0198	1.0314	1.0432	1.0552	1.0674

Aqueous

*Solution of
Ammonium
Bromide*

*Heat of
Solution*

*Physical
Properties*

Density

Gew.-% NH ₄ Br	14	16	18	20	22	24	26
D ₄ ¹⁸	1.0822	1.0950	1.1081	1.1215	1.1352	1.1492	1.1635
D ₄ ²⁵	1.0799	1.0927	1.1058	1.1191	1.1327	1.1466	1.1608
Gew.-% NH ₄ Br	28	30	32	34	36	38	40
D ₄ ¹⁸	1.1782	1.1933	1.2088	1.2247	—	—	—
D ₄ ²⁵	1.1753	1.1901	1.2053	1.2209	1.2369	1.2533	1.2702

J. A. BEATTIE in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 60, umgerechnet und interpoliert aus den Messungen von F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 724), A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **30** [1909] 881) und W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 717). — Einige ältere Angaben sind bei H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 287) zusammengestellt. — Best. bei 15° für Konz. von 5 bis 41.09 Gew.-% s. bei J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1285).

Dichte der gesättigten Lösung. 15°, 41.09 Gew.-%: D = 1.2920, J. M. EDER (l. c.). — Dichte der gesätt. Lsg. in Abhängigkeit von der Temp.:

Temp.	15°	113°	137°	158°
D	1.29	1.66	1.71	1.76

A. SMITH, H. E. EASTLACK (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 1264).

Dichtemaximum. Temp. des Dichtemaximums bei der Konz. 0.2707 Mol NH₄Br/1000 g H₂O: 1.621°, L. C. DE COPPET (*C. r.* **132** [1901] 1219). — Erniedrigung Δ der Temp. des Dichtemaximums von Wasser durch NH₄Br:

Mol NH ₄ Br/l Lsg.	0.125	0.25	0.5	1
Δ	1.2	2.3	4.7	9.4

Die Messungen bestätigen das Gesetz von DESPRETZ, daß die Wrkg. des gelösten Stoffes proportional seiner Konz. ist, R. WRIGHT (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 121), vgl. auch L. C. DE COPPET (l. c.).

Volumenänderung beim Auflösen. Beim Auflösen von NH₄Br in Wasser tritt Volumzunahme ein, W. W. J. NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* **1883** 567).

Volumzunahme je 100 g Lsg. ΔV = Vol._{Lsg.} — (Vol._{Wasser} + Vol._{Salz}) in cm³ bei 20° in Abhängigkeit von der Konz.:

Gew.-% NH ₄ Br	10.81	15.31	21.28	25.00	40.42
ΔV	0.4103	0.6338	0.9286	0.9761	1.6640

Volume Change on Dissolution

H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 288).

Molvolumen von NH₄Br in der Lsg., I. TRAUBE (*Z. anorg. Ch.* **3** [1893] 20), I. SASLAWSKI (*Žurnal obščej Chim.* [russ.] **3** [1933] 901).

Kompressibilität. Zahlenwerte bei W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 186).

Oberflächenspannung γ in dyn/cm bei 18°, bestimmt nach der Meth. der Steighöhe in Capillaren:

Gew.-% NH ₄ Br	0	6.23	12.47
γ	72.82	73.75	74.68

Compressibility Surface Tension

W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 209), umgerechnet in L. B. V, S. 241.

Innere Reibung. Reibungskoeff. η bei verschiedenen Temp. in Abhängigkeit von der Konz. C_{val} = Äquival/l:

Viscosity

C _{val}	η _{10°}	η _{30°}	η _{50°}
1.63	0.0116	0.0077	0.0056
2.58	0.0112	0.0077	0.0057
3.76	0.0111	0.0079	0.0061

Nach den Messungen von A. SPRUNG (*Pogg. Ann.* **159** [1876] 9) umgerechnet von F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 724).

C _{val}	0.216	0.432	0.647	0.863	1.079	1.323	1.588	2.646	3.486	4.357	4.920
η _{25°} · 10 ³	8.867	8.796	8.756	8.680	8.644	8.575	8.480	8.254	8.356	8.470	8.560

F. H. GETMAN (l. c.).

Diffusion. Über Diffusion gegen reines Wasser s. J. H. LONG (*Wied. Ann.* **9** [1880] 626).

Diffusion

Adsorption

Adsorption. Blutkohle (Tierkohle) adsorbiert aus einer wss. NH₄Br-Lsg. sowohl das Kation als auch das Anion in äquivalenter Menge. Die Adsorption ist gering. In der Reihenfolge der Adsorbierbarkeit steht das Br-Ion zwischen dem Cl- und dem am stärksten adsorbierbaren J-Ion. Es gilt die gewöhnl. Adsorptionsisotherme, P. RONA, L. MICHAELIS (*Bioch. Z.* **94** [1919] 243, 253, 256). — Die Messungen der H-Ionenkonz. zeigen, daß bei Verwendung von aschfreier aktivierter Zuckerkohle die Lsg. nach der Adsorption deutlich alkalisch reagiert, F. E. BARTELL, E. J. MILLER (*J. Am. Soc.* **45** [1923] 1111). — Über negative Adsorption an Holzkohle s. A. PICKLES (*J. chem. Soc.* **119** [1921] 1278).

Vapor Pressure

Dampfdruck p in cm Hg der bei der Temp. t gesätt. Lsg.; Tabelle im Auszug:

t	98.1 ⁰	110.35 ⁰	116.75 ⁰	126.0 ⁰	129.3 ⁰	136.3 ⁰	144.0 ⁰	147.45 ⁰	153.4 ⁰	157.5 ⁰
p	43.1	63.6	76.65	99.8	109.1	131.8	161.2	175.8	204.0	225.2

F. E. C. SCHEFFER (*Akad. Amsterdam Versl.* **25** I [1916] 764).

Dampfdruckerniedrigung des Wassers durch NH₄Br, Δ in mm Hg, bei 100⁰ in Abhängigkeit von der Konz. C in g NH₄Br/100 g H₂O:

C	5.94	10.64	19.64	23.04	27.80	39.66	51.06	68.41	105.20	116.78
Δ	14.3	25.9	46.2	58.6	70.5	100.4	126.6	170.7	242.7	263.9

G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35** Nr. 9 [1887] 28); auf Mol/1000 g H₂O umgerechnete Werte s. *Z. phys. Ch.* **2** [1888] 42. — Δ bei verschiedenen Temp., im Auszug:

Temp.	40 ⁰	50 ⁰	60 ⁰	65 ⁰	70 ⁰	75 ⁰	80 ⁰	85 ⁰	90 ⁰	95 ⁰
C = 15	2.6	4.4	7.0	8.8	11.0	13.6	16.7	20.4	24.8	29.9
C = 50	9.1	15.2	24.6	30.9	38.4	47.5	58.4	71.3	86.5	104

G. TAMMANN (*Wied. Ann.* **24** [1885] 544), umgerechnet und interpoliert in L. B. V, S. 1385.

Boiling Point Elevation

Siedepunktserhöhung. Molekulare Siedepunktserhöhung Δ_{mol} bei der Konz. C_{mol} = Mol/l, im Auszug:

C _{mol}	0.368	0.749	2.14	3.34	5.81
Δ _{mol}	0.75	0.72	0.746	0.889	1.145

S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 220), umgerechnet in L. B. V, S. 1464.

Mol NH ₄ Br/1000 g H ₂ O	0.4471	0.9175	1.3857	1.9874
Δ _{mol}	0.93	0.93	0.944	0.950

K. JABŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2961), umgerechnet in L. B. V, *Erg.-Bd.* 1, S. 799.

Specific Heat

Spezifische Wärme c in cal bei 18⁰, Konz. in Äquival/l H₂O:

Konz.	0.494	0.985	1.983	4.017
c	0.951	0.905	0.820	0.688

H. FAASCH (*Dissert. Rostock* 1911), zitiert nach L. B. V, S. 1263.

Optical Refraction

Lichtbrechung. Brechungszahl n für die D-Linie bei 17.5⁰, Konz. in g NH₄Br/100 cm³ Lsg.:

Konz.	0.25	1.28	3.88	6.50	9.12	11.74
n	1.33358	1.33513	1.33896	1.34275	1.34650	1.35021

Konz.	14.36	16.98	19.60	22.25	23.84
n	1.35388	1.35750	1.36109	1.36464	1.36675

B. WAGNER (*Tabellen zum Eintauchrefraktometer*, 2. Aufl., *Sondershausen* 1928, S. 102).

Differenz (n—n_{H₂O}) der Brechungszahlen von Lsg. und Lösungsm., Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ), bei 18⁰ für die D-Linie, Konz. C_{val} = Äquival NH₄Br/l:

C _{val}	0	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
10 ⁵ (n—n _{H₂O})	—	715	1419	2805	5521	6861
R _{mol}	16.88	16.88	16.83	16.82	16.78	16.84

Molrefraktion für unendlich lange Wellen und extreme Verd.: 16.34, A. HEYDWEILLER (*Phys. Z.* **26** [1925] 532, 538, 546).

Die Temp. der maximalen Lichtbrechung liegt in 0.25 n-Lsg. zwischen —2.5⁰ und —3.0⁰, in 0.5 n-Lsg. zwischen —4.3⁰ und —4.9⁰, N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 3014).

Absorption of X-Rays

Absorption von Röntgenstrahlen. S. hierzu A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bl. Soc. chim.* [3] **21** [1899] 396).

Magnetische Drehung der Polarisationsene. Verhältnis der molekularen magnet. Drehung des NH₄Br zu der von H₂O für Lsgg. von 0° und verschiedenen Konz. in Gew.-%; Wellenlängen λ in μ:

λ	436	546	578
20.05 Gew.-%	11.16	10.37	10.34
26.79 Gew.-%	11.0	10.27	10.21

*Magnetic
Rotation of
Polarization
Plane*

E. BUCH ANDERSEN, R. W. ASMUSSEN (*Medd. Danske Selsk.* 8 Nr. 9 [1928] 15; *J. phys. Chem.* 36 [1932] 2823). Weitere Literatur: W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* 55 [1889] 717).

Ultrarotspektrum. Das bei 7 μ liegende Hauptmaximum des Ultrarotspektrums ist gegenüber dem des festen Salzes (s. S. 209) etwas nach kurzen Wellen verschoben, ebenso anscheinend das bei 3 μ liegende Maximum, O. REINKOBER (*Z. Phys.* 35 [1926] 187).

*Infrared
Spectrum*

Elektrochemisches Verhalten.

Phasengrenzpotential. In der Kette

Normalelektrode | gesätt. KCl in H₂O | NH₄Br in H₂O | NH₄Br in Amylalkohol | gesätt. HCl in Amylalkohol | KCl in Amylalkohol | n-KCl in H₂O | Normalelektrode
 trägt das Potential der im Verteilungsgleichgewicht befindlichen Phasen an der Phasengrenze
 — 0.1 n-NH₄Br wss. Phase | NH₄Br nichtwss. Phase + E = 0.004 V
 S. WOSNESSENSKY, K. ASTACHOW (*Z. phys. Ch.* 128 [1927] 366).

*Electro-
chemical
Behavior
Phase
Boundary
Potential*

Elektrische Leitfähigkeit. Ältere Messungen, N. ZELINSKY, S. KRAPIWIN (*Z. phys. Ch.* 21 [1896] 40), R. DENNHARDT (*Wied. Ann.* 67 [1899] 327).

*Electric
Conducti-
vity*

Spezifische Leitfähigkeit κ. Quotient C_{molar}/κ, wo C_{molar} die Konz. in Mol NH₄Br/1000 g H₂O bedeutet und κ in rez. Ohm bei 10° angegeben ist. Im Auszug:

C _{molar} . . .	1.18095	0.55746	0.20916	0.13354	0.064574	0.017078	0.009230	0.002230	0.000608
C _{molar} /κ . .	12.277	11.672	11.029	10.766	10.396	9.877	9.700	9.404	9.147

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* 54 [1932] 2697).

Äquivalente Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 18°; Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	4.0	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05
A	90.1	97.7	101.8	104.9	110.1	114.4	117.9

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 30 [1909] 881). — A in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp.; Verd. V_{val} = 1/Äquival:

V _{val}	2	8	16	32	128	512	1024
A _{0°}	67.26	69.36	71.53	73.50	76.18	77.55	77.06
A _{12.5°}	89.81	95.44	98.06	101.1	105.5	107.8	107.5
A _{25°}	115.1	123.6	127.4	131.7	137.9	141.3	140.9
A _{35°}	136.7	146.8	153.3	158.0	165.0	168.9	169.5

H. C. JONES, A. P. WEST (*Am. chem. J.* 34 [1905] 374).

V _{val}	4	8	32	128	512	1024
A _{50°}	174.2	182.2	196.3	206.2	213.7	221.0
A _{65°}	210.6	220.9	239.3	250.9	259.8	267.6

A. P. WEST, H. C. JONES (*Am. chem. J.* 44 [1910] 514). Vgl. ferner H. C. JONES, C. F. LINDSAY (*Am. chem. J.* 28 [1902] 349), H. C. JONES (*Carnegie Inst.* 170 [1912] 32). — Messung von A bei einer Temp. nahe dem Sdp. und bei Verd. von 0.184 bis 1000 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* 45 [1908] 213). — Weitere Messungen: GROPP (*Dissert. Rostock* 1915), B. GARB, M. HŁASKO (*Roczniki Chemji* [poln.] 10 [1930] 250).

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit bei unendlicher Verd. bei 18°: 131.0 rez. Ohm, A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 30 [1909] 881).

Temperaturkoeffizient der elektr. Leitfähigkeit für Temp. zwischen 0° und 35° s. bei H. C. JONES, A. P. WEST (l. c.), zwischen 35° und 65° bei A. P. WEST, H. C. JONES (l. c.).

Überführungszahl. Die Überführungszahl des NH₄⁺, bestimmt nach der Meth. der wandernden Grenzfläche, ergibt sich bei 18° für die Konz. 0.02 und 0.1 Äquival NH₄Br/l Lsg. zu 0.483 bezw. 0.481, DENISON, STEELE laut A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* 33 [1911] 1455).

*Transference
Number*

Electrolysis

Elektrolyse. Die Zersetzungsspannung von n-NH₄Br-Lsg. beträgt bei 20° (Platindraht-elektrode) 1.40 V, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* 8 [1891] 311).

Vorgänge bei der Elektrolyse. Bei der Elektrolyse von konz. wss. NH₄Br-Lsg. mit Pergamentdiaphragma entwickelt sich an der Kathode H₂, und die Lsg. wird durch NH₃ stark basisch; an der Anode entsteht eine Lsg. von Br in NH₄Br, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Ber.* 14 [1881] 2398).

Chemical
Reactions
Nature of the
Solution

Chemisches Verhalten.

Konstitution der Lösung. Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_{\infty}$ bei 18°; Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	4.0	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05
$\alpha_{18^{\circ}}$	0.688	0.746	0.777	0.801	0.840	0.871	0.900

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 30 [1909] 881). — α bei verschiedenen Temp.; Verd. V_{val} = l/Äquival:

V _{val}	2	8	16	32	128	512	1024
α_0°	0.873	0.900	0.928	0.954	0.989	1.000	1.000
$\alpha_{12.5^{\circ}}$	0.835	0.888	0.912	0.941	0.981	1.000	1.000
$\alpha_{25^{\circ}}$	0.817	0.877	0.904	0.935	0.979	1.000	1.000
$\alpha_{35^{\circ}}$	0.806	0.866	0.904	0.932	0.973	0.996	1.000

H. C. JONES, A. P. WEST (*Am. chem. J.* 34 [1905] 375).

V _{val}	4	8	32	128	512	1024
$\alpha_{50^{\circ}}$	0.788	0.824	0.888	0.933	0.967	1.000
$\alpha_{65^{\circ}}$	0.787	0.825	0.894	0.937	0.970	1.000

A. P. WEST, H. C. JONES (*Am. chem. J.* 44 [1910] 514). — Berechnung des Dissoziationsgrades für eine Temp. nahe dem Sdp. und bei Verdd. von 0.184 bis 40 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* 45 [1908] 213).

Osmotischer Koeffizient $f_0 = \Delta_{\text{mol}}/n \cdot 1.858$. Erläuterung s. bei NH₄Cl auf S. 177. f_0 ist mit der LEWIS-RANDALLSchen Funktion j durch die Gleichung $f_0 = 1 - j$ verknüpft. f_0 in Abhängigkeit von der Konz. C_{molal} = Mol NH₄Br/1000 g H₂O, im Auszug:

C _{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1
f_0	0.8928	0.8926	0.8930	0.8948	0.8990	0.9094	0.9216
C _{molal}	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	
f_0	0.9337	0.9480	0.9569	0.9651	0.9757	0.9839	

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* 54 [1932] 2701); vgl. auch G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* 56 [1934] 810), S. S. PRENTISS, G. SCATCHARD (*Chem. Rev.* 13 [1933] 139).

Aktivitätskoeffizient f_a oder γ bei etwa 0°, berechnet aus Messungen der Gefrierpunkts-erniedrigung und elektr. Leitfähigkeit; Konz. C_{molal} = Mol NH₄Br/1000 g H₂O, im Auszug:

C _{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
f_a	0.566	0.572	0.586	0.605	0.633	0.683	0.733	0.779	0.834	0.870	0.901	0.936	0.964

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* 54 [1932] 2702).

Dissoziationskonstante. Berechnung der Dissoziationskonstante nach eigener Formel aus Leitfähigkeitsdaten und aus kryoskop. Messungen unter Berücksichtigung der Ionenhydratation s. bei K. JABŁCZYŃSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] 8 [1928] 24), K. JABŁCZYŃSKI, A. BAŁCZEWSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] 12 [1932] 882).

Hydratation. Berechnung der molekularen Hydratation (Mol H₂O je Mol Salz) aus der Beeinflussung der Löslichkeit von N₂O und C₂H₂ in Wasser durch NH₄Br bei 25°:

Mol NH ₄ Br/1000 g H ₂ O	1.0933	1.1253	2.3409	2.3723	5.1606	5.3226
Hydratation (Vers. mit N ₂ O)	3.3	—	2.8	—	1.8	—
Hydratation (Vers. mit C ₂ H ₂)	—	2.9	—	1.7	—	1.0

W. MANCHOT, M. JAHRSTORFER, H. ZEPTER (*Z. anorg. Ch.* 141 [1924] 70). — Molekulare Hydratation, berechnet aus der Beeinflussung der Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser durch NH₄Br bei 25° und 50°. Die angegebenen Mengen NH₄Br und H₂O sind so gewählt, daß die entstehende Lsg. bei Sättigung mit Äthylacetat jeweils 1 Mol davon enthält:

	25°						50°					
Mol NH ₄ Br . . .	0.273	0.725	1.680	4.33	8.55	16.38	0.338	0.839	2.107	5.55	11.77	21.78
Mol H ₂ O . . .	70.0	74.4	81.9	94.0	109.5	122.7	86.5	90.8	102.5	120.6	150.8	177.0
Hydratation . . .	13.6	11.4	9.4	6.4	5.1	3.5	16.2	11.7	10.2	7.1	5.9	4.4

Für unendliche Verd. berechnet sich die Hydratation zu etwa 16 Mol, S. GLASSTONE, A. POUND (*J. chem. Soc.* **127** [1925] 2663). — Über die Hydratation von NH₄Br vgl. ferner K. JABŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2961).

Hydrolyse. NH₄Br-Lsgg. sind nur in sehr geringem Maße hydrolytisch gespalten. Hydrolysen-grad α in Prozenten, berechnet aus der Menge des beim Sdp. (etwa 100°) überdestillierten NH₃ mit Hilfe eines graph. Interpolationsverf. Die Zahlen sind Maximalwerte. Konz. C_{val} = Äquival/l:

C _{val}	2	0.8
α	0.028	0.0467

A. NAUMANN, A. RÜCKER (*J. pr. Ch.* [2] **74** [1906] 266). Vgl. auch die Angaben von J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1285). — V. H. VELEY (*J. chem. Soc.* **87** [1905] 31) konnte beim Sdp. keine hydrolyt. Spaltung nachweisen. — Berechnung der Hydrolysenkonstante s. bei A. NAUMANN, A. RÜCKER (l. c. S. 272).

Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumbromid.

*Nonaqueous
Solution of
Ammonium
Bromide
Ammonia*

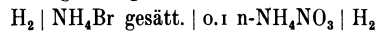
Ammoniak. Löslichkeit. NH₄Br ist in fl. NH₃ leicht lösl., E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826). — Näheres über die Löslichkeit in fl. (und wss.) NH₃ s. bei den entsprechenden Systemen S. 218, 220.

Lösungswärme beim Auflösen von NH₄Br in fl. NH₃: 8.1 kcal/Mol, C. A. KRAUS, J. A. RIDDERHOF (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 82).

Dichte der bei -33.9° gesätt. Lsg. in fl. NH₃: 1.0608, W. C. JOHNSON, O. F. KRUMBOLTZ (*Z. phys. Ch. A* **167** [1933] 256).

Dampfdruck. S. „Das System NH₄Br-NH₃“ S. 218.

Kette. In fl. NH₃ als Lösungsm. ergibt sich die E. K. der Kette



bei -70° zu 0.102 V, K. FREDENHAGEN (*Z. phys. Ch.* **134** [1928] 41).

