Zur Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen.

Von

F. P. TREADWELL.

Dafs Magnesium durch Ammoniak bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht gefällt wird, wurde bis vor wenigen Jahren durch die Annahme von komplexen Salzen von der Zusammensetzung:

Beide Salze sind im festen Zustand isoliert, aber nicht als Komplex-, sondern als Doppelsalze beschrieben worden.

Wenn nun eines dieser beiden Salze die Ursache der Nichtfällbarkeit des Magnesiums ist, so müfste beim Fälln einer neutralen Magnesiumchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak die Reaktion verschieden verlaufen, je nachdem das Salz mit einem oder mit zwei NH_4 entsteht.

Bildet sich also das Salz mit einem NH_4 , so würde die Reaktion nach dem Schema:

verlaufen, d. h. es würde genau ein Drittel des Magnesiums gefällt werden; bildet sich dagegen das Salz mit zwei NH_4 , so müfste genau die Hälfte des Magnesiums als Magnesiumhydroxyd abgeschieden werden:

In GMELIN-KRAUT¹ findet sich folgende Angabe: „Überschüssiges Ammoniak fällt aus Chlormagnesiumlösung genau die Hälfte der

¹ 6. Aufl., Bd. II, S. 481.

Magnesia, während dieses Doppelsalz gelöst bleibt.“ Hier ist aber das Doppelsalz mit einem NH_4 gemeint. Mir erschien dies unwahrscheinlich und so liefs ich vor Jahren Versuche hierüber anstellen, welche wirklich ergaben, dafs sehr annähernd die Hälfte des Magnesiums durch Ammoniak gefällt wurde. Allerdings konnte schon damals konstatiert werden, dafs, bei sehr grofser Konzentration des Ammoniaks, weit mehr als die Hälfte des Magnesiums abgeschieden wurde, und zwar nicht sofort, sondern allmählich; ein Umstand, der für den allmählichen Zerfall des Komplexsalzes zu sprechen schien.

Die Versuche, die ich damals anstellen liefs, wurden so ausgeführt: Eine neutrale Magnesiumchloridlösung von bekanntem Gehalt wurde in einem 100 ccm Kolben mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, nach dem Mischen sofort durch ein trockenes Filter filtriert und hierauf in einem aliquoten Teil des Filtrats das Magnesium bestimmt.

LOVÉN¹, der sehr ausgedehnte Versuche über die Fällung von Magnesium aus neutraler Lösung durch Ammoniak von der verschiedensten Konzentration angestellt hat, kommt zu dem Schlufs, dafs die Nichtfällbarkeit des Magnesiums durch Ammoniak nicht der Bildung komplexer Ionen, sondern lediglich der Zurückdrängung der Dissoziation des an und für sich sehr wenig dissoziierten Ammoniaks durch Ammonsalze zuzuschreiben sei.

Trotzdem die LOVÉNSchen Zahlen fast überzeugend sind, so war es immerhin auffallend, dafs beim Fällen von Magnesiumchlorid mit einem Überschuß von Ammoniak fast genau die Hälfte des Magnesiums ausfällt. Ich glaubte daher immer noch, es müsse das komplexe Salz $[\text{MgCl}_4](\text{NH}_4)_2$ entstehen, dieses aber nach und nach in Magnesiumchlorid und Chlorammonium zerfallen, wodurch erklärt würde, warum das Magnesium bei längerem Stehen sich immer mehr und mehr aus der Lösung als Magnesiumhydroxyd abscheidet. Ich liefs daher eine neue Versuchsreihe ausführen, um den zeitlichen Verlauf der Reaktion kennen zu lernen. Die Versuche wurden nicht nur bei Zimmertemperatur, sondern auch bei Null Grad ausgeführt. Ich hoffte durch Arbeiten bei niedriger Temperatur den Zerfall des Komplexsalzes sehr herabzumindern, wenn nicht ganz zu verhindern. Allein es zeigte sich, dafs auch unter diesen Umständen die gefällte Magnesiummenge stets von der Konzentration der Hydroxylionen und von der Dauer des Versuchs abhängig ist.

