

- 1) 23,2 CC. Normalkleesäure (roth) und 0,6 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.
- 2) 23 CC. Kleesäure und 0,6 CC. Normalnatron = 22,4 CC. Normalkleesäure.
- 3) 23 CC. Kleesäure und 0,4 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.

Zwei Versuche geben also übereinstimmend 22,6 CC. Normalkleesäure.

Multiplirt man diese Zahl mit 0,031, als dem tausendsten Theile von 1 Atom Natriumoxyd, so erhält man 0,7006 Natron, welche in 6,025 Grm. Lauge enthalten = 11,79 Proc. trockenem Aetznatron.

Multiplirt man mit 0,040, als dem tausendsten Theile von $\text{NaO} + \text{HO}$, so erhält man 0,904 = 15,004 Proc. Natronhydrat.

Das in der Natronlauge enthaltene kohlensaure Natron ist natürlich als Aetznatron berechnet, gerade wie man bei der Sodaanalyse das Aetznatron als kohlensaures Natron bestimmt. Will man beide getrennt wissen, was bei käuflichen ätzenden Alkalien, die zur Seifensiederei angewendet werden, von Bedeutung ist, so bestimmt man einmal den Natrongehalt im Ganzen und die Kohlensäure durch Austreiben und Auffangen in Chlorcalciumammoniak, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Auch kann man die Natronlauge mit einer sehr verdünnten warmen Chlorbaryumlösung mischen und absetzen lassen, dann die überstehende Flüssigkeit abgiessen oder abziehen, den Niederschlag auf einem Filtrum heiss auswaschen, bis das abfließende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr blau färbt, das Filtrum mit dem Niederschlag zurück in die Fällungsflasche bringen und den gefällten kohlensauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmen, wie dies unter Kohlensäure genauer beschrieben wird.

Achtes Capitel.

A m m o n i a k.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12) Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13) Salmiak	$\text{NH}_3 + \text{ClH}$	53,46	5,346	0,05346

Reines Ammoniak.

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak titirt sich mit der grössten Leichtigkeit. Man kann entweder das mit Lackmustinctur versetzte, gewogene oder gemessene Ammoniak mit Kleesäure aus der Bürette violett titiren, oder man bestimmt die Menge des Ammoniaks, welche nothwendig ist, eine gemessene Quantität Kleesäure, die man mit der Pipette herausziehen kann und mit Lackmustinctur versetzt, violett zu machen. Der folgende Tropfen macht vollkommen blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubik-

Fig. 61.



centimeter heraus, welche, mit dem specifischen Gewichte multiplicirt, das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt, man habe das specif. Gewicht = 0,96 gefunden, so wiegen 10 CC. genau zehnmal 0,96 oder 9,6 Grm. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nur mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Man nehme dazu die Pipette, Fig. 61, welche bis an den Strich genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 — 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas gegen Wasser als 1 angenommen,

10 CC. Pipette.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14° R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 349, Fig. 297) gewogen und das spezifische Gewicht zu 0,9618 gefunden.

Die Cub.-Cent.-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 Grm. destillirtem Wasser von 14° R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9,6175 Grm. und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9,618 Grm. Nach der letzten Angabe war das spezifische Gewicht 0,9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen spezifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommen, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9,618 Grm. Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cub.-Cent.-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal $9,618 = 4,809$ Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak $= 9,509$ Proc.

10 CC. $= 9,618$ Grm. Ammoniak forderten 54,2 CC. Probesäure $= 0,9214$ Grm. Ammoniak in 9,618 Grm. enthalten $= 9,552$ Proc.

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 50stel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugeetröpfelt. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. trockenes enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Proc.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9,509, 9,552 und 9,555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Otto hat in seiner Tabelle für ein Ammoniak von 16° C. $= 12,8$ R. bei einem specifischen Gewichte von 0,9616 die Procentzahl 9,375, welches etwas weniger ist, als ich gefunden habe.

In jedem Falle sieht man die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig, mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titiren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirtem Wasser mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten wurden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhitzt. Die reine

Flüssigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem der Kohlensäuregehalt des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Menge kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Meine Versuche, das kohlensaure Ammoniak durch Uebersättigen mit Kleesäure und Rückwärtsgehen mit Natron zu titriren, gaben nicht so übereinstimmende Resultate, als ich sie bei anderen alkalimetrischen Prüfungen zu erhalten gewohnt war.

Ich gebe hier einige Details, wie ich sie erhalten habe:

1) 3,110 Grm. kohlensaures Ammoniak von unbekannter Beschaffenheit, welches aber nach seiner Weisse einen Gehalt an doppelt kohlensaurem Salze verrieth, erhielten 46 CC. Kleesäure und rückwärts 4,2 CC. Aetznatron. Es waren also 41,8 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 0,7106 Grm. Ammoniak = 22,85 Proc.

2) 4,704 Grm. kohlensaures Ammoniak mit 65 CC. Probesäure, davon 3,7 CC. Natron, lassen 61,3 CC. verbrauchter Säure; diese berechnen sich zu 1,0421 Grm. Ammoniak = 22,15 Proc.