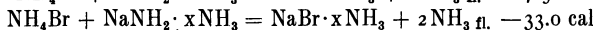
Elektrische Leitfähigkeit. Spezif. Leitfähigkeit der gesätt. Lsg. in fl. NH₃ bei -65°: 5.3×10^{-2} rez. Ohm, K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 11). — Äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei -33°; Verd. V_{val} = l/Äquival:

V _{val} . . .	21.47	44.04	87.40	173.4	344.0	709.0	1407.0	2792.0	3846.0	5751.0
Λ	116.0	133.0	152.5	174.9	199.8	224.9	251.0	270.3	276.1	284.5

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*J. Am. Soc.* **27** [1905] 199). — Weitere Messung: H. P. CADY (*J. phys. Chem.* **1** [1896/1897] 712). — Mit steigender Temp. durchläuft Λ ein Maximum, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **24** [1900] 86).

Osmotischer Koeffizient. Berechnung aus Dampfdruckmessungen s. bei A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I 293).

Chemische Reaktionen. Beim Zusatz von NH₄Br zu Lsgg. verschiedener Metallnitate in fl. NH₃ erfolgt die Ausfällung, der größeren Löslichkeit der Bromide entsprechend, weniger vollständig und schnell als bei Zusatz von NH₄Cl, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **21** [1899] 2, 6). — Die Lsg. von NH₄Br in fl. NH₃ reagiert mit metall. Be unter H₂-Entw. und Bildg. von BeBr₂·4NH₃, F. W. BERGSTROM (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 658). — NH₄Br reagiert in fl. NH₃ mit Alkaliamiden nach folgenden Gleichungen:



C. A. KRAUS, J. A. RIDDERHOF (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 83).

Bromwasserstoffsäure. Löslichkeit von NH₄Br in wss. HBr-Lsg. bei 25°. Die HBr-Konz. *Hydrobromic Acid* bezieht sich auf das Lösungsm.:

Gew.-% HBr	12.53	16.94	22.72
Gew.-% NH ₄ Br	27.91	24.06	15.96

A. F. SCOTT, E. J. DURHAM (*J. phys. Chem.* **34** [1930] 535). — Weitere Löslichkeitsbestst., J. SCHUMPELT (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1931, S. 19).

**Sulfur
Dioxide**

Schwefeldioxyd. NH₄Br ist in beträchtlichem Maße in fl. SO₂ lösl. Bei 120° teilt sich die Lsg. in zwei Schichten. Bei 155° verschwindet eine fl. Schicht, während die andere bei 160° in den festen Zustand übergeht, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 391). — Äquivalente el. tr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei —15° und Dissoziationsgrad $\alpha = A/A_\infty$, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	500	1000	2000	4000	8000	16000	32000	64000
A	56.0	72.0	92.0	114.5	138.2	160.8	179.3	191.0
α	0.269	0.346	0.442	0.551	0.664	0.773	0.862	0.918

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit für unendliche Verd. 208 rez. Ohm, P. DUTOIT, E. GYR (*J. Chim. phys.* **7** [1909] 200).

**Antimony
Trichloride**

Antimontrichlorid. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 99.2°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

$C_{\text{val}} \cdot 10^3$	5.45	4.34	3.74	3.08	1.89	1.32	1.25	0.912	0.756	0.594	0.386	0.194	0.142
A	138	137	135	138	141	145	140	143	149	147	145	147	150

Z. KLEMENSIEWICZ, Z. BALÓWNA (*Roczniki Chemji* [poln.] **10** [1930] 486).

**Methyl
Alcohol**

Methylalkohol. Löslichkeit. Bei 19.5° lösen sich in absol. Methylalkohol 12.5, in 98%igem Methylalkohol 13.0 g NH₄Br/100 g Lösungsm., C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **11** [1892] 147; *Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783). — 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Methylalkohol enthalten bei 25° 10.03 Millimol NH₄Br, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* **60** [1908] 162).

Über die Löslichkeit in reinem Methylalkohol in Ggw. von NaBr und NH₄NO₃ s. C. A. LOBRY DE BRUYN (l. c.).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei 0° und 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	64	128	256	512	1024	1024	2048	4096	8129	16584
A_0	58.71	63.16	66.45	68.51	70.40	66.1	69.9	70.6	71.8	69.2
A_{25}	79.56	85.80	90.88	94.99	98.24	93.1	94.1	96.7	96.8	94.9

Die ersten 5 Bestst. bei 0°, H. C. JONES, C. A. LINDSAY (*Am. chem. J.* **28** [1902] 349), die ersten 5 Bestst. bei 25°, N. ZELINSKY, S. KRAPIWIN (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 40), die letzten 5 Bestst. bei 0° und 25°, H. R. KREIDER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **45** [1911] 298). — A in rez. Ohm bei 25°:

V_{val}	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048	∞
A	58.87	64.16	71.03	77.34	82.38	86.62	91.03	93.35	96.45	99.93

G. CARRARA (*Gazz.* **26 I** [1896] 149). — Äquivalente Leitfähigkeit in 50%igem Methylalkohol bei 0°, H. C. JONES, C. A. LINDSAY (l. c.); bei 25°, N. ZELINSKY, S. KRAPIWIN (l. c. S. 49).

Ethyl Alcohol

Äthylalkohol. Löslichkeit. Bei 17° lösen sich in 100 g absol. Äthylalkohol 3.32 g NH₄Br, bei 21° 3.27 g; bei 17° lösen sich in 100 g 94%igem Alkohol 5.0 g NH₄Br, C. A. LOBRY DE BRUYN (*Rec. Trav. chim.* **11** [1892] 147; *Z. phys. Ch.* **10** [1892] 783). — 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Äthylalkohol enthalten bei 25° 2.60 Millimol NH₄Br, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* **60** [1908] 162). — 1 g NH₄Br löst sich bei 15° in 32.3 g Äthylalkohol von der Dichte 0.806; bei dem Sdp. ist 1 g in 9.5 g Alkohol lösl., J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82 II** [1880] 1285). — Über die Löslichkeit in einem Gemisch von Äthyl- und Methylalkohol s. C. A. LOBRY DE BRUYN (l. c.), W. HERZ, F. KUHN (l. c. S. 156). Über Dichte und innere Reibung dieser Lsgg. s. W. HERZ, F. KUHN (l. c.).

Über das spezifische Volumen der Lsg. von NH₄Br in Äthylalkohol bei 10°, 20° und 30°, bezogen auf das Vol. der Lsg. bei 0° s. G. TAMMANN, W. HIRSCHBERG (*Z. phys. Ch.* **13** [1894] 545).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei 18°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	125	250	500	1000	2000	4000	8000	16000	∞
A	25.4	27.9	30.1	32.1	33.4	34.5	35.4	35.9	36.4

P. DUTOIT, H. RAPPEPORT (*J. Chim. phys.* **6** [1908] 548). — A in SIEMENS-Einheiten bei 0° und 25°:

V_{val}	1024	4096	16384	65536
A_0	32.1	25.2	27.5	29.8
A_{25}	37.0	39.6	39.1	39.5

H. R. KREIDER, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **45** [1911] 299). — Weitere Angaben über die Leitfähigkeit in reinem Äthylalkohol und in Gemischen mit Wasser und Methylalkohol bei 0° s. bei H. C. JONES, C. A. LINDSAY (*Am. chem. J.* **28** [1902] 349, 350).

Propylalkohol. Butylalkohol. 10 cm³ der gesätt. Lsg. in absol. Propylalkohol enthalten bei 25° 0.97 Millimol NH₄Br, W. HERZ, F. KUHN (*Z. anorg. Ch.* **60** [1908] 162). — NH₄Br ist leicht lösl. in wss. Propyl- und Butylalkohol, C. E. LINEBARGER (*Am. chem. J.* **14** [1892] 385). — Über die Löslichkeit in einem Gemisch von Propyl- und Methylalkohol und über Dichte und innere Reibung dieser Lsgg. s. W. HERZ, F. KUHN (l. c. S. 156).

Propyl Alcohol.
Butyl Alcohol

Glycerin. Innere Reibung. Reibungskoeff. η von 0.1 n-NH₄Br-Lsgg. in reinem Glycerin bei verschiedenen Temp.:

Glycerol

Temp.	25°	35°	45°
η	5.970	2.681	1.329

Die Viscosität der Lsg. ist, abweichend vom Verh. der Lsgg. anderer ein- und zweiwertiger Salze, kleiner als die des Lösungsm., J. S. GUY, H. C. JONES (*Am. chem. J.* **46** [1911] 176, 192). — Messungen der Viscosität in wss., methyl- und äthylalkoholhaltigem Glycerin s. bei J. S. GUY, H. C. JONES (l. c.); in Glycerin-Aceton-Wasser-Gemischen, P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **90** [1915] 490).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit Λ in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp., Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	10	50	100	200	400	800	1600
Λ_{25°	0.373	0.391	0.397	0.422	0.430	0.444	0.492
Λ_{35°	0.758	0.802	0.824	0.878	0.889	0.926	1.034
Λ_{45°	1.391	1.490	1.531	1.632	1.642	1.694	1.864

J. S. GUY, H. C. JONES (l. c. S. 143). — Messungen der elektr. Leitfähigkeit in wss., methyl- und äthylalkoholhaltigem Glycerin s. bei J. S. GUY, H. C. JONES (l. c. S. 164, 166, 168); in Glycerin-Aceton-Wasser-Gemischen, P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (l. c. S. 496).

Aceton. NH₄Br ist in Aceton lösl., W. EIDMANN (*Dissert. Gießen* 1899, S. 21), A. NAUMANN, W. EIDMANN (*Ber.* **37** [1904] 4328). — Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in SIEMENS-Einheiten bei 18°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$; graphisch interpolierte Werte:

Acetone

V_{val}	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞
Λ	49.2	61.4	77.5	100.3	118.6	135.7	153.0	157.0	157.5

P. DUTOIT, A. LEVIER (*J. Chim. phys.* **3** [1905] 446). — Nach C. A. KRAUS, W. C. BRAY (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1385) ist der Grenzwert für unendliche Verd. bei 18° 159 SIEMENS-Einheiten.

Äthyläther. 1 g NH₄Br löst sich in 890 g Äther von der Dichte 0.729, J. M. EDER (*Ber. Wien. Akad.* **82** II [1880] 1285).

Ethyl Ether

Ameisensäure. NH₄Br ist in fl. Ameisensäure lösl. Best. der Gefrierpunktserniedrigung der Lsgg. und der elektrolyt. Dissoz. s. bei H. ZANNINOVICH-TESSARIN (*Z. phys. Ch.* **19** [1896] 254).

Formic Acid

Formamid. Innere Reibung. Koeff. der inneren Reibung η bei verschiedenen Temp., Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

Formamide

V_{val}	10	4	2
η_{15°	0.04399	0.04550	0.04795
η_{25°	0.03273	0.03455	0.03607
η_{35°	0.02635	0.02680	0.02776

P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (*J. Franklin Inst.* **180** [1915] 585).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit Λ , wahrscheinlich in SIEMENS-Einheiten, bei verschiedenen Temp.:

V_{val}	2	4	10	50	200	400
Λ_{15°	16.31	18.21	20.57	21.82	22.63	23.11
Λ_{25°	20.85	23.31	26.21	27.94	28.83	29.54
Λ_{35°	25.79	28.88	32.53	34.82	35.93	36.86

P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (l. c. S. 584); dort auch Werte für Λ/Λ_∞ .

Äthylacetat. NH₄Br ist in reinem Äthylacetat unlösl., A. NAUMANN (*Ber.* **43** [1910] 314). — Zus. einer mit 1 Mol Äthylacetat gesätt. wss. Lsg. bei 25° und 50°:

Ethyl Acetate

Mol NH ₄ Br	0.273	0.725	1.680	4.33	8.55	16.38	0.338	0.839	2.107	5.55	11.77	21.78
Mol H ₂ O	70.0	74.4	81.9	94.0	109.5	122.7	86.5	90.8	102.5	120.6	150.8	177.0

S. GLASSSTONE, A. POUND (*J. chem. Soc.* **127** [1925] 2663).

Aniline

Anilin. NH₄Br ist in reinem Anilin lösl. Zus. einer mit 1 Mol Anilin gesätt. wss. Lsg. bei 25° und 50°:

		25°		50°	
Mol NH ₄ Br	0.49	5.23	11.93	0.43	4.76
Mol H ₂ O	127.1	116.0	97.1	111.8	103.5
				11.15	90.7

S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 638).

Acetonitrile.

Acetonitril. Benzonnitril. In Acetonitril ist NH₄Br nur spurensweise lösl., A. NAUMANN (*Ber.*

47 [1914] 248); in Benzonnitril unlösl., A. NAUMANN (*Ber.* **47** [1914] 1370).

Phenol

Phenol. Über die Löslichkeit in mit Wasser gesätt. Phenol s. R. CERNATESCU, E. PAPAFIL (*Z. phys. Ch.* **125** [1927] 336).

The NH₄Br-NH₃ SystemDas System NH₄Br-NH₃.

NH₄Br verflüssigt sich bei 24° nicht beim Überleiten von gasförmigem NH₃ von Atmosphärendruck, R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1576). Verflüssigung tritt auch bis zu etwa 5° nicht ein, da sich — nach den Verss. von L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 716) unterhalb etwa 15° — festes NH₄Br·NH₃ bildet. Unterhalb 5° tritt Verflüssigung ein, unterhalb —12° findet spontane Krystallisation statt. Durch Reiben kann bei 0° Krystallisation hervorgerufen werden. Es scheidet sich NH₄Br·3NH₃ ab, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Rec. Trav. chim.* **4** [1885] 362). — NH₄Br ist in fl. NH₃ leicht lösl., E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826). NH₄Br ist bei gewöhnl. Temp. in NH₃ sehr leicht lösl. und geht bei der krit. Temp. mit dem NH₃ in Dampfform über, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 391). NH₄Br ist bei —50° noch ziemlich lösl. in fl. NH₃, H. MOISSAN (*C. r.* **133** [1901] 713).

Löslichkeit und Dreiphasendrucke. Die Gleichgewichtsverhältnisse sind in **Fig. 22** nach H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 460) schematisch dargestellt. Die Deutung der Versuchsergebnisse ist, auch soweit dies nicht bereits von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.) durchgeführt wurde, an diese Figur angeschlossen. Als Bodenkörper treten auf: NH₃, NH₄Br und die Ammine NH₄Br·6NH₃(?), NH₄Br·3NH₃, NH₄Br·NH₃.

Im invarianten Punkt B koexistieren bei 6.5° und 815 mm Hg: die festen Verb. NH₄Br·3NH₃, NH₄Br·NH₃, fl. Phase, Gasphase. — Die Löslichkeiten sind, soweit nicht anders vermerkt, in Mol-% NH₃ angegeben, die Drucke p in mm Hg.

Löslichkeit von festem NH₃:

Temp.	—74.80*	—76.0°	—76.7°
Mol-%	100	95.6	92.9

J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1143). — * Der Schmp. von NH₃ liegt jedoch bei —77.7°, s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 437 „Schmelzpunkt. Tripelpunkttemperatur“.

Gleichgewichtsdrucke von festem NH₄Br·6NH₃ bei verschiedenen Temp. Die anderen Phasen sind nicht angegeben:

Temp.	—32.0°	—27.8°	—25.5°	—21.8°	—18.0°	—15.0°	—12.0°	—10.0°	—8.0°	—5.0°	—2.8°
p	540	655	690	835	900	1045	1200	1280	1420	1590	1745

L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 717).

Löslichkeit von NH₄Br·3NH₃ (Kurve BCG):

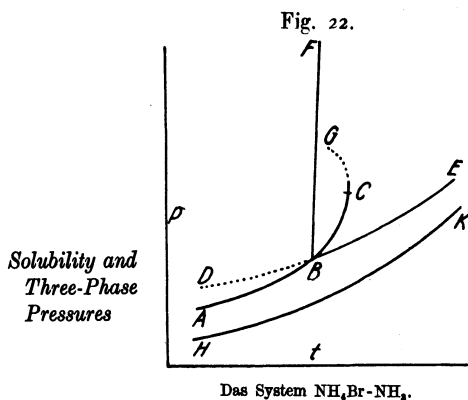
Temp.	6.5°*	6.9°	7.3°	7.7°	8.0°	8.4°	8.6°	8.7°**	8.5°	8.1°	7.6°
Mol-%	72.5	72.6	73.0	73.3	73.7	74.4	74.7	75.0	75.9	76.5	77.2

* Punkt B; ** Maximum C; p = 1140 mm Hg, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c. S. 462).

Temp.	—23.1°	—9.0°	—4.1°	+0.4°	6.0°	10.1°
Mol-%	85.9	83.4	82.4	81.3	79.7	77.8

Temp.	12.1°	13.7°*	13.1°	11.7°	10.9°	9.7°
Mol-%	76.2	75.0	74.3	73.1	72.9	72.2

* Maximum C, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (l. c. S. 1143). Die Werte liegen im vergleichbaren Teil der Tabelle bei höheren Temp. als die von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.).



Gleichgewichtsdrucke zwischen festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$, festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ und Gas (Kurve AB):

Temp.	-27° *	-23° *	-21°	-18°	-15°	-14.5° *	-10°	
p	160	180	162	185	227	240	313	
Temp.	-9° *	-5° *	-5°	0° *	0°	3°	5°	6.5° **
p	300	405	427	570	577	688	770	815

* L. TROOST (l. c. S. 716). Die übrigen Werte nach H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 460). ** Punkt B. — Vergleich mit analogen Systemen, thermodynam. Betrachtungen, A. BOUZAT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4** [1905] 145, 153).

Die experimentell nicht untersuchte Kurve BF gibt das Gleichgewicht zwischen festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$, festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ und fl. wieder, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c. S. 462).

Gleichgewicht zwischen festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$, fl. und gasförmiger Phase (Kurve BE und ihre metastabile Fortsetzung BD):

Temp.	-10°	-5°	0°	5°	6.5°	7° *	9.2° **	9.8° *	10°	14.6° *	15°	19.5° *
p	405	512	635	780	815	840	—	910	942	1145	1132	1365
Mol-%	73.4	73.1	72.8	72.5	72.4	—	71.8	—	72.1	—	71.8	—
Temp.	20°	20° **	25° *	25°	30.1°	32.6° **	53° **	87° **	—	—	—	—
p	1350	—	1600	1590	1845	—	—	—	—	—	—	—
Mol-%	71.4	71.4	—	71.0	—	70.7	69.9	68.6	—	—	—	—

Die unbenannten Werte von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 461). Werte mit * von L. TROOST (l. c.). Hier als zum Gleichgewicht mit festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot 3\text{NH}_3$, festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$ und Gas gehörend angegeben (Kurve AB), das aber gemäß Fig. 22 oberhalb 6.5° nicht existieren kann. — Werte mit ** von J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144), hier als zum Gleichgewicht zwischen festem NH_4Br , fl. Phase und Gasphase gehörend angegeben. — Der Wert für 815 mm Hg bei 6.5° entspricht Punkt B. Die Werte bei niedrigeren Temp. gehören zum metastabilen Gleichgewicht.

Gleichgewichtsdrucke zwischen festem $\text{NH}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_3$, festem NH_4Br und Gasphase (Kurve HK):

Temp.	-27°	-24°	-19°	-10°	-6.5°	-3°	0°	9°	14.8°	20°	26°	31°
p	90	110	145	210	245	290	350	585	775	1025	1320	1660

L. TROOST (l. c. S. 716). Theoret. Betrachtungen hierzu s. bei H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1888] 467). Vergleich mit analogen Systemen, thermodynam. Betrachtungen, A. BOUZAT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4** [1905] 145, 153).

Löslichkeit in g NH_4Br auf 100 cm³ Lsg., ohne Angabe des Bodenkörpers:

Temp.	-50.0°	-44.0°	-41.2°	-42.8°	-40.5°	-38.2°	-31.8°
g NH_4Br	47.1	48.2	48.9	49.0	49.7	50.6	52.0

P. C. SCHERER JR. (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 3697). — Weitere Angaben (Einzelwerte) ohne Angabe des Bodenkörpers, in Mol-% NH_3 umgerechnet: 86.4 bei -33.9° , W. C. JOHNSON, O. F. KRUMBOLTZ (*Z. phys. Ch. A* **167** [1933] 256), 80.7 bei 0° , M. LINHARD, M. STEPHAN (*Z. phys. Ch. A* **167** [1933] 91), 70.7 bei 25° , H. HUNT (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 3511). — Berechnung des Löslichkeitsprodukts in gesätt. $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_3$ -Lsgg. aus Messungen an Konzentrationsketten s. K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 21).

Dampfdrucke ungesättigter Lösungen. Dampfdruck p in cm Hg bei 25° , Konz. der Lsg. in Mol NH_3 /Mol NH_4Br , im Auszug:

Konz.	1.56 *	2.50 **	2.77	3.29	4.30	5.57	7.39	10.7	14.2	24.6	56.3	172.0
p	162.3	184.2	226.0	305.5	440.1	550.7	628.1	683.4	704.3	725.4	739.2	746.3

* Wahrscheinlich mit NH_4Br übersätt. Lsg.; ** wahrscheinlich mit NH_4Br etwa gesätt. Lsg., H. HUNT, W. E. LARSEN (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 805). — p bei verschiedenen Temp., in Auswahl:

Konz.	-10°	-5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°
2.04	40.8	51.1	63.4	77.8	94.2	113.0	134.7	158.5
3.04	50.0	64.1	81.1	100.7	125.3	153.8	—	—

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Rec. Trav. chim.* **4** [1885] 370). — p bei 15° bei Konz. von 14 bis 295 Mol NH_3 /Mol NH_4Br s. A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I 293).

Unsaturated
Solution
Vapor
Pressures

Equilibria at Atmospheric Pressure

Gleichgewichte bei Atmosphärendruck. Konz. von Lsgg. mit dem NH₃-Druck 760 mm Hg, in Mol NH₃/Mol NH₄Br:

Temp.	—10°	—5°	0°	2.5°	4°	5°
Konz.	3.75	3.34	2.96	2.83	2.75	2.70

H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Rec. Trav. chim.* **4** [1885] 362).