¹ J. M. LOVÉN, *Z. anorg. Chem.* 11, 404,

Ich lasse hier die Belege folgen.

Es wurden stets zwei Parallelversuche ausgeführt. Dieselbe Magnesiummenge wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, auf 100 ccm gebracht, die eine Probe sofort, die andere erst nach 24-stündigem Stehen filtriert und das Magnesium im Filtrat als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt.

Serie I.

25 ccm einer Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3124 g Mg, wurden mit 75 ccm $\frac{1}{1}$ norm. Ammoniaklösung gefällt.

Temperatur = ca. 17° C.

Angewandtes Magnesium	Mg gefällt nach sofortig. Filtration	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt	Mg gefällt nach 24 St.	Von 100 Tl Mg wurden gefällt
0.3124 g	0.1521 g	48.7%	0.2641 g	84.6%

Temperatur = ca. 0° C.

0.3124 g	0.1368 g	43.8	0.2439 g	78.1%
----------	----------	------	----------	-------

Serie II.

25 ccm Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3124 g Mg, wurden mit 75 ccm Ammoniak, wovon 1 ccm = 0.00608 g NH_3 , versetzt. Es war also bei diesen Versuchen nur ein sehr geringer Überschuss von Ammoniak vorhanden. (Angewandt wurden 0.4560 g NH_3 , während die berechnete Menge 0.4360 g NH_3 beträgt.)

Temperatur = ca. 17° C.

Angewandtes Magnesium	Mg gefällt nach sofortig. Filtration	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt	Mg gefällt nach 24 St.	Von 100 Tl. Mg wurden gefällt
0.3124 g	0.0589 g	18.9%	0.1357 g	43.7%

Temperatur = 0° C.

0.3124 g	0.0524 g	16.6%	0.1094 g	26.4%
----------	----------	-------	----------	-------

Aus den Versuchen von Serie I geht hervor, daß aus einer Magnesiumchloridlösung durch einen großen Überschuss von Ammoniak ungefähr die Hälfte des Magnesiums gefällt wird, wenn man sofort nach der Fällung filtriert. Dagegen wird nach 24 stündigem Stehen ca. 80% des Gesamtmagnesiums als Magnesiumhydroxyd abgeschieden, einerlei ob man bei höherer oder niedrigerer Temperatur arbeitet.

Die Versuche von Serie II, bei welcher nur ein geringer Überschuss an Ammoniak zur Anwendung kam, zeigen, daß nach sofortiger

Filtration nicht einmal ein Fünftel, nach 24 Stunden bedeutend weniger als die Hälfte des vorhandenen Magnesiums gefällt wurde und zwar bei Null Grad bedeutend weniger als bei gewöhnlicher Temperatur. Auch nach mehr als 24 Stunden schied sich kein Magnesium mehr aus.

Um den zeitlichen Verlauf der Reaktion noch besser kennen zu lernen, wurde eine neue Versuchsreihe so angestellt, daß der entstandene Niederschlag nach $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, 1, 2, 30, 60 Min., 6 Stunden abfiltriert und das im Filtrat befindliche Magnesium bestimmt wurde.

25 ccm einer Magnesiumchloridlösung, enthaltend 0.3115 g Mg, wurden mit 75 ccm $\frac{1}{1}$ normalem Ammoniak geschüttelt und filtriert wobei die ersten 5—10 ccm stets vernachlässigt wurden.

Magnesium gefällt nach:

Angewandtes Magnesium	$\frac{1}{4}$ Min.	$\frac{3}{4}$ Min.	1 Min.
0.3115 g	0.1604 g = 51.5%	0.1630 g = 52.4%	0.1631 g = 52.4%
	2 Min.	30 Min.	1 Stunde
	0.1755 g = 56.3%	0.2518 g = 80.5%	0.2702 g = 86.7%
			6 Stunden

Aus diesen Versuchen ersieht man, daß die Ausfällung des Magnesiums ungemein rasch erfolgt; schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde sind bereits 80 % des Gesamtmagnesiums gefällt. Alle diese Versuche bestätigen vollauf die LOVÉNS und sprechen entschieden gegen die Annahme von Komplexsalzen.