Aehnliche Differenzen zeigten sich mir bei Wiederholungen, welche ich nicht alle anführen will. Es ist wesentlich, dass man die erhitzte saure Flüssigkeit erst ganz abkühlen lasse, ehe man das Natron zu der übersäuerten Flüssigkeit setzt. Versäumt man dies, so verflüchtigt sich das in Freiheit gesetzte Ammoniak, und die blaue Farbe der Flüssigkeit wird von selbst wieder violett und röthlich.

3) Aus der hiesigen Steinkohlengasfabrik wurde mir eine Salzmasse von gelblicher Farbe und starkem Geruche nach Steinkohlentheer gebracht, welche sich in den Kühlräumen abgesetzt hatte. Sie war auf Platinblech vollkommen flüchtig, die Dämpfe unsichtbar und entwickelte mit Säuren Kohlensäure. Das Salz war durchsichtig, sehr hart, aber leicht in grossen Massen abzubröckeln und roch gar nicht nach Ammoniak. Selbst auf einem erhitzten Ofen verflüchtigte es sich nur wenig. Da es nach obigen Proben kohlensaures Ammoniak sein musste, so wurde es der maassanalytischen Prüfung unterworfen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalnatron. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt, giebt 0,6426 Grm. Ammoniak oder $\frac{0,6426 \cdot 100}{3,02} = 21,27$ Proc. Ammoniak.

3,088 Grm. desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt“ näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88,9 CC. Normalsalpetersäure und 12,2 CC. Normalnatron erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2 . Diese auf 3,083 berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2 .

Unter den von Rose*) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21,6	21,27
2 „ Kohlensäure . . .	55,72	54,64
2 „ Wasser	22,68	23,09.

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Columnne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault**) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen, Schnee, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillates vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Litre Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zugesetzt ist, 400 CC. ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $\frac{1}{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat im Litre enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also empfindlicher, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Stärke freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine blauliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies

*) Annal. der Pharmacie, Bd. 30, S. 82.

**) Annal. de Chim. et Phys. 257; Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391; Dingler's polytechn. Journal 153, 453.

das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Litre von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wässer der Erde, zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Ich will hier eine Analyse des Gaswassers auf seinen Ammoniakgehalt einschalten, da diese Bestimmung von technischer Wichtigkeit ist und die dazu anzuwendende Methode in die Reihe der technischen eintreten soll.

Das Gaswasser war nicht ganz frei von Regenwasser und also schwächer, als gewöhnliche gut aufgefangene Gaswasser zu sein pflegen. Dies ist jedoch hier ohne besondere Bedeutung.

75 CC. eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem nebenstehenden Apparate mit etwas Kalkmilch

Fig. 62.



Röhrenkühler.

vermischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohr versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welche etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalkleesäure roth titirt.

Es wurden verbraucht für das

erste Destillat	von	0	—	26	CC.
zweite	„	26	—	27,5	„
dritte	„	27,5	—	27,6	„
vierte	„	27,6	—	27,61	„

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Kleesäure roth, folglich die Entwicklung des Ammoniaks beendigt. Da ich aber

mit blauer Lackmustinctur gearbeitet hatte, so mussten die sämtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalnatron wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalnatron verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27,41 CC.; und diese sind gleich 27,41 mal 0,017 = 0,46597 Grm.

100 CC. würden demnach 0,621 Grm. und das Litre Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angewendet wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Neuntes Capitel.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

Wenn Ammoniaksalze ganz neutral sind, so bietet die Anwendung des titrirten ätzenden Natrons das bequemste Mittel, den Säuregehalt des Ammoniaksalzes und folglich auch den Ammoniakgehalt sehr genau zu bestimmen.

Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzendem Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Natron gebunden. Sie hat einen äquivalenten Theil des Natrons gesättigt und man hat nur noch den nicht gesättigten Theil durch Kleesäure aus der Bürette abzutitriren, um daraus den Ammoniakgehalt zu finden. Da hierbei alles Ammoniak entfernt ist, so hat man nur Aetznatron durch Kleesäure zu sättigen, wobei der Farbenwechsel sehr bestimmt und sichtbar ist.

Man muss in jedem Falle einen Ueberschuss von Natron angewendet haben. Ist dies nicht der Fall, so kocht sich die blaue Flüssigkeit violett. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

Zunächst muss das fragliche Ammoniaksalz oder das Gemenge, worin ein solches enthalten ist, auf seine Neutralität geprüft werden. Ohne dies würde man unsicher bleiben, ob das Salz nicht mit freier Säure einen Theil des Natrons gesättigt habe, dem nun kein Theil des Ammoniaks entspricht. Wenn das Salz vollkommen neutral ist, so wägt man es in einer passenden Menge (2 bis 4 Grm.) genau ab, bringt diese in eine Kochflasche und giebt mit einer Pipette eine überschüssige Menge Probenatron nebst etwas Lackmustinctur hinzu.

Nach unserm Systeme, worin 1 Atom auf 1 Litre kommt, würden 100 CC. Probenatron $\frac{1}{10}$ Atom = 5,346 Grm. Salmiak zersetzen. Man hatte demnach für 100 CC. Probenatron weniger als 5,346 Grm. Salmiak zu nehmen. Z. B. auf 20 CC. Probenatron 1 Grm. Salmiak. In jedem Falle ist dann Natron im Ueberschuss. Die Kochflasche bringt