Ammonium Ammine Bromides

Ammoniumamminbromide.

NH₄Br zeigt größere Neigung zur Amminbildg. als NH₄Cl, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144).

NH₄Br · 6NH₃(?)

NH₄Br · 6 NH₃(?). Schmp. etwa —20°; die Schmelze kann bis etwa —45° unterkühlt werden, L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 716). Die Existenz dieser Verb. kann von J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144) nicht bestätigt werden.

NH₄Br · 3NH₃

NH₄Br · 3 NH₃ schmilzt bei 8.7° unter einem Druck von 1140 mm Hg, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1868] 462); Schmp. 13.7°, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144); vgl. „Löslichkeit und Dreiphasendrucke“ S. 218. — Rhomb., stark doppelbrechende Tafeln vom Schmp. 6°; die Schmelze kann bis etwa —20° unterkühlt werden, L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 716).

NH₄Br · NH₃

NH₄Br · NH₃ tritt nach L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 715), H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Z. phys. Ch.* **2** [1868] 460) im System NH₄Br-NH₃ auf, s. „Löslichkeit und Dreiphasendrucke“ S. 219. Die Existenz dieser Verb. kann von J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144) nicht bestätigt werden.

The NH₄Br-NH₃-H₂O System

Das System NH₄Br-NH₃-H₂O.

Löslichkeiten von NH₄Br und NH₃ in NH₄Br-NH₃-H₂O-Gemischen bei 15.5° und einem NH₃-Teildruck von etwa 1 Atm. in g/100 g H₂O:

g NH ₃	0	22.1	47.7	85.6	235.5	375.2
g NH ₄ Br	72.0	95.7	140.0	221.8	525.1	903.4
Gesättigt an		NH ₄ Br			NH ₃	NH ₄ Br, NH ₃

Im Tripelpunkt ist die Lsg. mit NH₄Br und NH₃ von Atmosphärendruck gesättigt, H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 37). Über Löslichkeitserhöhung von Salzen einbas. Säuren und NH₃ in H₂O s. auch „Löslichkeitsbeeinflussung“ S. 54.

The NH₄Br-NH₄Cl System

Das System NH₄Br-NH₄Cl.

Schmelzintervalle von NH₄Cl-NH₄Br-Mischungen, bestimmt durch Erhitzen im zugeschmolzenen Glas- bzw. Quarzröhrchen:

Mol-% NH ₄ Br	0	15	25	35	50	85	100
Beginn des Schmelzens . . .	520°	517°	514°	511°	518°	536°	542°
Ende des Schmelzens	520°	518°	515°	512°	521°	537°	542°

Bei etwa 35 Mol-% NH₄Br liegt ein Minimum. Das Ergebnis der Vers. läßt mit großer Wahrscheinlichkeit auf Mischkrystallbildg. (vgl. unten) schließen, H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* **114** [1920] 138).

NH₄Br-NH₄Cl Mixed Crystals

Mischkrystalle von NH₄Br und NH₄Cl.

NH₄Br und NH₄Cl sind isomorph und völlig mischbar, B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **44** [1908] 491).

Darst. von Mischkrystallen durch Umkrystallisieren von NH₄Br-NH₄Cl-Mischungen aus Wasser s. R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 35), J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* **B 16** [1932] 146). — Zur Feststellung des Einflusses der Vorbehandlung werden die Krystalle entweder nach Abgießen der Fl. 10 bis 12 Std. auf 180° erhitzt oder ohne Erwärmung mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung gelassen und dann im Exsiccator getrocknet, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (l. c. S. 146).

Die Mischkrystalle haben wie die Komponenten ein raumzentriertes Gitter. Kantenlänge des Elementarwürfels für Mischkrystalle mit 34.5 Mol-% NH₄Cl, nach der röntgenograph. Pulvermeth. bestimmt, 3,982 Å. Das Additivitätsgesetz ist erfüllt, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (l. c. S. 32, 37).

Molwärmern bei konstantem Druck C_p eines Mischkrystals mit 54.2 Mol-% NH_4Cl :

t	-7 ^o	-6 ^o	-5 ^o	-4 ^o	-3 ^o	-2 ^o	-1 ^o	-8 ^o	-6 ^o	-4 ^o	-2 ^o	0 ^o	2 ^o	10 ^o
C_p	18.39	18.84	19.49	20.23	21.46	22.61	24.71	25.28	26.27	28.79	31.19	22.85	22.00	22.47

J. L. CRENSHAW, I. RITTER (l. c. S. 147). Für einen Mischkrystal mit 54.2 Mol-% NH_4Cl liegt die Anomalie der spezif. Wärme unabhängig von der Vorbehandlung bei -5^o, also bei höheren Temp. als für die Komponenten (vgl. S. 158, 208). Aus der Tatsache, daß die beiden verschieden vorbehandelten Präparate sich in gleicher Weise verhalten, ist zu schließen, daß der Effekt nicht auf das Schmelzen von eingeschlossenem H_2O zurückzuführen ist, J. L. CRENSHAW, I. RITTER (l. c.).

Ammoniumpolybromide.

(einschließlich der Cl-haltigen Verb.).

*Ammonium
Poly-
bromides*

S. hierzu, insbesondere über die Konstitution der Verb., ihre Existenzfähigkeit und Eigenschaften, die „Übersicht über die Polybromide und Chlorbrompolyhalogenide“ in „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 277.

Ammoniumtribromid NH_4Br_3 . Bildung und Darstellung. Wird dargestellt durch Hinzufügen der berechneten Menge Br zu einer gesätt. wss. NH_4Br -Lsg. und Eindunsten der Lsg. über H_2SO_4 , H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Ber.* 14 [1881] 2398). — Durch Schütteln einer mäßig erwärmten Mischung von 5 g NH_4Br , 2 cm³ Wasser und 3 cm³ Br; nach Auflösung des Br läßt man erkalten, worauf sich die Krystalle von NH_4Br_3 schnell in reichlicher Menge ausscheiden, F. EPHRAIM (*Ber.* 50 [1917] 1087). — Bildet sich allmählich bei Einw. der berechneten Menge fl. Br auf fein gepulvertes NH_4Br , ferner in ziemlich stürmisch verlaufender Rk. beim Zugeben von konz. NH_3 -Lsg. zu stark gekühltem fl. Br, F. D. CHATTAWAY (*J. chem. Soc.* 107 [1915] 106).

*Ammonium
Tribromide*

Die Rk. zwischen Br und NH_4Br -Lsg. ist von bedeutender Wärmeentw. begleitet, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.).

Eigenschaften. Farbe ähnlich der des $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. NH_4Br_3 ist in einer mit Bromdämpfen gesätt. Atmosphäre beständig, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.). — Im zugeschmolzenen Rohr verändert es sich weder bei jahrelangem Aufbewahren noch nach mehrstd. Erhitzen bis auf 200^o, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — An der Luft gehen NH_4Br_3 -Krystalle in wenigen Std. unter Abgabe von Br in NH_4Br über. Durch Temperaturerhöhung wird die Zers. wesentlich beschleunigt, H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (l. c.), s. den folgenden Abschnitt.

Dissoziationsdruck p in mm Hg für die Dissoz. nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{Br}_3 = \text{NH}_4\text{Br} + \text{Br}_2$:

Temp.	17 ^o	49.5 ^o	60.4 ^o	74.2 ^o	84.2 ^o	92.3 ^o
p	20	105	159	300	475	670

F. EPHRAIM (*Ber.* 50 [1917] 1087). Ähnliche, zum Teil etwas niedriger liegende Werte finden zwischen 0^o und 41^o G. F. HÜTTIG, O. SCHLISSMANN (*Z. anorg. Ch.* 148 [1925] 91); niedrigere Polybromide treten beim therm. Abbau nicht auf. — Einzelne (abweichende) Werte des Dissoziationsdrucks werden ferner von F. D. CHATTAWAY (l. c.) angegeben.

Über das Verh. der Verb. in wss. Lsg. s. „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 282.

Ammoniumpentabromid NH_4Br_5 (?). Aus der Löslichkeit von Br in konz. NH_4Br -Lsg., die etwa dem Verhältnis $\text{NH}_4\text{Br}:\text{Br}_2 = 1:2$ entspricht, und der Wärmeentw. beim Lösungsvorgang schließt H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM (*Ber.* 14 [1881] 2399) auf die Möglichkeit der Existenz der Verb. in festem Zustande.

*Ammonium
Penta-
bromide*

Ammoniumdichlorbromid NH_4BrCl_2 . Darstellung. 10.7 g NH_4Cl werden in 20 g heißem Wasser gelöst, die Lsg. schnell abgekühlt, damit NH_4Cl als möglichst feines Pulver ausfällt, dann 16 g Br hinzugegeben und in sehr gelinder Wärme Cl eingeleitet, bis das Br völlig gebunden ist. Die Lsg. ist zu kühlen, wenn infolge der Wärmeentw. bei der Umsetzung Gas entweicht. Die Verb. scheidet sich teilweise während des Einleitens des Cl, teilweise beim Erkalten der Mutterlauge aus, F. EPHRAIM (*Ber.* 50 [1917] 1087).

*Ammonium
Dichloride
Bromide*

Eigenschaften. Farbe schwefelgelb. Lange, säulenförmige Krystalle. Verwittert an der Luft augenblicklich unter Weißwerden und Abgabe von Chlor und Brom. — Dissoziationsdruck p in mm Hg für die Dissoz. in NH_4Cl , Cl_2 und Br_2 :

Temp.	18.5 ^o	30 ^o	41.5 ^o	48.5 ^o	54 ^o	55.8 ^o
p	70	145	310	445	608	680

Aus dem Kurvenverlauf geht beim Vergleich mit der Dampfdruckkurve des freien Br hervor, daß oberhalb 56,5° ein Zerfall der Verb. eintritt, ehe der Dissoziationsdruck 760 mm erreicht ist, F. EPHRAIM (l. c.).

*Ammonium
Hypo-
bromite*

Ammoniumhypobromit NH₄BrO (?)

Entsteht wahrscheinlich als Zwischenprod. bei der Einw. von Br auf wss. NH₃-Lsg., ferner intermediär beim Zerfall von NH₂Br in wss. Lsg.; setzt sich je nach den Versuchsbedingungen in NH₄Br und N₂ oder in NH₂Br und H₂O um, W. MOLDENHAUER, M. BURGER (*Ber.* **62** [1929] 1616, 1618), vgl. „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 334. — Über die vermutliche Bildg. von NH₄BrO neben NH₄Br beim Zusatz von NH₃-Lsg. zu Bromwasser bis zur alkal. Rk. s. ferner C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387), E. BOSETTI (*Arch. Pharm.* **227** [1889] 121). — Über die Rk. zwischen dem Hypobromition und NH₃ s. S. 17, 35 und „Brom“ Syst.-Nr. 7, S. 297.

*Ammonium
Bromate*

Ammoniumbromat NH₄BrO₃

Bildung und Darstellung. NH₄BrO₃ wird dargestellt durch Neutralisation von wss. HBrO₃-Lsg. mit NH₃-Lsg. oder durch Umsetzung von Ba(BrO₃)₂-Lsg. mit (NH₄)₂CO₃-Lsg., C. LÖWIG (*Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg* 1829, S. 69). — Über die vermutliche Bildg. von NH₄BrO₃ bei der Einw. von Br auf NH₃-Lsg. s. C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387), E. BOSETTI (*Arch. Pharm.* **227** [1889] 121); vgl. oben „Ammoniumhypobromit“. — Die Angabe von H. KÄMMERER (*Pogg. Ann.* **138** [1869] 408), daß HJO₃ in Ggw. von konz. NH₃-Lsg. sich mit AgBr beim Erhitzen auf 110° zu NH₄BrO₃ und AgJ umsetzt, wird von H. BAUBIGNY (*C. r.* **146** [1908] 1099; *Bl. Soc. chim.* [4] **3** [1908] 770) widerlegt.

Krystallform. NH₄BrO₃ krystallisiert in feinen Nadeln oder in Körnern, C. LÖWIG (l. c.), C. RAMMELSBURG (*Pogg. Ann.* **52** [1841] 85). Nach J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **5** [1890] 454) in flachen Tafeln mit spitzem Winkel von 87°, die schwach doppelbrechend sind und das Licht diagonal auslöschten. — Die Verb. ist nicht, wie J. W. RETGERS (l. c.) annimmt, mit KClO₃, sondern mit dem trigonalen KBrO₃ isomorph, GROTH, *Bd. 2*, S. 83, W. H. ZACHARIASEN (*Skr. Akad. Oslo* Nr. 4 [1928] 146).

Zersetzung. Beim Aufbewahren zersetzt sich NH₄BrO₃ von selbst nach kurzer Zeit unter heftiger Detonation. Beim gelinden Erhitzen verpufft es unter Bildg. von N₂, O₂, Br, H₂O, C. RAMMELSBURG (l. c.), nach C. LÖWIG (l. c.) unter Hinterlassen von NH₄Br; vgl. „Ammoniumchlorat“ S. 193.

In wäßrig-ammoniakal. Lsg. ist NH₄BrO₃ bei 150° beständig, bei 200° zersetzt es sich zum Teil, H. BAUBIGNY (*Bl. Soc. chim.* [4] **3** [1908] 770).

*Ammonium
and Iodine*

*Ammonium
Iodide*

*Formation.
Preparation*

Ammonium und Jod.

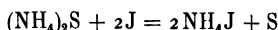
Ammoniumjodid NH₄J.

Bildung und Darstellung.

Gleiche Vol. von NH₃ und HJ vereinigen sich zu NH₄J, vgl. H. DAVY (*Ann. Chim.* **88** [1813] 324). In verflüchtigtem Zustand reagieren beide Gase heftig miteinander unter Bildg. des Jodids, R. S. NORRIS, F. G. COTTRELL (*Am. chem. J.* **18** [1896] 103). — Die direkte Vereinigung der trocknen Gase läßt sich auch zur Darst. von NH₄J verwenden, A. HOLT, J. E. MYERS (*Z. anorg. Ch.* **82** [1913] 281). — Beim Zusammenbringen von Jodwasser mit überschüssiger NH₃-Lsg. bildet sich als Nebenprod. NH₄-Hypoiodit, C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387). — NH₄J entsteht bei der Zers. von Jodstickstoff. Zur Darst. übergießt man J mit überschüssiger NH₃-Lsg. und belichtet das Gemisch so lange, bis alles J sich aufgelöst hat. Dann erhitzt man die Lsg., um das überschüssige NH₃ zu vertreiben und dampft zur Krystallisation ein. Die Mutterlauge enthält NH₄JO₃, A. GUYARD (*C. r.* **97** [1883] 528). — Bei der hydrolyt. Zers. der hypothet. Verb. (NH₃)₅J₂, die nach F. RASCHIG (*Lieb. Ann.* **241** [1887] 254) durch Überleiten von NH₃ über J bis —10° erhalten werden kann, bildet sich NH₄J, F. RASCHIG (l. c.).

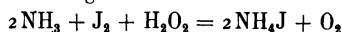
Zur Darst. löst man äquivalente Mengen KJ und (NH₄)₂SO₄ in sd. Wasser, vermischt die Lsgg., fügt nach dem Abkühlen Alkohol (15% der angewendeten H₂O-Menge) zu, läßt stehen, entfernt das auskrystallisierte K₂SO₄ und gewinnt das vollständig in Lsg. gebliebene NH₄J durch Eindampfen bis zur Krystallisation, JACOBSEN (*N. Jb. Pharm.* **20** [1863] 90; *Jber.* **1863** 173). — NH₄J wird aus alkohol. Lsg. mit CCl₄ gefällt und bei 110° getrocknet, P. WALDEN, H. ULICH, O. WERNER (*Z.*

phys. Ch. **116** [1925] 264). — Man setzt KJ mit Weinsäure um, filtriert das auskristallisierte K-Tartrat ab, neutralisiert das Filtrat mit NH₄-Carbonat und dampft zur Trockne ein. Das entstehende NH₄J ist vollkommen weiß, G. BEYER (*Dingl. J.* **171** [1864] 466). — Man läßt NH₄-Sulfid auf technisch dargestelltes J einwirken:



Das ausgeschiedene S wird abfiltriert und die Lsg. bis auf 35° Bé eingedampft, F. CHEMNITZ (*Ch. Ztg.* **51** [1927] 608).

Eine Darstellungsmeth., die nach T. C. N. BROEKSMIT (*Pharm. Weekbl.* **54** [1917] 1374) allen anderen vorzuziehen ist, beruht auf folgender Rk.:



J wird mit NH₃-Lsg. übergossen und H₂O₂ hinzugefügt; es löst sich unter O₂-Entw. auf. Die Lsg. enthält ausschließlich NH₄J, T. C. N. BROEKSMIT (l. c.). — 10 g zerriebenes J werden mit 60 g 3%iger H₂O₂-Lsg. übergossen und unter Umschwenken allmählich mit 30 g officineller NH₃-Lsg. versetzt. Sollte das J nicht ganz in Lsg. gehen, so setzt man tropfenweise noch soviel H₂O₂ zu, bis es kein Aufschäumen mehr hervorruft und die Lsg. eine weingelbe Farbe angenommen hat. Die in eine Porzellanschale filtrierte Lsg. wird auf dem Wasserbade eingedampft, wobei völlige Entfärbung eintritt. Das auskristallisierte Salz wird noch mit wenig NH₃-Lsg. befeuchtet und getrocknet, E. RUPP (*Apoth. Ztg.* **33** [1918] 460, 473).

Nach P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* **B 10** [1930] 350) gelingt es nach keiner Darstellungsweise, bei der NH₄J mit Luft in Berührung kommt, Lsgg. zu erhalten, die frei von J sind. Aus solchen braunen Lsgg. können keine klaren ungefärbten NH₄J-Krystalle gewonnen werden. Durch mehrfaches Umkrystallisieren und Waschen mit Alkohol läßt sich zwar jodfreies feines Krystallpulver darstellen, doch muß zur Darst. größerer reiner Krystalle katalyt. Hydrierung mit Platinschwarz als Katalysator vorgenommen werden. Auf diese Weise, in H-Atmosphäre, können nach der Meth. von T. C. N. BROEKSMIT (l. c.) etwa 2 mm große farblose Krystalle erhalten werden, P. WULFF, H. K. CAMERON (l. c.). — Zusatz einer geringen Menge von NH₄-Carbonat oder eines Tropfens NH₃-Lsg. soll nach E. M. MARSHALL (*J. chem. Education* **7** [1930] 1132) die Krystalle vor Gelbfärbung schützen.

Bildungswärme. Bildungswärme für festes Salz in kcal/Mol:

($\frac{1}{2}N_2$, 2H₂, J_{fest}) = 49.310, J. THOMSEN (*Thermochemische Untersuchungen*, Leipzig 1882, Bd. 2, S. 406; *J. pr. Ch.* [2] **21** [1880] 477); 50.2, M. BERTHELOT (*Thermochimie*, Paris 1897, Bd. 2, S. 222).

(NH₃_{gasf.}, HJ_{gasf.}) = 43.460, J. THOMSEN (l. c.); 44.4, M. BERTHELOT (l. c.). — S. auch „Sublimationswärme“ S. 225.

(NH₄, J) = 67.1, berechnet aus einer Beziehung zwischen Bildungswärme und ultraroten Eigenfrequenzen, A. BALANDIN (*Z. phys. Ch.* **118** [1925] 115).

Physikalische Eigenschaften.

*Heat of
Formation*

*Physical
Properties
Polymorphism*

Polymorphie. NH₄J existiert in zwei oder drei Modifikationen. Bei etwa -17.6° gehen die beiden kub. Modifikationen ineinander über. Unterhalb von -42.5° scheint noch eine tetragonale Modifikation zu existieren.

Die Dimorphie von NH₄J wurde zuerst von O. LEHMANN (*Z. Kryst.* **10** [1885] 321) vermutet. — Im Temperaturintervall von -16.5° bis 220° geben die Abkühlungskurven kein Anzeichen für eine Umwandlung von NH₄J, R. C. WALLACE (*C. Min.* **1910** 35). — Ähnliche Messungen von F. E. C. SCHEFFER (*Pr. Acad. Amsterdam* **19** [1917] 803) ergeben für den Umwandlungspunkt Temp. von -14° bis -20° und in Ggw. von wenig Wasser, das die Verzögerung der Umwandlung aufzuheben vermag, -15.6° bis -17.2°. — Nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 136) ist der Umwandlungspunkt von NH₄J -17.6° (extrapoliert). — Nach den Messungen von F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 345, 347) zeigt die Wärmekapazitätskurve (vgl. „Spezifische Wärme“ S. 226) eine der Umwandlung entsprechende Unstetigkeit bei etwa -12.5°. — Die Löslichkeitskurve von NH₄J zeigt im Temperaturintervall zwischen -19° und 136° keine Unstetigkeit, A. SMITH, H. E. EASTLACK (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 1501).