Um aber jeden Zweifel zu beseitigen, wurde eine Lösung von Magnesiumchlorid und Chlorammonium, im Verhältnis von 1 MgCl_2 2 NH_4Cl , hergestellt und das Molekulargewicht der gelösten Substanz auf kryoskopischen Wege bestimmt:

$$\text{Angewandte Substanz} = 0.3113 \text{ g} \begin{cases} \text{MgCl}_2 = 0.1466 \\ \text{NH}_4\text{Cl} = 0.1647 \end{cases}$$

$$\text{Wasser} = 20 \text{ g}$$

$$\Delta = 0.9609$$

$$M = \frac{100 \cdot 18.5 \cdot 0.3113}{0.9609 \cdot 20} = 29.97$$

Das Molekulargewicht des Salzes $[\text{MgCl}_4](\text{NH}_4)_2$ ist 202.32. Wäre dieses Salz wirklich vorhanden, so müßte man für M annähernd $\frac{202.32}{3} = 67.44$ finden. Wenn aber die Lösung nur eine Mischung

von MgCl_2 und NH_4Cl enthält, so müßte sich für $M = \frac{202.32}{7} = 28.9$ ergeben, was sehr annähernd zutrifft.

Zur Kontrolle wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer Magnesiumchlorid- und einer Ammoniumchloridlösung, von derselben Magnesium- und Ammoniumkonzentration wie oben, ausgeführt:

Angewandtes $\text{MgCl}_2 = 0.1466 \text{ g}$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.3956^\circ$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1466}{0.3956 \cdot 20} = 34.27$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{\text{MgCl}_2}{3} = \frac{95.26}{3} = 31.75.$$

Angewandtes $\text{NH}_4\text{Cl} = 0.1647 \text{ g}$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.5511^\circ \text{ C.}$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1647}{0.5511 \cdot 20} = 27.75$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{2} = \frac{53.52}{2} = 26.76.$$

Also fast vollständige Übereinstimmung.

Durch diese Versuche ist bewiesen, daß das Magnesiumchlorid mit Ammonchlorid keine Komplexsalzbildung eingeht.

Zum Überflus wurde die Gefrierpunktserniedrigung einer Manganammoniumchloridlösung bestimmt, weil anzunehmen war, daß sich das Mangan in bezug auf Komplexsalzbildung dem Magnesium ganz ähnlich verhalten würde.

Angewandte Substanz = 0.1782 g $\left\{ \begin{array}{l} \text{MnCl}_2 = 0.0968 \\ \text{NH}_4\text{Cl} = 0.0824 \end{array} \right.$

Wasser = 20 g

$\Delta = 0.4797$

$$M = \frac{18.5 \cdot 100 \cdot 0.1782}{0.4797 \cdot 20} = 34.56$$

statt der berechneten Zahl

$$\frac{[\text{MnCl}_4](\text{NH}_4)_2}{7} = \frac{232.96}{7} = 33.28.$$

Also auch hier keine Komplexsalzbildung.

Durch diese Versuche wird die Lovénsche Ansicht bestätigt, daß die Nichtfällbarkeit des Magnesiums (und ähnlicher Elemente) bei Gegenwart von Ammonsalzen, nicht durch Komplexsalzbildung bedingt wird, sondern lediglich durch Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxyds durch das Ammoniumchlorid, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz.

Meinen Assistenten Herrn Dr. F. HENZ und Herrn E. WEGELIN, die mir bei der Ausführung der oben beschriebenen Versuche behilflich waren, sage ich meinen besten Dank.

Zürich, analytische Abteilung des eidgen. Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1903.