Druckabhängigkeit der Umwandlungstemp., der Volumenänderung bei der Umwandlung des bei Zimmertemp. beständigen NH₄J ΔV und der berechneten Umwandlungswärme. Tabelle im Auszug. Die beiden ersten Werte der ersten Kolumne sind extrapoliert:

Druck in kg/cm ²	1	245	742	1171	1537	1848	2118
Umwandlungstemp.	—17.6°	0°	40.0°	80.0°	120.0°	160.0°	200.0°
ΔV in cm ³ /g	0.0561	0.0554	0.0540	0.0528	0.0518	0.0510	0.0504
Umwandlungswärme in cal/g .	4.80	4.73	4.54	4.31	4.01	3.73	3.51

P. W. BRIDGMAN (l. c.).

Das Auftreten einer scharf ausgeprägten Unstetigkeit im Verlauf der Molwärme-Temperaturkurve (vgl. „Spezifische Wärme“ S. 226) bei —42.5° deutet auf eine intramolekulare Veränderung oder innere Umwandlung des Salzes hin. Die röntgenograph. Unters. bei —100° (s. unten) läßt auf Entstehung einer neuen Modifikation mit tetragonalen Symmetrie schließen. — Die Umlagerungsenergie für die Umwandlung bei —42.5° beträgt nach der Berechnung von J. L. CRENSHAW, I. RITTER (*Z. phys. Ch.* B **16** [1932] 149) 69 cal je Grammion NH₄.

NH₄J wird beim Ausfrieren mit fl. Luft porzellanartig undurchsichtig und bleibt in diesem Zustand auch nach Rückkehr zur Zimmertemp., selbst nach monatelangem Aufbewahren, A. HETTRICH (*Z. phys. Ch.* A **168** [1934] 360 Fußnote 2).

Crystal Form

Krystallform. Regulär, wahrscheinlich pentagonikositetraedrisch, GROTH, *Bd.* 1, S. 185.

Zum Unterschied von NH₄Cl und NH₄Br scheiden sich aus reiner wss. NH₄J-Lsg. kleine, gut ausgebildete, klare Würfel aus, deren eine Ecke bisweilen durch eine Oktaederfläche abgestumpft ist. Durch Zusatz von CdJ₂, HgJ₂, AgJ oder Harnstoff wird die Krystalltracht von NH₄J nicht verändert. Dagegen scheiden sich' aus einer mit wenig FeCl₃ versetzten, durch freies Jod braun gefärbten Lsg. scharf umgrenzte, vollständig farblose, optisch isotrope Oktaeder aus. Auch bei Zusatz von CrCl₃ krystallisieren aus einer warmen gesätt. NH₄J-Lsg. reichlich kleine Oktaeder aus. Nach längerem Stehen der Lsgg. bilden sich Würfeloktaeder. PbJ₂ vermag gleichfalls die Oktaederform hervorzurufen, J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **9** [1892] 319). — Nach L. ROYER (*C. r.* **198** [1934] 587) krystallisiert NH₄J in Ggw. von NaNO₃ in Oktaedern.

Über orientierte Krystallisation von NH₄J auf Glimmerblättchen s. P. GAUBERT (*C. r.* **178** [1924] 856), L. ROYER (*C. r.* **179** [1924] 1610, **198** [1934] 949; *Bl. Soc. Min.* **51** [1928] 76).

Crystal Structure

Krystallstruktur. Kubische, bei Zimmertemperatur beständige Modifikation. Kub., flächenzentriertes Gitter vom NaCl(B 1)-Typ, vgl. L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] **33** [1917] 395; *Videnskapsselsk. Skr.* Nr. 6 [1921] 28; *Z. Phys.* **5** [1921] 24). — Kantenlänge des Elementarwürfels in Å (Pulveraufnahmen):

7.244 Präzisionsmessung, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (*J. Am. Soc.* **46** [1924] 2370), R. J. HAVIGHURST (*Z. Kryst.* **64** [1926] 164).

7.199 G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 90).

7.20 L. VEGARD (*Phil. Mag.* [6] **33** [1917] 419).

Die Ggw. kleiner Mengen (1.5 Mol-%) von isomorph beigemischem KJ verändert den Wert praktisch nicht, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (l. c.). — Über die Anordnung der Atome im Gitter vgl. L. VEGARD (l. c. S. 395). — Berechnung der Elektronendichte aus dem Streuvermögen für Röntgenstrahlen s. bei R. J. HAVIGHURST (*Pr. nat. Acad. Washington* **11** [1925] 508).

Kubische, unterhalb —17.6° beständige Modifikation. Kub., raumzentriertes Gitter vom CsCl(B 2)-Typ. Kantenlänge des Elementarwürfels a = 4.37 Å, F. SIMON, C. v. SIMSON (*Naturw.* **14** [1926] 881).

Unterhalb —42.5° beständige Modifikation (vgl. oben unter „Polymorphie“). Bei —100° zeigen DEBYE-SCHERRER-Diagramme einige sehr feine Linien, die bei gewöhnl. Temp. nicht auftreten und mit den unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen stärksten Linien von NH₄Br (vgl. S. 206) genau übereinstimmen. Dieser Befund läßt ähnlich wie bei NH₄Br auf ein tetragonales Gitter schließen, J. A. A. KETELAAR (*Nature* **134** [1934] 251).

Gitterenergie in kcal/Mol:

143.6 J. SHERMAN (*Chem. Rev.* **11** [1932] 151).

145.5 nach der Formel von M. BORN, J. E. MAYER (*Z. Phys.* **75** [1932] 1) berechnet von W. E. BLEICK (*J. chem. Phys.* **2** [1934] 162).

Die freie Energie der Bildg. eines NH₄J-Gitters aus den Elementen beträgt —32120 cal/Mol, berechnet aus der Krystallstruktur, —29400 cal/Mol, berechnet aus der Bildungswärme, J. L. BUCHAN (*Trans. Faraday Soc.* **23** [1927] 676).

Dichte.

- $D^{25} = 2.5142$ Mittelwert aus 9 Bestst., Schwebemeth., P. WULFF, H. K. CAMERON
(*Z. phys. Ch.* B **10** [1930] 356).
- $D_4^{15} = 2.5168$ Mittelwert. Reines Salz, H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21**
[1896] 288).
- $D^{20} = 2.515$ Schwebemeth., M. LE BLANC, P. ROHLAND (*Z. phys. Ch.* **19** [1896] 277).
- $D = 2.515$ CRAW laut GROTH, *Bd.* I, S. 185.
- $D = 2.501$ Schwebemeth., F. SLAVÍK (*Z. Kryst.* **36** [1902] 272).
- $D^{11} = 2.498$ C. BOEDEKER (*Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung*,
Leipzig 1860, S. 9).
- $D^{20} = 2.464$ W. W. J. NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* **1883** 567).
- $D = 2.443$ H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmessungen*, *Heidelberg* 1873, S. 7).

Aus röntgenographischen Daten berechnet:

- $D = 2.513$ R. J. HAVIGHURST (*Z. Kryst.* **64** [1926] 164).
- $D = 2.563$ G. BARTLETT, I. LANGMUIR (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 86, 91).

Dichte der zweiten, unterhalb -17.6° beständigen NH₄J-Modifikation, aus röntgenograph. Daten berechnet: $D = 2.86$, F. SIMON, C. v. SIMSON (*Naturw.* **14** [1926] 881).

Über die Raumerfüllung in Beziehung zur Brechungszahl des Salzes s. W. HERZ (*Z. anorg. Ch.* **191** [1930] 60).

Dampfdichte. Über Dampfdichte s. chem. Verh. „Beim Erhitzen“ S. 226.

Spaltbarkeit. Vollkommene Spaltbarkeit nach der Würfel­fläche, F. SLAVÍK (*Z. Kryst.* **36** [1902] 272).

Kompressibilität. Direkte Bestst. der Änderung der Kompressibilität bei der polymorphen Umwandlung von NH₄J sind nach P. W. BRIDGMAN (*Pr. Am. Acad.* **52** [1916/1917] 134) unsicher, jedoch dürfte diese Änderung den Wert $\pm 1 \times 10^{-6}$ cm³/g je 1 kg nicht überschreiten. — Über die Volumenänderung bei der Umwandlung in Abhängigkeit vom Druck vgl. auch unter „Polymorphie“ die Tabelle auf S. 224.

Fließdruck. 9.0 kg/mm² bei 15° bis 20°. Durchmesser der Ausflußöffnung 2.86 mm, Durchmesser des Kolbens 8.66 mm, N. KURNAKOW, S. SHEMAUSCHUSNY [ŽEMČUŽNY] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **45** [1913] 1033; *Jb. Rad.* **11** [1914] 28).

Dampfdruck. Ältere Messungen im Temperaturintervall von 171° bis 392°, F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 40), von 318° bis 409°, A. SMITH, R. P. CALVERT (*J. Am. Soc.* **36** [1914] 1371). Neuere Messungen zwischen 299.1° und 402.5°, R. H. PURCELL, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1929** 276); vgl. hier auch die graph. Zusammenstellung sämtlicher Versuchsergebnisse.

Dampfdruck p in cm Hg, gemessen in einem Densitometer, in Abhängigkeit von der Temp.:

Temp. . .	299.1°	322.4°	339.2°	348.5°	357.9°	376.8°	382.6°	386.4°	395.8°	402.5°
p	4.0	8.5	13.8	17.8	23.4	36.4	43.6	48.6	60.7	70.5

R. H. PURCELL, W. DE LANGE (l. c.).

Die Angaben von A. SMITH, R. P. CALVERT (l. c.) stimmen gut mit denjenigen von R. H. PURCELL, W. DE LANGE (l. c.) überein, dagegen liegen die Werte von F. M. G. JOHNSON (l. c.) bedeutend höher, was nach R. H. PURCELL, W. DE LANGE (l. c. S. 275) durch Verunreinigungen des Salzes verursacht sein dürfte.

Sublimationspunkt. Sublimationstemp. im Vak. 220°, E. BARTHA (*Dissert. Heidelberg* 1912, S. 55).

Schmelzpunkt. Beim Erhitzen in einem dickwandigen Capillarrohr schmilzt NH₄J bei $55.1^\circ \pm 3^\circ$. Die Beobachtungen werden durch teilweise Zers. des Salzes stark beeinträchtigt, H. RASSOW (*Z. anorg. Ch.* **114** [1920] 130).

Umwandlungspunkt. S. S. 223.

Sublimationswärme (einschließlich Dissoziationswärme). Die Berechnung aus den Dampfdruckmessungen unter der Voraussetzung der vollständigen Dissoz. des Dampfes ergibt folgende Werte in kcal/Mol: 42.2, R. H. PURCELL, W. DE LANGE (*J. chem. Soc.* **1929** 279), 44.5 (für das Temperaturintervall 286° bis 392°), F. M. G. JOHNSON (*Z. phys. Ch.* **65** [1909] 40). — Die Berechnungen von A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 68) sind unter der falschen Annahme der unvollständigen Dissoz. und der Assoziation des NH₄J-Dampfes ausgeführt worden.

Density

Vapor
Density
Cleav-
ability
Compres-
sibilityFlow under
PressureVapor
PressureSublimation
PointMelting
PointTransition
PointHeat of
Sublimation

Heat of
Transition
Specific Heat

Umwandlungswärme. S. S. 223.

Spezifische Wärme. Mittlere spezif. Wärme c_m bei Temp. von 55.0° bis —187.1°:

Temp.	55.0° bis 0.3°	0° bis —77.3°	—80.9° bis —187.1°
c_m	0.1151	0.1988	0.1005

R. EWALD (*Ann. Phys.* [4] **44** [1914] 1222).

Wahre Molwärme C bei tiefer Temp. Experimentell bestimmte Werte. Tabelle im Auszug:

Temp.	2.7°	—0.6°	—4.9°	—12.5°	—18.2°	—31.1°	—38.4°
C	18.92	19.12	21.44	29.28	24.08	23.06	24.60
Temp.	—39.5°	—41.7°	—42.5°	—43.6°	—45.1°	—50.5°	—74.2°
C	30.22	34.32	52.38	31.15	29.08	25.96	21.82

Die Kurve zeigt zwischen —40° und —50° einen anomalen Verlauf und steigt in einem engen Temperaturintervall sehr steil an. Das scharf ausgeprägte Maximum liegt bei —42.5°. Die absolute Höhe des Maximums ist geringer als bei NH₄Br und besonders als bei NH₄Cl. Die zweite Unstetigkeit der Kurve liegt bei etwa —12.5° und entspricht der regelrechten polymorphen Umwandlung des Salzes, F. SIMON, C. v. SIMSON, M. RUHEMANN (*Z. phys. Ch.* **129** [1927] 344, 346).

Berechnung der spezif. Wärme nach empir. Formeln s. bei I. MAYDEL (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 318).

Optical
Refraction

Lichtbrechung. Brechungszahl n für Licht von der Wellenlänge λ in μ :

λ	486	589	656
n	1.7269	1.7031	1.6938

H. TOPSÖE, C. CHRISTIANSEN (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1** [1874] 21; *Pogg. Ann. Ergänzungsbd.* **6** [1874] 514). — Für Na-Licht bei 25°: $n = 1.70070 \pm 0.0001$. Molrefraktion nach LORENTZ-LORENZ: 22.20, P. WULFF, H. K. CAMERON (*Z. phys. Ch.* **10** [1930] 360, 362).

Infrared
Spectrum

Ultrarotspektrum. Im kurzwelligen Ultrarot liegen nach O. REINKOBER (*Z. Phys.* **5** [1921] 195) Absorptionsbanden bei 3.22, 4.27, 5.0 (?), 6.0 (?), 7.15 μ . — Bei Reflexionsmessungen werden zwei Banden bei 3.2 und 7.18 μ gefunden, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **3** [1920] 3).

Raman
Effect

Ramaneffekt. Ramanfrequenzen $\Delta\nu$ in cm^{-1} bei —50°: 1662 und 3021 (sehr stark), A. C. MENZIES, H. R. MILLS (*Pr. Roy. Soc. A* **148** [1935] 412).

Scattering of
X-Rays

Streuung von Röntgenstrahlen. Ermittlung der Streukurven für die beiden polymorphen Formen und Mo-K α -Strahlung s. G. A. MORTON (*Phys. Rev.* [2] **40** [1932] 1031).

Magnetic
Susceptibility

Magnetische Suszeptibilität. Spezif. Suszeptibilität -0.455×10^{-6} bei 12°; Molsuszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = -66.0 \times 10^{-6}$, K. KIDO (*Sci. Rep. Tôhoku I* **21** [1932] 161). $\chi_{\text{mol}} = -69.48 \pm 0.22 \times 10^{-6}$, J. FARQUHARSON bei F. W. GRAY, J. FARQUHARSON (*Phil. Mag.* [7] **10** [1930] 208). — Auch bei tiefen Temp. (bis —180°) bleibt NH₄J diamagnetisch, J. AHARONI, F. SIMON (*Z. phys. Ch.* **B 4** [1929] 185). — Über eine Beziehung zwischen Krystallstruktur und magnet. Suszeptibilität s. G. W. BRINDLEY, F. E. HOARE (*Nature* **135** [1935] 474).

Electric
Conductivity

Elektrische Leitfähigkeit der Dämpfe ist bei 210° relativ gering, G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **35** [1911] 405).

Ion
Emission

Ionenemission. Beim Erhitzen auf 400° werden positive Thermionen abgegeben, G. C. SCHMIDT (*Ann. Phys.* [4] **75** [1924] 346), O. GOSSMANN (*Z. Phys.* **22** [1924] 273).

Piezo-
electricity

Piezoelektrizität. Bei tiefen Temp. bis —180° läßt sich kein GIEBE-SCHEIBE-Effekt feststellen, A. HETTICH (*Z. phys. Ch.* **A 168** [1934] 360).

Chemical
Reactions

Chemisches Verhalten.

In the Air

An der Luft. NH₄J ist hygroskopisch, vgl. z. B. die Messungen von C. J. PEDDLE (*J. chem. Soc.* **105** [1914] 1030, 1036).

On Heating

Beim Erhitzen (Dampfdichte. Dissoz. des Dampfes). Beim Erhitzen sublimiert NH₄J ohne zu schmelzen. Der Dampf ist vollständig in NH₃ und HJ gespalten. — Die ältere Best. von H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, L. TROOST (*C. r.* **56** [1863] 895) ergibt Dampfdichten, die auf eine fast vollständige Dissoz. des Dampfes bei 440° und 860° schließen lassen. — Die Angaben von A. SMITH, R. H. LOMBARD (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 66), nach denen NH₄J-Dampf unterhalb 340° bis 350° assoziiert ist und die Dissoz. erst bei höheren Temp. bemerkbar wird, sind nach R. H. PURCELL, W. DE LANGE (*J. chem.*

Soc. 1929 275) ungenau. — Die neueren Messungen zeigen vielmehr, daß auch bei Temp. unter 400° der NH₄J-Dampf stets vollständig in NH₃ und HJ gespalten ist, R. H. PURCELL, W. DE LANGE (l. c. S. 278).

Durch das bei der nachfolgenden Zers. von HJ entstehende freie J wird das Jodid allmählich gelb gefärbt, vgl. beispielsweise R. C. WALLACE (*C. Min.* 1910 35). — Bei der therm. Zers. von NH₄J im Vak. läßt sich kein Jodstickstoff feststellen, A. HOLT, J. E. MYERS (*Z. anorg. Ch.* 82 [1913] 282).

Gegen **Strahlungen**. Bei Bestrahlung mit Kathodenstrahlen bei gewöhnl. Temp. färbt sich NH₄J kräftig rötlichbraun, bei tiefer Temp. (bis -180°) olivbraun. An CS₂ gibt das gefärbte Salz kein J ab. Im Tageslicht verliert es, auch im zugeschmolzenen Rohr, allmählich seine Färbung, E. GOLDSTEIN (*Ber.* 36 [1903] 1978).

Gegen **Salze**. Viele anorgan. Salze werden durch Glühen mit NH₄J in Jodide übergeführt. Quantitative Umsetzung erfolgt unter anderem mit KClO₄, K₂SO₄, Na₂SO₄, Li₂SO₄ und sämtlichen Erdalkaliarsenaten; die Rk. kann zur analyt. Best. dieser Salze verwendet werden. Die Wrkg. von NH₄J ist stärker als die von NH₄Br und NH₄Cl, L. MOSER, S. MARIAN (*Ber.* 59 [1926] 1335).

With
Radiation

With Salts

Löslichkeit.

Solubility

NH₄J ist sehr leicht lösl. in Wasser. Nach einer Angabe von J. M. EDER (*Dingl. J.* 221 [1876] 189) lösen sich 166.7 g NH₄J in 100 g H₂O bei 15°. — Löslichkeit bei verschiedenen Temp. Konz. in g NH₄J/100 g H₂O, interpolierte Werte, im Auszug:

Temp.	-20°	-10°	0°	10°	15°	20°	25°
Konz.	136.0	145.0	154.2	163.2	167.8	172.3	176.8
Temp.	30°	50°	70°	80°	100°	120°	140°
Konz.	181.4	199.6	218.7	228.8	250.3	273.6	299.2

Die Löslichkeitskurve verläuft in diesem Temperaturbereich vollkommen stetig, A. SMITH, H. E. EASTLACK (*J. Am. Soc.* 38 [1916] 1501). — Nach einer älteren Best. von F. GUTHRIE (*Phil. Mag.* [4] 49 [1875] 213) liegt der Kryohydrat. Punkt bei -27.5°; als Zus. des Kryohydrates wird NH₄J + 6.4 H₂O angegeben. Dieser letzte Wert ist nach A. SMITH, H. E. EASTLACK (l. c.) nicht richtig. — Berechnung der Löslichkeit auf Grund von theoret. Überlegungen s. bei A. F. SCOTT (*J. phys. Chem.* 33 [1929] 1010).

Über die Löslichkeit in fl. und wss. NH₃ s. die entsprechenden Systeme S. 233, 235; über die Löslichkeit in anderen Lösungsm. s. „Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumjodid“ S. 230.

Wäßrige Lösung von Ammoniumjodid.

Aqueous
Solution of
Ammonium
Iodide

Lösungswärme. Lösungswärme beim Auflösen von 1 Mol NH₄J in 200 Mol H₂O bei 18°: -3.550 kcal, J. THOMSEN (*J. pr. Ch.* [2] 16 [1877] 330). — Lösungswärme der NH₄-Halogenide (NH₄F, NH₄Cl, NH₄J) in Abhängigkeit vom Atomgew. des Halogens s. bei G. GEHLHOFF (*Z. phys. Ch.* 98 [1921] 257).

Heat of
Solution

Physikalische Eigenschaften.

Physical
Properties
Density

Dichte. Dichte D bei verschiedenen Temp. und Konz. Messungen auf Vak. reduziert:

Gew.-% NH ₄ J . .	1	2	4	6	8	10	12	14	16
D ₄ ¹⁸	1.0050	1.0114	1.0244	1.0377	1.0513	1.0652	1.0795	1.0942	1.1093
Gew.-% NH ₄ J . .	18	20	22	24	26	28	30	35	40
D ₄ ¹⁸	1.1248	1.1407	1.1570	1.1737	1.1908	1.2084	1.2265	1.2745	1.3264

J. A. BEATTIE in *Internat. crit. Tables*, Bd. 3, S. 60, umgerechnet und interpoliert aus den Messungen von A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] 30 [1909] 882).

Ausgewählte weitere Messungen mit Angabe der Temp. und der Konz.: 18°, 10 bis 50 Gew.-%, G. TH. GERLACH (*Z. anal. Ch.* 28 [1889] 470); 4° bis 25°, 30.5 bis 60.44 Gew.-%, W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* 55 [1889] 718), 25° bis 45°, 0.125 bis 6 Mol/l Lsg., F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* 30 [1908] 725). — Einige ältere Messungen sind bei H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* 21 [1896] 288) zusammengestellt.

Dichtemaximum. Temp. des Dichtemaximums bei der Konz. 0.4063 Mol NH₄J/1000 g H₂O: -0.544°, L. C. DE COPPET (*C. r.* 132 [1901] 1219). — Erniedrigung Δ der Temp. des Dichtemaximums von Wasser durch NH₄J:

Mol NH ₄ J/l Lsg.	0.0625	0.125	0.25	1
Δ	0.7	1.4	2.7	10.8

Die Messungen bestätigen das Gesetz von DESPRETZ, daß die Wrkg. des gelösten Stoffes proportional seiner Konz. ist, R. WRIGHT (*J. chem. Soc.* **115** [1919] 121), vgl. auch L. C. DE COPPET (l. c.).

**Volume
Change on
Dissolution**

Volumenänderung beim Auflösen. Beim Auflösen von NH₄J in H₂O tritt Kontraktion ein, W. W. J. NICOL (*Wied. Ann. Beibl.* **1883** 567).

Kontraktion je 100 g Lsg. ΔV = (Vol. Wasser + Vol. Salz) — Vol. Lsg. in cm³ bei 15° in Abhängigkeit von der Konz., im Auszug:

Gew.-% NH ₄ J	3.355	6.71	10.92	13.42	18.58	30.50	54.64	60.44
ΔV	0.0342	0.1020	0.1579	0.2333	0.1012	0.6437	0.9238	0.9025

H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 289).

Molvolumen von NH₄J in der Lsg., I. TRAUBE (*Z. anorg. Ch.* **3** [1893] 20), I. SASLAWSKI (*Žurnal obštej Chim.* [russ.] **3** [1933] 901).

**Compressibility
Surface
Tension**

Kompressibilität. Zahlenwerte bei W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 186).

Oberflächenspannung γ in dyn/cm bei 18°, bestimmt nach der Meth. der Steighöhe in Capillaren:

Gew.-% NH ₄ J	0	9.00	17.86
γ	72.82	73.33	73.92

W. C. RÖNTGEN, J. SCHNEIDER (*Wied. Ann.* **29** [1886] 209), umgerechnet in L. B. V, S. 241.

Viscosity

Innere Reibung. Relative Viscosität $\eta_{\text{NH}_4\text{J}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei verschiedenen Temp. Konz.

$C_{\text{val}} = \text{Äquival/l.}$

C_{val}	0.125	0.25	0.5	1	4	6
$\eta_{\text{NH}_4\text{J}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 30°	0.9930	0.9860	0.9705	0.9446	0.9137	1.0315
$\eta_{\text{NH}_4\text{J}}/\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ bei 45°	0.9968	0.9925	0.9810	0.9682	—	—

C. RANKEN, W. W. TAYLOR (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 402).

Reibungskoeffizient η bei verschiedenen Temp.:

C_{val}	1.001	2.002	3.002	4.003	5.004
$\eta_{10^\circ} \cdot 10^3$	11.46	10.44	9.947	10.00	10.51
$\eta_{15^\circ} \cdot 10^3$	10.31	9.568	9.297	9.31	9.761
$\eta_{20^\circ} \cdot 10^3$	9.277	8.752	8.648	8.692	9.017

F. H. GETMAN (*J. Am. Soc.* **30** [1908] 725).

C_{val}	0.500	0.751	1.001	1.501	2.002	2.502	3.002	4.003	5.004
$\eta_{25^\circ} \cdot 10^3$	8.577	8.440	8.237	8.086	7.827	7.779	7.842	7.997	8.321

F. H. GETMAN (l. c.). — Werte für 25° bei Konz. von 0.10 bis 1.00 Äquival/l s. auch bei P. B. DAVIS, H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **81** [1913] 101).

C_{val}	0	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
$\eta_{35^\circ} \cdot 10^3$	7.20	7.17	7.12	7.05	7.01	6.95
$\eta_{45^\circ} \cdot 10^3$	5.97	5.97	5.90	5.95	5.89	5.84

P. B. DAVIS, H. C. JONES (l. c.); vgl. hier auch Werte für Fluidität. — Best. von η für 30° und 45° bei Konz. von 0.125 bis 6 Äquival/l s. ferner bei C. RANKEN, W. W. TAYLOR (l. c.), angeführt auch bei F. H. GETMAN (l. c.).

Adsorption

Adsorption. Blutkohle (Tierkohle) adsorbiert aus einer wss. NH₄J-Lsg. in geringer Menge sowohl das Anion als auch das Kation. Die Mengen, in denen die Bestandteile aufgenommen werden, sind nicht ganz äquivalent, was möglicherweise auf die störende Wrkg. der J⁻-Oxydation zurückzuführen ist. J⁻ wird stärker adsorbiert als Cl⁻ und Br⁻. Es gilt die gewöhnl. Adsorptionsisotherme, P. RONA, L. MICHAELIS (*Bioch. Z.* **94** [1919] 243, 253, 257). — Im Vergleich zu den anderen Alkalijodiden wird NH₄J durch Holzkohle am stärksten adsorbiert, N. SCHILOW, L. LEPIN (*Z. phys. Ch.* **94** [1920] 43). — Über Adsorption an AgJ s. E. LANGE, R. BERGER (*Z. Elektroch.* **36** [1930] 174).

Vapor

**Pressure
Depression**

Dampfdruckerniedrigung des Wassers durch NH₄J, Δ in mm Hg, bei 100° in Abhängigkeit von der Konz. in g NH₄J/100 g H₂O:

Konz.	11.64	25.89	44.10	57.56	63.44	74.87	90.28	153.23	199.01
Δ	20.1	44.4	78.7	104.0	114.9	136.0	161.2	256.2	310.4

G. TAMMANN (*Mém. Acad. Pétersb.* [7] **35** Nr. 9 [1887] 29); auf Mol/1000 g H₂O umgerechnete Werte s. *Z. phys. Ch.* **2** [1888] 42.

Siedepunktserhöhung. Molekulare Siedepunktserhöhung Δ_{mol} bei der Konz. $C_{\text{mol}} = \text{Mol/l}$, im Auszug:

C_{mol} . . .	0.105	0.354	0.897	1.533	2.446	3.458	4.714	5.97
Δ_{mol} . . .	0.78	0.77	0.90	1.05	1.163	1.265	1.626	1.701

S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 220, 221), umgerechnet in L. B. V, S. 1465.

Mol NH₄J/1000 g H₂O 0.4652 0.8990 1.5280

Δ_{mol} 0.94 0.942 0.965

K. JABŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2962), umgerechnet in L. B. V, *Erg.-Bd.* 1, S. 799.

Optische Eigenschaften. Lichtbrechung. Brechungszahl n und Molrefraktion R_{mol} (LORENTZ-LORENZ) für Na-Licht bei 20°:

Gew.-% . . .	12.51	19.19	Gew.-% . . .	12.51	19.19
n	1.3534	1.3657	R_{mol}	40.01	39.93

M. LE BLANC, P. ROHLAND (*Z. phys. Ch.* **19** [1896] 279).

Die Temp. der maximalen Lichtbrechung liegt für 0.25 n-Lsg. zwischen -2.8° und -3.0° , für 0.5 n-Lsg. zwischen -5.5° und -5.8° , N. GREGG-WILSON, R. WRIGHT (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 3014).

Absorption von Röntgenstrahlen: A. HÉBERT, G. REYNAUD (*Bull. Soc. chim.* [3] **21** [1899] 396).

Magnetische Drehung der Polarisationssebene. Verhältnis der molekularen magnet. Drehung des NH₄J zu der von H₂O, bei 0°; Wellenlängen λ in μ :

λ	436	546	578
35.13 Gew.-% . . .	—	20.04	19.93
55.10 Gew.-% . . .	22.52	20.55	20.25

E. BUCH ANDERSEN, R. W. ASMUSSEN (*Medd. Danske Selsk.* 8 Nr. 9 [1928] 15; *J. phys. Chem.* **36** [1932] 2823). Weitere Literatur: W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 718).

Ultrarotspektrum. Die ultraroten Banden bei etwa 7 und 3 μ sind gegenüber denen des festen Salzes um geringe Beträge nach kurzen Wellen verschoben, O. REINKOBER (*Z. Phys.* **35** [1926] 187).

Elektrochemisches Verhalten.

Elektrische Leitfähigkeit. Ältere Messungen bei 18°, F. KOHLRAUSCH (*Wied. Ann.* **6** [1879] 16, 149), bei 25°, N. ZELINSKY, S. KRAPIWIN (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 40).

Spezifische Leitfähigkeit κ . Quotient C_{molal}/κ , wo C_{molal} die Konz. in Mol NH₄J/1000 g H₂O bedeutet und κ in rez. Ohm bei 10° angegeben ist. Im Auszug:

C_{molal}	1.8840	1.4685	0.79561	0.37657	0.096743
C_{molal}/κ	12.695	12.389	11.853	11.363	10.607
C_{molal}	0.057943	0.034590	0.013512	0.003757	0.000511
C_{molal}/κ	10.388	10.171	9.860	9.578	9.371

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2697).

Äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 18°. Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	4.0	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05
Λ	91.4	100.0	103.5	106.0	111.0	115.0	118.0

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **30** [1909] 882). — Λ in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp. Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	1.3	2	4	10	50	100	200	400	800	1600
Λ_{25°	100.7	102.5	105.3	121.3	135.2	136.3	139.0	143.1	151.1	154.7
Λ_{35°	114.1	125.3	125.8	148.6	160.5	161.3	168.5	171.2	182.0	184.6
Λ_{45°	130.4	147.5	151.3	172.6	186.3	190.8	197.7	202.9	215.1	218.4

P. B. DAVIS, H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **81** [1913] 92), P. B. DAVIS (*Carnegie Inst.* **180** [1913] 189).

— Messung der äquivalenten Leitfähigkeit bei einer Temp. nahe dem Sdp. und bei Verd. von 0.2 bis 1000 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 212). — Weitere Messungen: H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 329).

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit 130.5 rez. Ohm bei 18°, A. HEYDWEILLER (l. c.).

Temperaturkoeffizient der elektr. Leitfähigkeit für Temp. zwischen 25° und 45° s. bei P. B. DAVIS, H. C. JONES (l. c.).

Boiling
Point
Elevation

Optical
Properties

Electro-
chemical
Behavior
Electric
Conductivity

Transference Number

Überführungszahl. Die Überführungszahl des NH₄⁺, bestimmt nach der Meth. der wandernden Grenzfläche, ergibt sich bei 18° für die Konz. 0.02 und 0.1 Äquival NH₄J/l Lsg. zu 0.489 bzw. 0.484, DENISON, STEELE laut A. A. NOYES, K. G. FALK (*J. Am. Soc.* **33** [1911] 1455).

Electrolysis

Elektrolyse. Die Zersetzungsspannung von n-NH₄J-Lsg. beträgt bei 20° (Platindrahtelektroden) 0.88 V, M. LE BLANC (*Z. phys. Ch.* **8** [1891] 311).

Bei der Elektrolyse wss. NH₄J-Lsgg. treten im Gegensatz zu CsJ- und RbJ-Lsgg. keine period. Änderungen der Stromstärke auf, R. KREMANN, R. SCHOUZL (*Monatsh.* **33** [1912] 1298).

Chemical

Chemisches Verhalten.

Reactions

Konstitution der Lösung. Dissoziationsgrad $\alpha = \Lambda/\Lambda_\infty$ bei 18°. Konz. C_{val} = Äquival/l:

Nature of the Solution

C _{val}	4.0	2.0	1.0	0.5	0.2	0.1	0.05
α	0.702	0.767	0.794	0.814	0.851	0.882	0.905

A. HEYDWEILLER (*Ann. Phys.* [4] **30** [1909] 882). — Berechnung des Dissoziationsgrades für eine Temp. nahe dem Sdp. und bei Verd. von 0.2 bis 100 l/Äquival s. bei S. M. JOHNSTON (*Trans. Edinb. Soc.* **45** [1908] 212).

Osmotischer Koeffizient $f_0 = \Delta_{\text{mol}}/n \cdot 1.858$. Erläuterung s. bei NH₄Cl auf S. 177. f_0 ist mit der LEWIS-RANDALLSchen Funktion j durch die Gleichung $f_0 = 1 - j$ verknüpft. f_0 in Abhängigkeit von der Konz. C_{molal} = Mol NH₄J/1000 g H₂O. Im Auszug:

C _{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1
f_0	0.8964	0.8968	0.8983	0.9006	0.9052	0.9161	0.9282
C _{molal}	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	
f_0	0.9396	0.9539	0.9633	0.9718	0.9808	0.9865	

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2701); vgl. auch G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 810), S. S. PRENTISS, G. SCATCHARD (*Chem. Rev.* **13** [1933] 139).

Aktivitätskoeffizient f_a oder γ bei etwa 0°, berechnet aus Messungen der Gefrierpunkts-erniedrigung und elektr. Leitfähigkeit. Konz. C_{molal} = Mol NH₄J/1000 g H₂O. Im Auszug:

C _{molal}	1.1	1.0	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001
f_a	0.594	0.600	0.615	0.634	0.662	0.711	0.760	0.804	0.856	0.889	0.917	0.946	0.962

G. SCATCHARD, S. S. PRENTISS (*J. Am. Soc.* **54** [1932] 2702).

Dissoziationskonstante. Berechnung der Dissoziationskonstante nach eigener Formel aus Leitfähigkeitsdaten und aus kryoskop. Messungen unter Berücksichtigung der Ionenhydratation s. bei K. JABŁCZYŃSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] **8** [1928] 24), K. JABŁCZYŃSKI, A. BAŁCZEWSKI (*Roczniki Chemji* [poln.] **12** [1932] 883).

Hydratation. Über die Hydratation von NH₄J s. K. JABŁCZYŃSKI, S. KON (*J. chem. Soc.* **123** [1923] 2962).

Nonaqueous Solution of Ammonium Iodide Ammonia

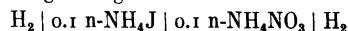
Nichtwäßrige Lösung von Ammoniumjodid.

Ammoniak. Löslichkeit. NH₄J ist in fl. NH₃ sehr leicht lösl., E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826). — Nähere Angaben über die Löslichkeit in fl. (und wss.) NH₃ s. bei den entsprechenden Systemen S. 233, 235.

Lösungswärme beim Auflösen von NH₄J in fl. NH₃: 11.0 kcal/Mol, C. A. KRAUS, J. A. RIDDERHOF (*J. Am. Soc.* **56** [1934] 82).

Dampfdruck. S. „Das System NH₄J-NH₃“ S. 234.

Kette. In fl. NH₃ als Lösungsm. ergibt sich die E. K. der Kette



bei -70° zu 0.00 V, K. FREDENHAGEN (*Z. phys. Ch.* **134** [1928] 41).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei -33°, Verd. V_{val} = l/Äquival:

$$V_{\text{val}} = 53.12, \Lambda = 170.8 \quad V_{\text{val}} = 104.3, \Lambda = 193.7$$

E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*J. Am. Soc.* **27** [1905] 199). — Weitere Messung: H. P. CADY (*J. phys. Chem.* **1** [1896/1897] 712). — Mit steigender Temp. durchläuft Λ ein Maximum, E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **24** [1900] 86).

Osmotischer Koeffizient. Berechnung aus Dampfdruckmessungen s. bei A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I 293).

Chemische Reaktionen. Beim Zusatz von NH₄J zu den Lsgg. verschiedener Metallnitate in fl. NH₃ reagieren nur Ba(NO₃)₂ und Sr(NO₃)₂ unter Abscheidung von krystallin. Ndd., E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **21** [1899] 2, 6). — Die Lsg. von NH₄J in fl. NH₃ reagiert mit überschüssigem metall. Be unter Bildg. von BeJ₂ und Verb. vom Typus xBe(NH₃)₂·BeJ₂·4NH₃, F. W. BERGSTROM (*J. Am. Soc.* **50** [1928] 660).

Sulfur
Dioxyde

Schwefeldioxyd. S. hierzu auch „Das System NH₄J-SO₂“ S. 235. — NH₄J ist in fl. SO₂ leicht lösl. Die Lsg. ist gelblich gefärbt, F. FRIEDRICH (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 391).

Siedepunktserhöhung der Lsg. Δ, daraus berechnetes Molgew. M und der VAN'T HOFFsche Faktor i in Abhängigkeit von der Konz. C_{mol} = Mol NH₄J/l:

C _{mol}	1.076	0.951	0.755	0.670	0.469	0.407	0.287	0.119	0.0995	0.0190
Δ	0.453	0.403	0.369	0.323	0.260	0.233	0.178	0.092	0.070	0.020
M	354	352	305	309	269	261	239	193	212	142
i	0.409	0.412	0.474	0.468	0.539	0.556	0.605	0.753	0.684	1.02

P. WALDEN, M. CENTNERSZWER (*Z. phys. Ch.* **39** [1902] 573).

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei 0°, Verd. V_{val} = l/Äquival:

V _{val}	20.28	30.20	54.78	72.08	91.50
A	36.28	37.58	43.54	46.16	49.24

P. WALDEN, M. CENTNERSZWER (*Bl. Acad. Pétersb.* [5] **15** [1901] 32; *Z. anorg. Ch.* **30** [1902] 160). — A in rez. Ohm bei -15° und Dissoziationsgrad α = A/A_∞:

V _{val}	250	500	1000	2000	4000	8000	16000	32000	64000
A	73.1	89.9	108.5	130.9	152.9	171.9	186.7	196.3	200.6
α	0.351	0.432	0.522	0.629	0.735	0.825	0.897	0.944	0.964

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit für unendliche Verd. 208 rez. Ohm, P. DUTOIT, E. GYR (*J. Chim. phys.* **7** [1909] 199).

Methylalkohol. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 25°, Verd. V_{val} = l/Äquival:

Methyl
Alcohol

V _{val}	12.5	25	50	100	200	400	800	1600	∞
A	71.73	77.43	82.75	88.06	91.56	96.20	98.08	101.43	105.25

G. CARRARA (*Gazz.* **26** I [1896] 150). — Weitere Messungen in reinem und 50%igem Methylalkohol bei 25° s. bei N. ZELINSKY, S. KRAPIWIN (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 40, 49). — Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 329).

Äthylalkohol. NH₄J ist in Äthylalkohol lösl. 10 g NH₄J lösen sich nach J. M. EDER (*Dingl.*

Ethyl Alcohol

J. **221** [1876] 189) in 40 g Alkohol von der Dichte 0.794 bei 15°. — Bei der Auflösung findet Volumenkontraktion statt, die nach H. SCHIFF, U. MONSACCHI (*Z. phys. Ch.* **21** [1896] 290) nahezu dreimal so groß ist wie die für die gleich konz. wss. Lsg. berechnete. — Dichte einer 21.1%igen Lsg. von NH₄J in absol. Äthylalkohol (Dichte des Alkohols: D₁₅¹⁵ = 0.7947): D₁₅¹⁵ = 0.9460 und D₁₅¹⁵ = 0.9421, W. H. PERKIN (*J. chem. Soc.* **55** [1889] 720). — Molekulare Siedepunktserhöhung Δ_{mol} bei der Konz. C_{mol} = Mol NH₄J/l, im Auszug:

C _{mol}	0.017	0.056	0.134	0.178	0.231	0.277
Δ _{mol}	1.76	1.60	1.49	1.49	1.52	1.57

H. C. JONES, F. H. GETMAN (*Am. chem. J.* **31** [1904] 341). — Über den magnetoopt. Effekt s. W. H. PERKIN (l. c.).

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in SIEMENS-Einheiten bei 18°, Verd. V_{val} = l/Äquival:

V _{val}	125	250	500	1000	2000	4000	8000	16000	∞
A	26.3	28.55	30.25	31.7	32.75	33.50	34.00	34.40	34.7

P. DUTOIT, H. RAPPEPORT (*J. Chim. phys.* **6** [1908] 548). — Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 329).

Propylalkohol. Über eine Beziehung zwischen der elektr. Leitfähigkeit in Propylalkohol und der Konz. der Lsg. s. H. N. DESAI, D. B. NAIK, B. N. DESAI (*Indian J. Phys.* **8** [1934] 329).

Propyl
Alcohol

Isoamyl Alcohol

Isoamylalkohol. Dichte D der Lsgg. von NH₄J in Isoamylalkohol bei 25°, Konz. in g NH₄J/1000 g Lsg.:

Konz.	0.845	23.41	32.34
D ₄ ²⁵	0.8119	0.8254	0.8308

F. G. KEYES, W. J. WINNINGHOFF (*J. Am. Soc.* **38** [1916] 1181).

Spezif. elektr. Leitfähigkeit κ , äquivalente Leitfähigkeit Λ in rez. Ohm bei 25° und Dissoziationsgrad $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$, Konz. $C_{val} = \text{Äquival/l}$, im Auszug:

$C_{val} \cdot 10^3$	171.7	88.35	50.28	27.23	12.70	5.97	2.208	1.365	0.644	0.263	0.117	0.051
$\kappa \cdot 10^6$	229.6	118.8	73.07	45.07	25.67	15.40	7.720	5.520	3.180	1.556	0.800	0.377
Λ	1.337	1.346	1.45	1.65	2.02	2.58	3.49	4.04	4.94	5.94	6.87	7.47
α	0.1688	0.1699	0.1834	0.2088	0.2550	0.3257	0.4409	0.5100	0.6236	0.7498	0.8672	0.9430

Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit für unendliche Verd., graphisch extrapoliert, 7.92 rez. Ohm, F. G. KEYES, W. J. WINNINGHOFF (l. c. S. 1184).

Glycerol

Glycerin. Innere Reibung. Reibungskoeff. η bei verschiedenen Temp., Konz. $C_{val} = \text{Äquival/l}$:

C_{val}	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
η_{25°	5.766	5.498	5.119	4.769	4.399
η_{45°	1.325	1.275	1.205	1.139	1.071
η_{75°	0.2577	0.2516	0.2424	0.2344	0.2264

P. B. DAVIS, H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **81** [1913] 95, 96), P. B. DAVIS (*Carnegie Inst.* **180** [1913] 191); vgl. hier auch die entsprechenden Messungen für 35°, 55° und 65°. — Messung der Viscosität von Lsgg. von NH₄J in Glycerin-Wasser-Gemischen s. bei P. B. DAVIS, H. C. JONES (l. c. S. 100, 101), in Glycerin-Aceton-Wasser-Gemischen, P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (*Z. phys. Ch.* **90** [1915] 489).

Elektrische Leitfähigkeit. Äquivalente Leitfähigkeit Λ in SIEMENS-Einheiten bei verschiedenen Temp., $V_{val} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	1.0	1.3	2.0	4.0	10	50	100	200	400	800	1600
Λ_{25°	0.389	0.371	0.348	0.326	0.342	0.359	0.369	0.365	0.371	0.404	0.413
Λ_{45°	1.385	1.361	1.312	1.224	1.321	1.373	1.414	1.396	1.401	1.441	1.457
Λ_{75°	5.260	5.189	5.072	4.858	5.278	5.534	5.772	5.606	5.749	5.950	6.100

P. B. DAVIS, H. C. JONES (l. c. S. 83, 84), P. B. DAVIS (l. c. S. 185); vgl. hier auch die entsprechenden Werte für 35°, 55° und 65°. — Messung der elektr. Leitfähigkeit von Lsgg. von NH₄J in Glycerin-Wasser-Gemischen s. bei P. B. DAVIS, H. C. JONES (l. c. S. 90), in Glycerin-Aceton-Wasser-Gemischen, P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (l. c. S. 495).

Acetone

Aceton. NH₄J ist in Aceton lösl., W. EIDMANN (*Dissert. Gießen* 1899, S. 21), A. NAUMANN, W. EIDMANN (*Ber.* **37** [1904] 4328). — Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ in SIEMENS-Einheiten bei 18°, Verd. $V_{val} = 1/\text{Äquival}$, graphisch interpolierte Werte:

V_{val}	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞
Λ	95.4	110.5	126.5	142.0	150.0	155.1	157.0	157.5	157.5

P. DUTOIT, A. LEVIER (*J. Chim. phys.* **3** [1905] 448). — Nach C. A. KRAUS, W. C. BRAY (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1385) ist der Grenzwert für unendliche Verd. 159 SIEMENS-Einheiten.

Ethyl Ether

Äthyläther. 1 g NH₄J löst sich nach J. M. EDER (*Dingl. J.* **221** [1876] 189) in 210 g Äther von der Dichte 0.729 bei 15°.

Formamide

Formamid. Koeff. der inneren Reibung η bei verschiedenen Temp., Verd. $V_{val} = 1/\text{Äquival}$:

V_{val}	10	4	2
η_{15°	0.04367	0.04571	0.05091
η_{35°	0.02607	0.02669	0.03007

Ferner Messungen bei 25°, P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (*J. Franklin Inst.* **180** [1915] 586).

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit Λ , wahrscheinlich in SIEMENS-Einheiten, bei verschiedenen Temp.:

V_{val}	2	4	10	50	100	400
Λ_{15°	16.90	18.78	20.48	21.31	22.20	22.96
Λ_{35°	26.80	29.88	32.44	33.92	35.40	36.97

P. B. DAVIS, W. S. PUTNAM, H. C. JONES (l. c. S. 585); vgl. hier auch Messungen bei 25° und Werte für Λ/Λ_{∞} .

Äthylacetat. NH_4J ist in reinem Äthylacetat unlösl., A. NAUMANN (*Ber.* **43** [1910] 314). — In mit Wasser gesätt. Äthylacetat bei 25° nur wenig lösl. Zus. einer mit Äthylacetat gesätt., 1 Mol davon enthaltenden wss. Lsg. bei 25° und 50°:

Ethyl
Acetate

	25°					50°				
Mol NH_4J	0.422	0.866	1.87	4.74	12.42	0.513	1.094	2.418	6.28	16.32
Mol H_2O	64.4	63.2	60.8	57.4	62.1	80.4	79.6	78.7	76.2	88.8

Zum Unterschied von NH_4Cl , NH_4Br und vielen anderen Salzen erhöht NH_4J die Löslichkeit von Äthylacetat in Wasser, was vermutlich auf Komplexbildg. zurückzuführen ist, S. GLASSTONE, A. POUND (*J. chem. Soc.* **127** [1925] 2663, 2665).

Äthylurethan. In 100 cm³ der gesätt. Schmelze sind bei 60° 9.000 g NH_4J enthalten. Gefrierpunktserniedrigung Δ des Urethans durch NH_4J bei verschiedenen Konz.:

Ethyl
Carbamate

g $\text{NH}_4\text{J}/100$ g Urethan	0.30	0.76
Δ	0.147	0.347

Daraus ergibt sich das Molgew. zu 110.0 bei der niedrigeren Konz. und 115.4 bei der höheren, M. STUCKGOLD (*J. Chim. phys.* **15** [1917] 505, 513). — Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A (in rez. Ohm?) bei 60°, $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$, graphisch interpolierte Werte:

V_{val}	10	20	40	80	100	200	400	800	1600
A	4.62	5.04	5.74	6.66	7.34	8.81	10.45	12.03	13.5

M. STUCKGOLD (l. c. S. 509).

Anilin. NH_4J ist in reinem Anilin lösl. Zus. einer mit Anilin gesätt., 1 Mol davon enthaltenden wss. Lsg. bei 25° und 50°:

Aniline

	25°			50°		
Mol NH_4J	0.34	2.82	7.31	0.30	2.41	6.25
Mol H_2O	131.7	90.9	39.2	115.7	77.6	33.5

S. GLASSTONE, J. BRIDGMAN, W. R. P. HODGSON (*J. chem. Soc.* **1927** 638). — Ultrafiltrationsverss. mit Cellophanmembran ergeben, daß ein Teil des NH_4J in Anilin in kolloider Form zugegen ist, J. W. McBAIN, S. S. KISTLER (*J. phys. Chem.* **35** [1931] 134).

Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A (in reinem Anilin) in rez. Ohm bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$, im Auszug:

V_{val}	1.11	1.69	3.83	7.94	14.70	18.89	32.24	70.48	84.8	175.9	261.4	367.8
A	2.80	2.69	1.58	0.80	0.49	0.41	0.36	0.32	0.34	0.40	0.44	0.51

A. SACHANOV [SSACHANOW] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **42** [1910] 685, **45** [1913] 124; *Z. phys. Ch.* **88** [1913] 140).

Benzylamin. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

Benzylamine

V_{val}	4.64	7.31	17.35
A	0.79	0.35	0.065

A. SACHANOV, J. PRSCHEBOROWSKY (*J. Russ. Ges. [chem.]* **46** [1914] 92; *Z. Elektroch.* **20** [1914] 40).

Benzonitril. In Benzonitril ist NH_4J schwer lösl., A. NAUMANN (*Ber.* **47** [1914] 1369).

Benzonitrile

Furfurol. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 25°, Konz. $C_{\text{val}} = \text{Äquival}/l$:

Furfural

C_{val}	0.07	0.06	0.05	0.02	0.01	0.005	0.002	0.001	0.0005
A	26.47	27.74	29.22	35.45	38.70	40.85	42.67	43.65	44.30

F. H. GETMAN (*J. phys. Chem.* **28** [1924] 215); vgl. hier auch Werte für A/A_{∞} .

Pyridin. Äquivalente elektr. Leitfähigkeit A in rez. Ohm bei 25°, Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival}$:

Pyridine

V_{val}	0.520	0.927	3.84	6.80	13.56	68.89	133.9	304.2
A	6.52	9.25	12.03	12.64	13.21	18.41	22.27	28.28

A. SACHANOV [SSACHANOW] (*J. Russ. Ges. [chem.]* **45** [1913] 135; *Z. phys. Ch.* **88** [1913] 149).

Das System $\text{NH}_4\text{J}-\text{NH}_3$.

The
 $\text{NH}_4\text{J}-\text{NH}_3$
System

Über die Eigenschaften der Lsgg. von NH_4J in fl. NH_3 s. nichtwss. Lsg. unter „Ammoniak“ S. 230.

NH_4J ist sehr leicht lösl. in NH_3 , E. C. FRANKLIN, C. A. KRAUS (*Am. chem. J.* **20** [1898] 826).

— In NH_3 sehr leicht lösl.; zerfließlich bei gewöhnl. Temp. in Berührung mit gasförmigem NH_3 von Atmosphärendruck. Die Lsgg. gehen bei der krit. Temp. unverändert in Dampfform über, F. FRIEDRICHS (*J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876; *Z. anorg. Ch.* **84** [1914] 391). Nach R. O. E. DAVIS,

L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1576) wird NH₄J jedoch durch gasförmiges NH₃ nicht verflüssigt. Es ist bei -50° leicht lösl. in fl. NH₃, bei -70° tritt keine Rk. zwischen NH₄J und fl. NH₃ ein, H. MOISSAN (*C. r.* **133** [1901] 713).

Solubility.
Three-Phase
Pressures

Löslichkeit. Dreiphasendrucke. Zuss. in Mol-% NH₃, Druck p in mm Hg. Löslichkeit von festem NH₃:

Temp.	-74.8° *	-76.8°	-78.6°
Mol-%	100	97.5	95.4

J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144). *Der Schmp. von NH₃ liegt jedoch bei -77.7°, s. „Stickstoff“ Syst.-Nr. 4, S. 437 „Schmelzpunkt. Tripelpunkttemperatur“.

Gleichgewichtsdrucke von NH₄J·6NH₃. Die Art der Phasen ist nicht angegeben:

Temp.	-29.0°	-25.0°	-21.2°	-17.0°	-12.8°	-6.0°
p	435	510	575	655	770	1000
Temp.	-5.0°	0.0°	4.7°	9.4°	11.4°	
p	1035	1250	1415	1620	1735	

L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 718).

Löslichkeit von NH₄J·4NH₃:

Temp.	-79.5°	-71.0°	-58.0°	-46.2°	-29.5°	-20.2°	-16.0°
Mol-%	92.8	92.0	90.2	88.8	86.8	85.1	84.0
Temp.	-13.2°	-9.4°	-5.1° *	-6.8°	-9.2°	-10.9°	
Mol-%	83.2	82.0	80.0	79.2	77.9	77.0	

* Maximum, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (l. c.).

Löslichkeit von NH₄J·3NH₃:

Temp.	-10.9°	-9.1°	-8.0° *	-8.9°	-10.0°	-11.5°
Mol-%	76.9	75.9	75.0	74.3	73.8	73.2

* Maximum, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (l. c.).

Gleichgewichtsdrucke von NH₄J·3NH₃. Die Art der Phasen ist nicht angegeben:

Temp.	-27.0°	-23.0°	-19.0°	-14.0°	-9.8°	-5.0°
p	130	135	150	180	235	290
Temp.	0.0°	9.9°	14.6°	19.5°	25.0°	30.0°
p	380	580	700	840	995	1160

L. TROOST (l. c. S. 717).

Gleichgewichtsdrucke von NH₄J·NH₃. Die Art der Phasen ist nicht angegeben:

Temp.	-27.0°	-16.0°	-14.0°	-10.0°	-5.8°	0.0°
p	10	17	20	27	38	57
Temp.	9°	19°	27°	35°	50°	56°
p	100	180	280	455	940	1140

L. TROOST (l. c. S. 717).

Löslichkeit von NH₄J:

Temp.	-7.0°	0°	2.5°	22.6°	25°	44.2°	57.0°
Mol-%	72.4	71.79	71.5	69.8	69.8	68.0	66.8

J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (l. c.); Wert bei 0° von M. LINHARD, M. STEPHAN (*Z. phys. Ch.* A **167** [1933] 92), umgerechnet; Wert bei 25° von H. HUNT, L. BONCYK (*J. Am. Soc.* **55** [1933] 3528), umgerechnet.

Löslichkeit in g NH₄J auf 100 cm³ Lsg. ohne Angabe des Bodenkörpers:

Temp.	-50.0°	-47.5°	-45.2°	-42.0°	-38.6°	-35.3°
g NH ₄ J	62.1	63.3	64.6	66.7	69.2	71.2

P. C. SCHEERER JR. (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 3697).

Zusammenstellung der von L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 717) angegebenen Teilsysteme und thermodynam. Betrachtungen, A. BOUZAT (*Ann. Chim. Phys.* [8] **4** [1905] 145). — Berechnung des Löslichkeitsproduktes in gesätt. NH₄J-NH₃-Lsgg. aus Messungen an Konzentrationsketten s. K. FREDENHAGEN (*Z. anorg. Ch.* **186** [1930] 21).

Unsaturated
Solution
Vapor
Pressures

Dampfdrucke ungesättigter Lösungen. Dampfdruck p in cm Hg bei 25°; Konz. in Mol NH₃/Mol NH₄J, im Auszug:

Konz.	1.98*	3.00	3.57	3.94	4.55	5.37	6.97	9.64	20.1	36.7	99.9	200.0
p	73.6	132.8	195.7	241.1	316.7	406.0	517.4	612.4	704.1	727.8	742.6	747.1

* Wahrscheinlich mit NH₄J übersätt. Lsg., H. HUNT, W. E. LARSEN (*J. phys. Chem.* **38** [1934] 804).
 p bei 15° bei Konz. von 55 bis 196 Mol NH₃/Mol NH₄J s. A. I. SCHATTENSTEIN, L. S. USKOWA (*Acta physicochim. U. R. S. S.* **2** [1935] 337; *C.* **1936** I 293).

Ammoniumamminjodide.

*Ammonium
Ammine
Iodides*

Die Neigung zur Amminbildg. wächst von NH₄Cl über NH₄Br nach NH₄J. Die von L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 718) angegebenen Verb. NH₄J·6NH₃ (Schmp. —28°) und NH₄J·NH₃ existieren nach J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144) nicht.

NH₄J·4NH₃. Schmp. —5.1°, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144).

NH₄J·3NH₃. Schmp. —8.0°, J. KENDALL, J. G. DAVIDSON (*J. Am. Soc.* **42** [1920] 1144); Schmp. —12°, L. TROOST (*C. r.* **92** [1881] 717).

NH₄J·
4NH₃

NH₄J·
3NH₃

*The NH₄I-
NH₃-H₂O
System*

Das System NH₄J-NH₃-H₂O.

Löslichkeiten von NH₄J und NH₃ in NH₄J-NH₃-H₂O-Gemischen bei 15.5° und einem NH₃-Teil-
 druck von etwa 1 Atm. in g/100 g H₂O:

g NH ₃	0	60.1	149.9	94.0	121.0	190.2
g NH ₄ J	170.8	378.9	758.2	110.5	191.5	399.5
Gesättigt an		NH ₄ J			NH ₃	

H. STAMM (*Dissert. Halle-Wittenberg* 1926, S. 37); s. auch E. WEITZ, H. STAMM (*Z. Elektroch.* **31** [1925] 547). Eine Lsg. von 10 g NH₄J in 10 cm³ H₂O verbraucht nach Sättigung mit NH₃ von Atmosphärendruck bei 24° 14.1 cm³ 0.95 n-H₂SO₄, R. O. E. DAVIS, L. B. OLMSTEAD, F. O. LUNDSTRUM (*J. Am. Soc.* **43** [1921] 1576). S. hierzu ferner die wss. Lsg. von NH₃ unter „Löslichkeitsbeeinflussung“ S. 55.

Das System NH₄J-SO₂.

*The NH₄I-
SO₂ System*

NH₄J ist in SO₂ leicht mit schwach gelber Farbe lösl., F. FRIEDRICHS (*Z. anorg. Ch.* **84** [1913] 391; *J. Am. Soc.* **35** [1913] 1876). — NH₄J löst sich zwischen 0° und —25° leicht mit roter Farbe in fl. SO₂; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temp. ab, H. W. FOOTE, J. FLEISCHER (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 1761). S. auch P. WALDEN, M. CENTNERSZWER (*Z. phys. Ch.* **42** [1903] 435). — Aus der Lsg. scheiden sich bei 40° gelbe Krystalle aus. In der Nähe der krit. Temp. färbt sich die gelbe Lsg. schwach violett und geht mit dieser Farbe in Dampfform über, F. FRIEDRICHS (l. c.). — Als Bodenkörper tritt außer NH₄J nur NH₄J·3SO₂ auf, das bei der Verdampfung von SO₂ aus gesätt. Lsgg. bei —22°, —19°, —20° bis zu einem dicht unter dem der gesätt. Lsg. liegenden Druck in Form gelber Nadeln zurückbleibt. Temp. des invarianten Systems NH₄J·3SO₂-NH₄J-Lsg.-Dampf: —8.8°; Vierphasendruck: 625 mm Hg (aus dem Diagramm entnommen), H. W. FOOTE, J. FLEISCHER (l. c.). Dampfdrucke der univarianten Systeme p in cm Hg; Werte in Auswahl:

Phasen	NH ₄ J·3SO ₂ + Lsg. + Dampf				NH ₄ J·3SO ₂ + NH ₄ J + Dampf			
Temp.	—24.40°	—19.35°	—13.45°	—11.25°	—21.50°	—18.05°	—14.90°	—10.80°
p	36.5	45.6	55.6	59.1	25.5	32.6	41.1	54.5
Phasen	NH ₄ J + Lsg. + Dampf							
Temp.	—7.20° —5.45° —2.65° 0.0°							
p	68.1 74.3 85.5 97.6							

Metastabile Lsg. mit NH₄J als Bodenkörper: —13.85°, 48.2 cm Hg. p läßt sich für das System NH₄J·3SO₂-NH₄J-Dampf durch die Gleichung: log p = 9.537 — 2045.8/T, für das System NH₄J-Lsg.-Dampf durch: log p = 7.781 — 1581.6/T wiedergeben; T ist die absol. Temp. Molare Verdampfungswärme des SO₂ für diese beiden Systeme: 9350 bzw. 7250 cal, H. W. FOOTE, J. FLEISCHER (l. c.).

NH₄J·3SO₂. Gelbe Nadeln, die bei —8.8° unter Abscheidung von NH₄J schmelzen; Vierphasendruck 625 mm Hg, H. W. FOOTE, J. FLEISCHER (*J. Am. Soc.* **53** [1931] 1762).

NH₄I·3SO₂

Mischkrystalle von NH₄J und NH₄Cl.

*NH₄I-
NH₄Cl
Mixed
Crystals*

Es ist beschränkte Mischbarkeit vorhanden. Beim Abkühlen einer bei 40° bis 50° mit beiden Salzen gesätt. Lsg. auf 20° entstehen zunächst optisch isotrope Nadeln vom NH₄Cl-Typ mit Dichten bis 1.547, dann neben Nadeln Würfel und schließlich Würfel vom NH₄J-Typ mit Dichten bis hinab zu 2.475, B. GOSSNER (*Z. Kryst.* **40** [1905] 69).

NH₄I-
NH₄Br
Mixed
Crystals

Mischkristalle von NH₄J und NH₄Br.

Es ist beschränkte Mischbarkeit vorhanden. Kantenlänge des Elementarwürfels von Mischkristallen in Å, a₁ von flächenzentriertem, a₂ von raumzentriertem Gitter:

Mol-% NH ₄ J . . .	100.0	91.3	69.6	66.5	62.4	30.1*	5.2	4.4	2.5	0.0
a ₁	7.244	7.194	7.105	7.092	7.089	7.077	—	—	—	—
a ₂	—	—	—	—	—	4.039	4.040	4.048	4.050	4.047

* Mischungslücke, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (*J. Am. Soc.* **47** [1925] 35, 39). — NH₄Br löst sich bei Zimmertemp. bis zu einem Gehalt von 37 Mol-% in NH₄J mit flächenzentriertem, NH₄J zu etwas über 5 Mol-% in NH₄Br mit raumzentriertem Kristallgitter. Die Größe des raumzentrierten NH₄Br-Elementarwürfels nimmt bei Aufnahme von NH₄J ab; dagegen ist bei den Lsgg. von NH₄Br in NH₄J das Additivitätsgesetz erfüllt. — Die Löslichkeit von NH₄J in NH₄Br ist gering, obwohl NH₄J (bei -17.6°) in die raumzentrierte Form übergeht, vielleicht wegen der großen Differenz der Kantenlängen der Elementarwürfel von NH₄J (s. S. 224) und NH₄Br (s. S. 206) von 6.10%, R. J. HAVIGHURST, E. MACK JR., F. C. BLAKE (l. c.).

Ammonium
Polyiodides

Ammoniumpolyjodide.

(einschließlich der Cl- und Br-haltigen Verb.).

S. hierzu, insbesondere über die allgemeinen Eigenschaften der Polyhalogenide und über die Eigenschaften der Polyhalogenidionen, die Übersicht über die „Polyhalogenwasserstoffsäuren und Polyhalogenide“ in „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 403 bis 431.

Ammonium
Triiodide

Ammoniumtrijodid NH₄J₃. Bildung und Darstellung. Die Bildg. von NH₄J₃ beim Auflösen von J in NH₄J-Lsg. wird bereits von J. J. BERZELIUS (*Lehrbuch der Chemie*, aus dem Schwedischen übersetzt von F. WÖHLER, 3. Aufl., Dresden-Leipzig 1835, Bd. 4, S. 200) erwähnt. — Zur Darst. wird J bis zur Sättigung in konz. NH₄J-Lsg. aufgelöst oder NH₄J mit J und wenig Wasser bis zur Bildg. einer gesätt. Lsg. verrieben; beim Eindunsten der Lsg. scheidet sich die Verb. in Kristallen aus, G. S. JOHNSON (*J. chem. Soc.* **33** [1878] 397). Nach R. ABEGG, A. HAMBURGER (*Z. anorg. Ch.* **50** [1906] 418) wird NH₄J₃ dargestellt durch Auflösen äquivalenter Mengen J₂ und NH₄J in heißem, wasserhaltigem Alkohol; besonders gut ausgebildete Kristalle werden erhalten nach Erwärmen einer heißgesätt. J-Lsg. unter Zusatz der berechneten Menge NH₄J beim anschließenden langsamen Abkühlen der Lsg.

Physikalische Eigenschaften. Farbe blauschwarz, G. S. JOHNSON (l. c. S. 401), R. ABEGG, A. HAMBURGER (l. c.).

Kristallform rhombisch bipyramidal. Achsenverhältnis a:b:c = 0.6950:1:1.1415. Isomorph mit den Alkalitrijodiden, H. L. WHEELER, B. BARNES, J. H. PRATT (*Am. chem. J.* **19** [1897] 675). — Kantenlängen des Elementarkörpers: a = 6.64 Å, b = 9.66 Å, c = 10.82 Å. Der Elementarkörper enthält 4 Molekeln NH₄J₃. Raumgruppe V_h¹⁶. Das NH₄-Ion ist umgeben von 6 J-Atomen im Abstand von 3.73 Å und von 2 J-Atomen im Abstand von 4.1 Å. Je 3 J-Atome bilden eine deutlich abgegrenzte, linear angeordnete Trijodidgruppe; die Abstände der J-Atome innerhalb einer solchen Gruppe betragen 3.10 bzw. 2.82 Å. Der mittlere Abstand zweier nächst benachbarten J-Atome verschiedener Gruppen ist 4.28 Å, R. C. L. MOONEY (*Z. Kryst. A* **90** [1935] 143; *Bl. Am. phys. Soc.* **9** Nr. 2 [1934] 23).

Dichte bei gewöhnl. Temp. 3.749, G. S. JOHNSON (l. c. S. 400).

Chemisches Verhalten. NH₄J₃ ist eine relativ beständige, kaum hygroskop. Verb. Beim Erhitzen verlieren NH₄J₃-Kristalle J und bedecken sich mit einer Schicht von NH₄J, ohne dabei zu schmelzen, G. S. JOHNSON (*J. chem. Soc.* **33** [1878] 399). — Die als relatives Maß für die Stabilität der Polyhalogenide geltende Gleichgewichtskonz. des Halogens in einem organ. Lösungsm. über dem festen Polyhalogenid beträgt bei Anwendung von NH₄J₃ und CCl₄ und bei 25° 0.0130 Mol J₂/l Lsg.; aus den Angaben von R. ABEGG, A. HAMBURGER (*Z. anorg. Ch.* **50** [1906] 416) über die Gleichgewichtskonz. des Jods in Benzollsg. über festem NH₄J₃ werden 0.0120 Mol J₂/l Lsg. berechnet, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 2248). Vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 416. — Aus der Gleichgewichtskonz. des Jods in Benzol und Toluol über festem NH₄J₃ wird der Dissoziationsdruck des NH₄J₃ bei 6° zu 0.00241 und bei 25° zu 0.0160 mm Hg berechnet, H. W. FOOTE, W. M. BRADLEY (*J. phys. Chem.* **37** [1933] 29).

Die Verb. löst sich in sehr wenig Wasser auf; die Dichte der gesätt. Lsg. bei gewöhnl. Temp. ist 3.125. Beim Zusatz von Wasser zu der gesätt. Lsg. fällt Jod aus, G. S. JOHNSON (l. c.), s. auch

R. ABEgg, A. HAMBURGER (l. c. S. 418). — NH₄J₃ ist in CCl₄, Benzol, Toluol unlösl., es wird ihm aber durch diese Lösungsm. ein Teil des Jods entzogen, s. oben. — Bildet mit Benzol oder Toluol keine Additionsverb., H. W. FOOTE, W. M. BRADLEY (l. c.); auch aus der Lsg. in Benzonitril kristallisiert NH₄J₃ unsolvatisiert aus, J. H. MARTIN (*J. chem. Soc.* **1932** 2641).

Ammoniumdichlorjodid NH₄JCl₂. Bildung und Darstellung. Zu einem Gemisch gleicher Gewichtsteile NH₄Cl und Wasser wird etwas mehr als die äquivalente Menge gepulverten Jods zugegeben und ein schneller Chlorstrom bis zum Verschwinden des freien J (Farbumschlag) eingeleitet. Nach Stehenlassen der Lsg. über H₂SO₄ scheiden sich Krystalle der Verb. aus. Sie werden schnell zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Exsiccator in Ggw. einiger JCl-Krystalle über P₂O₅ getrocknet, F. D. CHATTAWAY (*J. chem. Soc.* **1915**] 106). — In eine warme gesätt. NH₄J-Lsg. wird Cl₂ eingeleitet; es scheidet sich dabei zunächst Jod aus, das später gebunden wird. Beim Abkühlen kristallisiert die Verb. aus, F. D. CHATTAWAY (l. c. S. 107). — Weniger geeignet zur Darst. ist die Einw. von JCl-Dampf auf trocknes gepulvertes NH₄Cl, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 1864). Über die Geschwindigkeit der Rk. NH₄Cl + JCl = NH₄JCl₂ s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1933** 185) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 411.

Ammonium
Dichloride
Iodide

Eigenschaften. Durchsichtige scharlachrote Prismen, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — Schmp. in zugeschmolzenem Rohr 162°, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 1864). — Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr unbegrenzt beständig; verändert sich nicht nach Erhitzen bis auf 200°. An der Luft verliert die Verb. JCl und hinterläßt NH₄Cl, allmählich bei gewöhnl. Temp., schneller im Vak. oder beim Erhitzen, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — Bei Einw. von JCl-Dampf tritt Verflüssigung ein, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1933** 184). — In CCl₄ ist NH₄JCl₂ unlösl., gibt jedoch einen Teil des JCl an das Lösungsm. ab. Die Gleichgewichtskonz. des abgespaltenen JCl beträgt bei 25° 0.0057 Mol JCl/l Lsg., H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 2248), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 416. — NH₄JCl₂ ist in Wasser sehr leicht lösl.; die Lsg. ist tiefrot gefärbt, F. D. CHATTAWAY (l. c.). Die Verb. wird durch Wasser hydrolysiert, wobei als Hydrolysenprodd. J, JO₃' und Cl' auftreten. Über diese Rkk. und den relativen Hydrolysegrad s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1932** 2031, 2040) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 427, 428. — Die konz. wss. Lsg. nimmt Cl₂ auf unter Bildg. von NH₄JCl₄, F. D. CHATTAWAY (l. c.), vgl. unten.

Ammoniumtetrachlorjodid NH₄JCl₄. Bildung und Darstellung. Zur Darst. eignet sich das von E. FILHOL (*J. Pharm.* **25** [1839] 441, 507, 509; *J. pr. Ch.* **18** [1839] 458, 460) ausgearbeitete Verf., nach dem in eine konz., mit HCl angesäuerte NH₄J-Lsg. Chlor eingeleitet wird. Um Oxydation zu NH₄JO₃ zu verhindern (s. hierüber „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 428), soll ein Überschuß an Cl₂ vermieden werden. Ausbeute an jodatfreiem Präparat 30%, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 1865). Ähnlich wird die Verb. nach F. D. CHATTAWAY (*J. chem. Soc.* **1915**] 107) durch Einleiten von Chlor bis zur Beendigung der Absorption in eine konz. NH₄JCl₂-Lsg. erhalten; die ursprünglich tiefrote Lsg. wird dabei gelb. — Nach M. GUTIÉRREZ DE CELIS (*An. Españ.* **23** [1935] 210) wird die Verb. durch Einleiten von Cl₂ in eine mit HCl angesäuerte Lsg. von 10 g NH₄Cl, der 12 g Jod zugesetzt sind, und Erwärmen des Gemisches auf etwa 60° dargestellt. — Kann auf trockenem Wege durch 2- bis 3tägige Einw. von Chlor auf wasserfreies, gepulvertes NH₄J dargestellt werden, W. N. RAE (*J. chem. Soc.* **113** [1918] 882). — NH₄JCl₄ bildet sich bei der Einw. von konz. HCl-Lsg. auf NH₄JO₃, E. FILHOL (*J. Pharm.* **25** [1839] 441), vgl. S. 240.

Ammonium
Tetra-
chloride
Iodide

Eigenschaften. Goldgelbe Prismen, E. FILHOL (l. c.). — Dichte bei —10°: 2.563; Molvol. 111.5, M. GUTIÉRREZ DE CELIS (l. c. S. 216, 219). — Schmp. im zugeschmolzenen Rohr etwa 125°, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (l. c.); 127.7°, M. GUTIÉRREZ DE CELIS (l. c. S. 217).

Im zugeschmolzenen Rohr unbegrenzt haltbar; bleibt auch nach längerem Erhitzen auf 200° trotz vorübergehender Dissoz. unverändert. Geht an der Luft oder im Vak. unter Cl₂-Verlust zunächst in NH₄JCl₂ über, das sich weiter zersetzt, F. D. CHATTAWAY (l. c.).

Ammonium
Mono-
fluoride
Trichloride
Iodide

Ammoniummonofluortrichlorjodid NH₄JCl₃F. Wird erhalten durch Einw. einer kalten konz. wss. JCl₂-Lsg. auf eine kalte, mit NH₃ neutralisierte Lsg. von NH₄HF₂. Die gelben Krystalle werden von der Mutterlauge durch Zentrifugieren im bedeckten Glasfiltertiegel getrennt, H. S. BOOTH, C. F. SWINEHART, W. C. MORRIS (*J. phys. Chem.* **36** [1932] 2785).

Ammonium
Dibromide
Iodide

Ammoniumdibromjodid NH₄JBr₂. Bildung und Darstellung. Zuerst erhalten von C. L. JACKSON, I. H. DERBY (*Am. chem. J.* **24** [1900] 28) bei der Einw. von Bromdampf auf FeJ₂·6NH₃,

Aus Ammoniumbromid kann die Verb. dargestellt werden durch Einw. von JBr in absolut-alkohol. Lsg. auf das feste NH₄Br, das dabei in Lsg. geht. Im Exsiccator über CaCl₂ krystallisiert NH₄JBr₂ aus; die Krystalle werden mit Alkohol und danach mit einem Gemisch von CCl₄ und Äther gewaschen, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1931 1860). Ähnlich stellen C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c. S. 29) die Verb. dar durch Auflösen von NH₄Br in einer äther. JBr-Lsg. — Scheidet sich aus einer Auflösung der berechneten Mengen NH₄Br, Br und J in wenig Wasser aus beim Stehenlassen über P₂O₅, W. N. RAE (*J. chem. Soc.* 107 [1915] 1286). — Über die Geschwindigkeit der NH₄JBr₂-Bildg. bei der Einw. von JBr-Dampf auf trocknes NH₄Br s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1933 185) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 411.

Aus Ammoniumjodid bildet sich NH₄JBr₂ bei der Einw. von Bromdampf auf das trockne Salz; die Bildg. ist indirekt und erfordert Zeit. Es wird zunächst J in Freiheit gesetzt und NH₄Br gebildet; das Jod vereinigt sich allmählich mit Brom zu JBr, das sich dann an NH₄Br unter NH₄JBr₂-Bildg. anlagert, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (l. c. S. 186), s. auch C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c.), W. N. RAE (l. c. S. 1287). Über die Vorgänge bei der Bromabsorption s. auch „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 411, 412¹⁾. — NH₄JBr₂ scheidet sich aus beim Eindunsten einer Lsg. von NH₄J und Br₂ in wenig Wasser, W. N. RAE (l. c. S. 1286).

Physikalische Eigenschaften. Farbe in durchscheinendem Licht blutrot, in reflektiertem Licht grün mit metall. Glanz, C. L. JACKSON, I. H. DERBY (*Am. chem. J.* 24 [1900] 28), W. N. RAE (*J. chem. Soc.* 107 [1915] 1286); bei feiner Verteilung gelb, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1933 187). — Lange Prismen, W. N. RAE (l. c.); von C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c. S. 31) wird Zwillingbildg. beobachtet. — Schmp. im zugeschmolzenen Rohr 198°, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1931 1860).

Chemisches Verhalten. Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr ist NH₄JBr₂ vollkommen beständig. An der Luft verliert es langsam JBr und hinterläßt NH₄Br, W. N. RAE (l. c.), C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c.). — Dissoziationsdruck p in mm Hg:

Temp.	107°	124.5°	134°	144.5°	154°	161°
p	65	138	204	313	465	640

F. EPHRAIM (*Ber.* 50 [1917] 1086). — Die Gleichgewichtskonst. von JBr in CCl₄ als Lösungsm. beträgt über festem NH₄JBr₂ bei 25° 0.00842 Mol JBr/l Lsg., H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1931 2248), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 416.

NH₄JBr₂ ist sehr hygroskopisch und in Wasser sehr leicht lösl., W. N. RAE (l. c. S. 1287); die gesätt. Lsg. ist sirupartig, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (l. c. S. 2253). — Die Verb. wird durch Wasser zersetzt, C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c.); als Hydrolysenprodd. treten JO₃['], Br['] und J auf. Näheres über diese Rkk. und den relativen Hydrolysengrad s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1932 2031, 2040) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 427, 428.

NH₄JBr₂ nimmt Brom- und JBr-Dampf auf und wird dabei verflüssigt, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1933 184). — Wird durch wss. Lsgg. von HCl, H₂SO₄ und NaOH zersetzt, C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c.). — Ist in Äther lösl., C. L. JACKSON, I. H. DERBY (l. c.), und läßt sich aus der wss. Lsg. mit Äther ausschütteln, W. N. RAE (l. c.). — CCl₄ entzieht dem festen NH₄JBr₂ einen Teil des JBr, s. oben.

Ammonium
Chloride
Bromide
Iodide

Ammoniumchlorbromjodid NH₄JBrCl. Bildung und Darstellung. Zu einer Lsg. von NH₄Cl in der gleichen Gewichtsmenge von warmem Wasser werden äquivalente Mengen Br und J zugegeben. Beim Abkühlen im Exsiccator über H₂SO₄ scheiden sich aus der Lsg. Krystalle der Verb. aus, F. D. CHATTAWAY (*J. chem. Soc.* 107 [1915] 108). — Bildet sich bei der Einw. von JBr-Dampf auf trocknes NH₄Cl; die Ausbeute ist nach 2 bis 3 Monaten quantitativ, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1931 1863). Über die Geschwindigkeit der Rk. NH₄Cl + JBr = NH₄JBrCl s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1933 185) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 411.

Physikalische Eigenschaften. Granatrote Prismen, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — Rhombisch. Die Elementarzelle enthält 4 Molekeln; Dimensionen: a = 6.14 Å, b = 8.58 Å, c = 10.03 Å. Raumgruppe V_h¹⁶. NH₄ ist umgeben von 4 Cl-Atomen im Abstand 3.34 Å, von 4 Br-Atomen im Abstand 3.63 Å und von 2 J-Atomen im Abstand 3.79 Å, wobei je ein Cl-, Br- und J-Atom zusammen eine lineare Gruppe mit dem J-Atom in der Mitte bilden, R. C. L. MOONEY (*Phys. Rev.* [2] 47 [1935] 808). — Schmp. im zugeschmolzenen Rohr zwischen 95° und 100°, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* 1931 1863).

¹⁾ Im Text und in der Figur 26 steht hier irrtümlich Mol Br₂/Mol Jodid statt Atome Br/Mol Jodid.

Chemisches Verhalten. Die Verb. ist sehr beständig; im zugeschmolzenen Rohr bleibt sie beim Aufbewahren, auch nach Erhitzen auf 200°, unverändert. An der Luft oder im Vak. verliert sie JBr und hinterläßt NH₄Cl, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — JBr-Dampf wirkt auf NH₄JBrCl nicht ein, H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1933** 184). — Durch CCl₄ wird dem trocknen NH₄JBrCl ein Teil des JBr entzogen; die Gleichgewichtskonz. des abgespaltenen JBr in CCl₄ bei 25° beträgt 0.122 Mol JBr/l Lsg., H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1931** 2248), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 416. — NH₄JBrCl ist in Wasser leicht lösl., die Lsg. ist tiefrot, F. D. CHATTAWAY (l. c.). — Über den Zerfall des JBrCl-Ions in wss. Lsg. s. H. W. CREMER, D. R. DUNCAN (*J. chem. Soc.* **1932** 2032) und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 427.

Ammoniumhypoiodit NH₄JO.

Ammonium
Hypoiodite

Bildung und Darstellung. Die Verb. ist nur in verd. wäßrig-ammoniakal. Lsg. existenzfähig. — Entsteht neben NH₄J in der ersten Phase der Rk. zwischen J und NH₃-Lsg. und wird erhalten beim Vermischen von wss. NH₃-Lsg. mit verd. J-Lsg., C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387, 391), TH. SSELIWANOW (*J. Russ. Ges. [chem.]* **26** [1894] 532; *Ber.* **27** [1894] 1013), F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (*Am. chem. J.* **24** [1900] 344). Über den Mechanismus der NH₄JO-Bildg. s. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 444, 445. — NH₄JO entsteht ferner neben NH₄Cl bei der Einw. von verd. JCl-Lsg. auf NH₃-Lsg., K. J. P. ORTON, W. L. BLACKMAN (*J. chem. Soc.* **77** [1900] 831), F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (l. c.). — Über die Bildg. von NH₄JO bei der Elektrolyse von NH₄J-Lsg. s. K. ELBS (*Tageblatt 61. Versamm. Naturf. Ärzte* **1888** 30; *C.* **1888** 1379). — NH₄JO entsteht ferner in wss. Lsg. als Primärprod. bei der Hydrolyse von Jodstickstoff NJ₃·NH₃ und bei der Einw. von NH₃-Lsg. auf diese Verb., F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (l. c. S. 160, 319), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 598.

Chemisches Verhalten. NH₄JO zersetzt sich im wesentlichen unter Bildg. von Jodstickstoff; ein kleinerer Teil wandelt sich in NH₄J und NH₄JO₃ um. Bei Verwendung von konz. J-Lsg. geht das primär gebildete NH₄JO fast augenblicklich in Jodstickstoff über. In Ggw. von überschüssigem NH₃ ist NH₄JO bei gewöhnl. Temp. und hinreichender Verd. ziemlich stabil; es setzt sich dabei allmählich, beim Erwärmen rasch in NH₄JO₃ und NH₄J um, TH. SSELIWANOW (l. c.), F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (l. c. S. 344, 160), C. F. SCHÖNBEIN (l. c.); Näheres s. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 450, 549, 593. — Eine aus verd. JCl-HCl-Lsg. und 3 n-NH₃-Lsg. dargestellte NH₄JO-Lsg. mit 0.0114 g Gesamtjod/100 cm³ enthält bei 12° bis 14° nach der in Std. angegebenen Zeit folgende Mengen in Prozenten des Gesamtjods als Hypoiodit bezw. als Jodid und Jodat:

Std.	1/4	24	48	72	672
Hypoiodit	99.5	83.3	77.7	66.6	8.8
Jodid und Jodat . . .	0	13.3	22.2	35.5	93.3

K. J. P. ORTON, W. L. BLACKMAN (l. c. S. 834).

NH₄JO-Lsg. verhält sich gegen H₂O₂, KJ-Lsg., Na₃AsO₃-Lsg., arom. Verbb., Indigolsg. usw. wie die Alkali-hypohalogenitlsgg., C. F. SCHÖNBEIN (l. c.), TH. SSELIWANOW (l. c.), K. J. P. ORTON, W. L. BLACKMAN (l. c. S. 831), vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 450, 555.

Ammoniumjodat NH₄JO₃.

Ammonium
Iodate

Formation.
Preparation

Bildung und Darstellung. NH₄JO₃ wird erhalten durch Neutralisation von HJO₃-Lsg. mit NH₃, L. J. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **91** [1814] 80), C. RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* **44** [1838] 555); oder durch Umsetzung von Ba(JO₃)₂ mit (NH₄)₂CO₃ in wss. Lsg., H. KÄMMERER (*Pogg. Ann.* **138** [1869] 400). Vgl. „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 505. — NH₄JO₃ entsteht neben NH₄J in Ggw. von überschüssigem NH₃ aus primär gebildetem NH₄JO, z. B. bei der Einw. von J auf NH₃-Lsg., C. F. SCHÖNBEIN (*J. pr. Ch.* **84** [1861] 387, 391), bei der Einw. von NH₃-Lsg. auf Jodstickstoff, F. D. CHATTAWAY, K. J. P. ORTON (*Am. chem. J.* **24** [1900] 160) usw.; vgl. oben „Ammoniumhypoiodit“ und „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 444, 549, 598.

Krystallform. Die Angaben über die Krystallform sind nicht einheitlich. Nach GROTH, *Bd.* 2, S. 93 wahrscheinlich monoklin prismatisch, pseudokubisch, nach A. S. EAKLE (*Z. Kryst.* **26** [1896] 561, 578), A. RIES (*Z. Kryst.* **41** [1906] 249) rhombisch bipyramidal. Vgl. „Krystallstruktur“ S. 240. Ältere, abweichende Angaben s. C. RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* **44** [1838] 555), H. MARBACH (*Pogg. Ann.* **94** [1855] 423), C. DE MARGNAC (*Ann. Mines* [5] **9** [1856] 33), J. W. RETGERS (*Z. phys. Ch.* **5** [1890] 453). — Gut ausgebildete Krystalle werden nur durch sehr langsame Krystallisation erhalten, s. beispielsweise C. RAMMELSBERG (l. c.). Nach A. S. EAKLE (l. c.) erhält man bei 10° und 20° lange, prismat., milchweiße Krystalle von tetragonalem Aussehen, bei 70° würfelförmliche bläulich-

Crystal Form

weiße Zwillingsbildgg. Durch sehr langsame Krystallisation aus heißer Lsg. erhält A. RIES (l. c.) kleine wasserklare Krystalle mit dem Achsenverhältnis a:b:c = 0.9951:1:1.4299; der Winkel β weicht nur sehr wenig von 90° ab; s. auch A. S. EAKLE (l. c.). — Der pseudokub. Charakter geht nach J. GARRIDO (*An. Españ.* **30** [1932] 814) daraus hervor, daß das von A. RIES (l. c.) gemessene Achsenverhältnis sich dem Werte 1:1: $\sqrt{2}$ nähert. — Spaltbarkeit nach (100) und (010) unvollkommen, A. S. EAKLE (l. c. S. 579); s. hier auch über Ätzfiguren.

Mischkrystallbildung mit NaJO₃ und KJO₃ wird von A. S. EAKLE (l. c. S. 564) untersucht.

Crystal Structure

Krystallstruktur. Kubisch. Perowskit (G 5)-Typ. Kantenlänge des Elementarwürfels, der 1 Molekel NH₄JO₃ enthält, a = 4.51 ± 0.02 Å, J. GARRIDO (*An. Españ.* **30** [1932] 813; *Bl. Soc. Min.* **56** [1934] 349). Näheres über den Perowskit-Typ s. P. P. EWALD, C. HERMANN (*Strukturbericht* 1913 bis 1928, S. 300, beigegeben der *Z. Kryst.*), W. H. ZACHARIASEN (*Skr. Akad. Oslo* Nr. 4 [1928] 150) und unter Kaliumjodat bei „Kalium“ Syst.-Nr. 22.

Density

Dichte D. D₄²⁵ = 3.3372, D₄²¹ = 3.3085, Pyknometermeth., H. B. FULLERTON bei F. W. CLARKE (*Am. J. Sci.* [3] **14** [1877] 282). D₄²⁵ = 3.407, Mittelwert aus 2 Bestst., W. BILTZ, G. BALZ (*Z. anorg. Ch.* **170** [1928] 331). D₄³² = 3.42, Pyknometermeth., P. R. RÅY, H. SAHA (*Z. anorg. Ch.* **208** [1932] 106).

Molvolumen 56.65, W. BILTZ, G. BALZ (l. c.).

Optical Properties

Optische Eigenschaften. NH₄JO₃-Krystalle sind stark lichtbrechend und haben einen lebhaften Glanz. Die Doppelbrechung ist stark, zweiachsig positiv, A. RIES (*Z. Kryst.* **41** [1906] 250), A. S. EAKLE (*Z. Kryst.* **26** [1896] 579), s. auch H. MARBACH (*Pogg. Ann.* **94** [1855] 423).

Piezo-electricity

Piezoelektrizität. NH₄JO₃ ist piezoelektrisch, A. HETTICH, H. STEINMETZ (*Z. Phys.* **76** [1932] 690).

Chemical Reactions

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen auf 150° zersetzt sich NH₄JO₃ plötzlich in N₂, O₂, Jod und H₂O, L. J. GAY-LUSSAC (*Ann. Chim.* **91** [1814] 80), C. RAMMELBERG (*Pogg. Ann.* **44** [1838] 555), A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 146). Unterhalb 150° verliert es beim Erhitzen nicht an Gew., C. RAMMELBERG (l. c.). — NH₄JO₃ wird von konz. HCl-Lsg. lebhaft angegriffen und unter Chlorentw. zersetzt; aus der dabei entstandenen Lsg. läßt sich NH₄JCl₄ isolieren, E. FILHOL (*J. Pharm.* **25** [1839] 441).

Solubilit

Löslichkeit in Wasser. Bei 30°: 4.20 g NH₄JO₃/100 g Lsg., P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **45** [1905] 341). — 1 Tl. NH₄JO₃ löst sich in 38.5 Tl. Wasser von 15° und in 6.9 Tl. sd. Wasser, C. RAMMELBERG (*Pogg. Ann.* **44** [1838] 555). — Über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von NH₄JO₃ und NH₃ in Wasser s. S. 54.

Nach A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 146) soll aus wss. Lsg. das Hydrat 2NH₄JO₃·H₂O krystallisieren, das beim Erhitzen auf 106° das Wasser nicht verliert. Dagegen findet P. A. MEERBURG (l. c.) bei der Unters. des Systems NH₄JO₃-HJO₃-H₂O bei 30° keine Hydratbildg.

Aqueous Solution of Ammonium Iodate

Wäßrige Lösung von Ammoniumjodat.

Elektrische Leitfähigkeit. Dissoziationsgrad. Äquivalente Leitfähigkeit Λ in SIEMENS-Einheiten und Dissoziationsgrad $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty}$ bei verschiedenen Temp.; Verd. $V_{\text{val}} = 1/\text{Äquival.}$

	V _{val}	Λ_0°	Λ_{15}°	Λ_{25}°	Λ_{35}°	α_0°	α_{15}°	α_{25}°	α_{35}°
Electric Conductivity.	8	31.02	47.47	59.79	72.40	0.722	0.724	0.732	0.719
Degree of Dissociation	16	33.75	51.62	64.45	79.55	0.785	0.787	0.789	0.790
	32	36.16	55.24	69.25	84.25	0.842	0.843	0.848	0.837
	128	40.13	60.98	75.39	93.67	0.934	0.930	0.947	0.931
	512	43.00	65.52	81.59	99.90	1.000	1.000	1.000	0.993
	1024	42.07	64.95	81.17	100.6	—	—	—	1.000

C. WATKINS, H. C. JONES (*J. Am. Soc.* **37** [1915] 2630).

Chemical Reactions

Chemisches Verhalten. Gegen Ammoniak. In Analogie zu dem Verh. der Alkalijodate ist anzunehmen, daß NH₄JO₃ in wss. Lsg. keine Neigung zur Bildg. von Amminen hat, E. WEITZ, H. STAMM (*Ber.* **61** [1928] 1145).

Gegen Säuren. Über die Bildg. von saurem Jodat bei der Einw. von wss. Jodsäure auf NH₄JO₃ s. „Das System NH₄JO₃-HJO₃-H₂O“ S. 241. — Durch starke Säuren wird NH₄JO₃ in NH₄JO₃·2HJO₃ übergeführt, A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 148).

Das System NH₄JO₃-HJO₃-H₂O.

Nach den Löslichkeitsbestst. von P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **45** [1905] 341) treten im Gleichgewicht mit den Lsgg. bei 30° die festen Phasen NH₄JO₃, NH₄JO₃ · 2HJO₃ und HJO₃ auf. Im schemat. Gleichgewichtsdiagramm, Fig. 23, ist AB die Löslichkeitskurve von HJO₃, BC die von NH₄JO₃ · 2HJO₃ und CD die von NH₄JO₃.

Zus. der Lsgg., die bei 30° mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sind und der gesätt. wss. Lsgg. der Komponenten:

Bezeichnung in Fig. 23	Gew.-% HJO ₃	Gew.-% NH ₄ JO ₃	Feste Phase
A	76.70	0	HJO ₃
B	76.35	0.31	NH ₄ JO ₃ · 2HJO ₃ + HJO ₃
C	4.53*	3.81*	NH ₄ JO ₃ + NH ₄ JO ₃ · 2HJO ₃
D	0	4.20	NH ₄ JO ₃

* Mittelwert aus 3 Bestst., P. A. MEERBURG (l. c.).

Ammoniumhydrojodate.

NH₄JO₃ · HJO₃ (?). Nach A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 147) soll sich die Verb. bei 70° aus einer äquivalente Mengen NH₄JO₃ und HJO₃ enthaltenden Lsg. in Krystallen ausscheiden, die die 1/2 Mol Hydratwasser enthalten. Bei der Unters. des Systems NH₄JO₃-HJO₃-H₂O kann P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **45** [1905] 341, 343), vgl. oben, bei 30° diese Verb. nicht erhalten. Aus Lsgg., die äquivalente Mengen NH₄JO₃ und HJO₃ enthalten, scheiden sich, auch bei 70°, zuerst Krystalle von NH₄JO₃, dann solche von NH₄JO₃ · 2HJO₃ aus, C. W. BLOMSTRAND (*J. pr. Ch.* [2] **40** [1889] 335), P. A. MEERBURG (l. c. S. 342). Dagegen sollen nach J. DENIGÈS, J. BARLOT (*Bl. Soc. chim.* [4] **27** [1920] 824) bei der Einw. von gasförmigem NH₃ auf eine konz., etwa 50%ige HJO₃-Lsg. wenig beständige nadelförmige Krystalle von NH₄JO₃ · HJO₃ entstehen, die auf Zusatz von HJO₃ in Lösung gehen; aus dieser Lsg. scheidet sich NH₄JO₃ · 2HJO₃ ab.

NH₄JO₃ · 2HJO₃. Krystallisiert nach A. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [6] **21** [1890] 148) mit 1 Mol H₂O, nach P. A. MEERBURG (*Z. anorg. Ch.* **45** [1905] 341), C. W. BLOMSTRAND (*J. pr. Ch.* [2] **40** [1889] 337) dagegen wasserfrei. Vgl. oben „Das System NH₄JO₃-HJO₃-H₂O“. — Scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute ab beim Eindunsten einer Lsg., die 3 Mol HJO₃ auf 1 Mol NH₃ enthält, C. W. BLOMSTRAND (l. c. S. 335), s. auch A. DITTE (l. c.). — Bildet sich in krystallin. Form bei der Einw. von gasförmigem NH₃ auf konz., etwa 50%ige HJO₃-Lsg., wobei sich zuerst NH₄JO₃ · HJO₃ ausscheiden soll (vgl. oben), J. DENIGÈS, J. BARLOT (*Bl. Soc. chim.* [4] **27** [1920] 824). Bildet sich bei der Einw. von starken Säuren auf NH₄JO₃-Lsg., A. DITTE (l. c.). Wird dargestellt durch Zufügen einer Lsg. von 3.1 g NH₃ oder 10 g NH₄Cl zu einer heißen Lsg. von 100 g HJO₃ in 200 cm³ Wasser, Abfiltrieren der Krystalle nach 1 bis 2 Tagen und Umkrystallisieren, E. RIEGLER (*Bl. Assoc. Chimistes Sucr. Distill. France* **24** [1906/1907] 528; *Ch. Zig.* **30** [1906] 433).

Gut ausgebildete, prismat., glänzende Krystalle, C. W. BLOMSTRAND (l. c. S. 336), P. A. MEERBURG (l. c. S. 342). Triklin pinakoidal. Achsenverhältnis a:b:c = 0.5693:1:1; α = 81° 17', β = 115° 8', γ = 90° 49', nach den Messungen von C. RUDELIUS laut C. W. BLOMSTRAND (l. c.) berechnet von B. GOSSNER laut GROTH, *Bd. 2*, S. 148. — Isomorph mit KJO₃ · 2HJO₃, GROTH, *Bd. 2*, S. 143. — Wird beim Erwärmen zersetzt; verpufft bei etwa 150°, A. DITTE (l. c.), s. auch E. MILLON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **9** [1843] 430).

Die wss. Lsg. von NH₄JO₃ · 2HJO₃ ist unbegrenzt haltbar. Die Verb. eignet sich als Urtiltersubst. in der Jodometrie und in der Alkalimetrie, E. RIEGLER (l. c.).

Ammoniumperjodate.

Im festen Zustande sind das Metaperjodat, NH₄JO₄, und das Salz (NH₄)₂H₃JO₆ bzw. (NH₄)₄J₂O₇ · 3H₂O bekannt. Außerdem beschreiben A. IHRE (*Dissert. Upsala* 1869) zitiert nach C. W. BLOMSTRAND

The NH₄IO₃-
HIO₃-H₂O
System

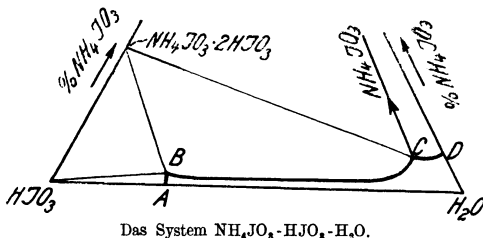
Ammonium
Hydrogen
Iodates

NH₄IO₃ ·
HIO₃ (?)

NH₄IO₃ ·
2HIO₃

Ammonium
Periodates

Fig. 23.



(Ber. 3 [1870] 316) das Metaperjodat-Hydrat $\text{NH}_4\text{JO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und C. LANGLOIS (*Ann. Chim. Phys.* [3] 34 [1852] 265) das Hydrat $\text{NH}_4\text{JO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; die Existenz dieser Hydrate ist von anderer Seite nicht bestätigt worden. — Ferner existiert die Verb. $(\text{NH}_4)_3\text{H}_7(\text{JO}_6)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ammonium
Meta-
periodate

Ammoniummetaperjodat NH_4JO_4 . Darstellung. Wird dargestellt durch Neutralisation von HJO_4 -Lsg. mit NH_3 -Lsg., T. V. BARKER (*J. chem. Soc.* 93 [1908] 17), C. F. RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* 134 [1868] 379). A. ROSENHEIM, E. LOEWENTHAL (*Koll. Z.* 25 [1919] 58) erhalten es aus einer Lsg., die HJO_4 im Überschuß enthält, A. S. EAKLE (*Z. Kryst.* 26 [1896] 561, 573) auch bei geringem NH_3 -Überschuß. — Kann durch Einw. von Cl auf ammoniakal. NH_4JO_3 -Lsg. nicht erhalten werden, A. E. HILL, S. W. WONG (*J. Am. Soc.* 50 [1928] 2691).

Eigenschaften. Während nach C. F. RAMMELSBERG (l. c.) sich beim Umkrystallisieren aus Wasser meistens undurchsichtige Krystalle bilden, erhält A. S. EAKLE (l. c. S. 561) farblose, gut ausgebildete Krystalle durch langsame Krystallisation bei 40°.

Krystallform ditetragonal-bipyramidal. Achsenverhältnis $a:c = 1:1.5211$, T. V. BARKER laut GROTH, *Bd. 2*, S. 177. Weitere Bestst. des Achsenverhältnisses s. bei A. S. EAKLE (l. c. S. 573), C. F. RAMMELSBERG (l. c. S. 380). — Kombination von Pyramidenflächen erster und zweiter Art, C. F. RAMMELSBERG (l. c.), P. GROTH laut C. F. RAMMELSBERG (l. c.), A. S. EAKLE (l. c.), T. V. BARKER laut GROTH, *Bd. 2*, S. 177. — Spaltbarkeit nach (001) ziemlich vollkommen, nach (111) weniger gut, P. GROTH (l. c.); weitere Angaben, auch über Ätzfiguren, s. bei A. S. EAKLE (l. c. S. 574). — Isomorph mit NaJO_4 , LiJO_4 , AgJO_4 , C. F. RAMMELSBERG (l. c.), A. S. EAKLE (l. c. S. 573), ferner mit KJO_4 , RbJO_4 , T. V. BARKER (*J. chem. Soc.* 93 [1908] 17), vgl. GROTH, *Bd. 2*, S. 175. — Mischkrystallbildg. mit NaJO_4 wird von A. S. EAKLE (l. c. S. 565) beschrieben.

Dichte $D_4^{20} = 3.056$, T. V. BARKER (l. c.).

Doppelbrechung positiv, P. GROTH bei C. F. RAMMELSBERG (l. c.), A. S. EAKLE (l. c. S. 574).

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz unter Explosion in Jod, N_2 , O_2 , NH_3 und H_2O , C. F. RAMMELSBERG (l. c.; *Pogg. Ann.* 137 [1869] 309).

Löslichkeit in Wasser bei 16°: 2.70 g $\text{NH}_4\text{JO}_4/100$ g H_2O , T. V. BARKER (l. c.).

Wäßrige Lösung. Dichte D der gesätt. Lsg.: $D_4^{16} = 1.0178$, T. V. BARKER (l. c.). — Die Lsg. reagiert sauer, C. F. RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* 134 [1868] 379).

$(\text{NH}_4)_3\text{H}_7$ -
 $(\text{IO}_6)_2 \cdot$
 $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

$(\text{NH}_4)_3\text{H}_7(\text{JO}_6)_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. HJO_4 wird mit einem großen Überschuß von konz. NH_3 -Lsg. in einem Rohr unter Schütteln mehrere Std. auf 140° erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich rechteckige Krystalle der Verb. aus, E. LOEWENTHAL (*Dissert. Berlin* 1918, S. 38), A. ROSENHEIM, E. LOEWENTHAL (*Koll. Z.* 25 [1919] 58).

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$

$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$. Als saures Paraperjodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$ wird das Salz von GROTH, *Bd. 2*, S. 181, A. ROSENHEIM, E. LOEWENTHAL (*Koll. Z.* 25 [1919] 58) formuliert, während in der älteren Literatur die Formulierung als Dimesoperjodat-Trihydrat $(\text{NH}_4)_4\text{J}_2\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ verwendet wird. S. hierzu „Nomenklatur. Konstitution“ in der Übersicht über die Perjodate in „Jod“ Syst.-Nr. 8, S. 533.

Darstellung. Krystallisiert aus wäßrig-ammoniakal. HJO_4 -Lsg. bei beträchtlichem Überschuß an NH_3 , C. F. RAMMELSBERG (*Pogg. Ann.* 134 [1868] 381), A. S. EAKLE (*Z. Kryst.* 26 [1896] 574), A. ROSENHEIM, E. LOEWENTHAL (l. c.).

Krystallform. Trigonal-rhomboedrisch. Achsenverhältnis $a:c = 1:1.6118$, A. S. EAKLE (l. c.); $\alpha = 78^\circ 38'$, GROTH, *Bd. 2*, S. 181. — Der Habitus der Krystalle ändert sich im Verlauf des langsamen Auskrystallisierens bei 10° in dem Maße, wie die Menge des NH_3 infolge der Verdunstung abnimmt. Zuerst scheiden sich Krystalle mit der Kombination von Rhomboeder- und Basisflächen mit wechselndem Vorherrschen der einen oder der anderen Form ab, später treten andere Flächen hinzu, A. S. EAKLE (l. c.). — Weitere Messungen s. bei C. F. RAMMELSBERG (l. c. S. 382), P. GROTH bei C. F. RAMMELSBERG (l. c.). — Spaltbarkeit nach (111), A. S. EAKLE (l. c. S. 576), s. dort auch über Ätzfiguren.

Doppelbrechung positiv, schwach, C. F. RAMMELSBERG (l. c.), A. S. EAKLE (l. c.).

Beim Erhitzen auf 100° wird das gesamte Wasser und etwas NH_3 abgegeben. Der NH_3 -Verlust steigert sich beim Erhitzen bis etwa 150°; bei etwa 170° erfolgt Explosion unter Freiwerden von N_2 , O_2 , Jod und H_2O , C. F. RAMMELSBERG (l. c. S. 381).

Reihenfolge (Systemnummern) der im Gesamtwerk behandelten Elemente

Gmelin System of Elements and Compounds

	System-Nr.	Symbol	Element		System-Nr.	Symbol	Element
	1		Edelgase		37	In	Indium
	2	H	Wasserstoff		38	Tl	Thallium
	3	O	Sauerstoff		39	Sc	Scandium
	4	N	Stickstoff			Y	Yttrium
	5	F	Fluor			La	Lanthan
	6	Cl	Chlor			Ce-Lu	Lanthanide
	7	Br	Brom		40	Ac	Actinium
	8	J	Jod		41	Ti	Titan
		At	Astat		42	Zr	Zirkonium
	9	S	Schwefel		43	Hf	Hafnium
	10	Se	Selen		44	Th	Thorium
	11	Te	Tellur		45	Ge	Germanium
	12	Po	Polonium		46	Sn	Zinn
	13	B	Bor		47	Pb	Blei
	14	C	Kohlenstoff		48	V	Vanadium
	15	Si	Silicium		49	Nb	Niob
	16	P	Phosphor		50	Ta	Tantal
	17	As	Arsen		51	Pa	Protactinium
	18	Sb	Antimon		52	Cr	Chrom
	19	Bi	Wismut		53	Mo	Molybdän
	20	Li	Lithium		54	W	Wolfram
	21	Na	Natrium		55	U	Uran
	22	K	Kalium		56	Mn	Mangan
	23	NH ₄	Ammonium		57	Ni	Nickel
	24	Rb	Rubidium		58	Co	Kobalt
	25	Cs	Caesium		59	Fe	Eisen
		Fr	Francium		60	Cu	Kupfer
	26	Be	Beryllium		61	Ag	Silber
	27	Mg	Magnesium		62	Au	Gold
	28	Ca	Calcium		63	Ru	Ruthenium
	29	Sr	Strontium		64	Rh	Rhodium
	30	Ba	Barium		65	Pd	Palladium
	31	Ra	Radium		66	Os	Osmium
	32	Zn	Zink		67	Ir	Iridium
	33	Cd	Cadmium		68	Pt	Platin
	34	Hg	Quecksilber		69	Tc	Technetium ¹⁾
	35	Al	Aluminium		70	Re	Rhenium
	36	Ga	Gallium		71	Np, Pu . . .	Transurane ²⁾

Dem einzelnen Element werden alle Verbindungen mit denjenigen Elementen zugeordnet, die im Gmelin-System vor diesem Element stehen. Bei dem Element Zink mit der System-Nr. 32 stehen z. B. alle Verbindungen mit den Elementen der System-Nr. 1 bis 31.

The material under each element number contains all information on the element itself as well as on all compounds with other elements which precede this element in the Gmelin System.

For example, zinc (system number 32) as well as all zinc compounds with elements numbered from 1 to 31 are classified under number 32.

1) Diese System-Nr. ist im Jahre 1941 unter der Bezeichnung „Masurium“ erschienen.

2) Bearbeitung erfolgt im Rahmen des Ergänzungswerkes zur 8. Auflage.