Macht man in solchen Fällen nur diese Abänderung, so kann man sich doch der beiden Formeln bedienen, wenn man nur die erhaltene Zahl in demselben Maasse erniedrigt, in welchem man beim Abwägen die 4 Grm. vervielfältigt hat.

Haag, im Februar 1876.

Ueber die Zersetzung einiger Ammoniumsalze in wässriger Lösung durch Kalium- und Natriumsalze.

Von

Dr. H. C. Dibbits. *)

Nachdem ich in einer früheren Abhandlung **) gezeigt habe, dass verschiedene Ammoniumsalze, beim Kochen ihrer wässrigen Lösung, eine bestimmte Quantität Ammoniak verlieren, welche, ausser von der Quantität und der Concentration der Lösung und von der Quantität des verdampften Wassers, von der Natur des Salzes abhängt, wandte ich mich zur Bestimmung des entweichenden Ammoniaks aus Lösungen, welche, neben einem Ammoniumsalze, verschiedene Quantitäten eines Kalium- oder Natriumsalzes enthielten. Ich that dieses in der Absicht daraus abzuleiten, ob die beiden Salze sich gegenseitig zersetzen oder nicht. Indem ich z. B. Ammoniumsulfat und Kaliumchlorid im Aequivalent-Verhältnisse zusammen auflöste und die Lösung destillirte, wollte ich mittelst der im Destillate gefundenen Quantität NH_3 prüfen, ob die genannten Salze als solche in der siedenden Lösung bestehen, oder ob sie sich zu Ammoniumchlorid und Kaliumsulfat umsetzen. Während nämlich die Kaliumsalze für sich die Reaction des Destillates nicht beeinflussen, gibt Ammoniumsulfat beim Kochen der Lösung viel mehr NH_3 ab als Ammoniumchlorid, und also wäre es möglich zu entscheiden, welches dieser beiden Ammoniumsalze in der kochenden Lösung vorkommt. In derselben Art habe ich mehrere Combinationen geprüft.

Die Ausführung dieser Versuche nahm ich in derselben Weise vor wie bei meinen früheren Destillationen. Die abgewogenen Salze wurden immer

*) Auszug aus der gleichnamigen Arbeit in Poggend. Annal. Ergänz. Band 7, Seite 462, vom Verfasser für diese Zeitschrift bearbeitet.

**) Pogg. Annal. 150, 260. — Im Auszug: diese Zeitschrift 13, 395.

in der gleichen Quantität Wasser (200 CC.) gelöst und die Lösung in einer mit einem Liebig'schen Kühler versehenen Retorte gekocht; vom Destillate wurden immer zweimal 50 CC. in titrirter Schwefelsäure aufgefangen und jede Portion wurde mit zehntel-normaler Ammoniaklösung zurücktitrirt. — Die Salze, für deren Bereitung ich auf das Original verweise, waren möglichst rein und insbesondere möglichst neutral dargestellt; ich überzeugte mich überdiess, dass die angewandten Kalium-, Natrium- und Baryum-Salze für sich die Reaction des Destillates nicht beeinflussen. Das angewandte Wasser enthielt keine Spur von Ammoniak oder einer anderen Base.

Die untersuchten Combinationen waren nur solche, bei denen die beiden Ammoniumsalze, deren Bildung in der Lösung möglich war, möglichst verschiedene Quantitäten Ammoniak verlieren. Es würde aber zu weitläufig sein, die Versuche hier alle zu erwähnen. Ein Beispiel, das ich ausführlich mittheile, möge deshalb hier genügen.

Ammoniumsulfat und Kaliumchlorid (resp. Ammoniumchlorid und Kaliumsulfat) wurden in äquivalenten Quantitäten oder in deren einfachen Multiplis in 200 CC. Wasser zusammen aufgelöst, und zwar wurde genommen:

1 Aeq. NH_4Cl	. . .	= 5,35 Grm.
1 « $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	. . .	= 6,6 «
1 « KCl		= 7,46 «
1 « $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	. . .	= 8,71 «

Die gefundenen Quantitäten NH_3 sind in den folgenden Tabellen angegeben, und zwar in Milligrammen: **a** in den ersten 50 CC., **b** in den zweiten 50 CC. des Destillates.

	Ammoniumchlorid für sich.	Ammoniumsulfat für sich.
	1 Aeq.	1 Aeq.
	Mittel aus 2 Versuchen.	Mittel aus 2 Versuchen.
a	 1,1	 5,8
b	 0,6	 3,9
Total	 1,7	 9,7.

Ammoniumsulfat mit Kaliumchlorid.

	1 Aeq. $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.		
	Mit 1 Aeq. KCl .	Mit 2 Aeq. KCl .	Mit 5 Aeq. KCl .
a	 5,2	 4,8	 4,1
b	 3,3	 3,1	 2,9
Total	 8,5	 7,9	 7,0.

1 Aeq. NH_4Cl mit 1 Aeq. $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$.

a . . . 5,2

b . . . 3,3

Total . . 8,5.

Aus diesen Versuchen ergibt sich Folgendes:

1. Es verdampft ebensoviel NH_3 , wenn man entweder $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ mit KCl oder NH_4Cl mit $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ combinirt. Es ist also gleichgültig, ob man die Salze **A B** und **C D** oder **A C** und **B D** zusammen bringt. In der Lösung geben sie immer dasselbe, wie diess auch schon auf andere Weise gefunden wurde.

2. Zufügung von 1 Aeq. KCl zu 1 Aeq. $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ vermindert die Quantität NH_3 , welche letztgenanntes Salz für sich gibt, von 9,7 auf 8,5 Milligr. Berücksichtigt man nun, dass Hinzufügung von vielen Salzen, auf welche NH_3 nicht zersetzend einwirken kann, das Verdampfen des NH_3 befördert*), so lässt sich diese Abnahme von 9,7 auf 8,5 nur dadurch erklären, dass ein Theil des Ammoniumsulfats in Ammoniumchlorid verwandelt ist. Aber nur ein Theil des Salzes ist auf diese Weise umgesetzt; denn wäre die Umsetzung in NH_4Cl und $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ vollständig, so hätte ich, anstatt 8,5, nur 1,7 Milligr. NH_3 finden müssen. Daraus ergibt sich weiter, dass, wenn die Lösung zu gleicher Zeit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4Cl enthält, weil die ursprünglichen Salze im Aequivalent-Verhältnisse zusammen gebracht sind, auch K_2SO_4 und KCl zugegen sein müssen und dass also die Lösung vier Salze enthält. — Fügt man 2 Aeq. KCl hinzu, so nimmt die Quantität des verdampften NH_3 noch mehr ab; ein noch grösserer Theil des Ammoniumsulfats ist in Chlorid und also auch ein grösserer Theil des Kaliumchlorids in Sulfat verwandelt. Und endlich bei 5 Aeq. KCl ist diese Umsetzung noch ansehnlicher.

Ganz zu demselben Resultate führen alle die untersuchten Combinationen, nämlich:

Ammoniumsulfat mit KCl , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 ,

Ammoniumoxalat « « « « «

Ammoniumacetat « « « « « BaCl_2 und BaN_2O_6 ,

und die sich aus sämmtlichen Versuchen ergebenden Schlüsse sind also folgende:

1. Ammoniumsulfat, Ammoniumoxalat und Ammoniumacetat werden, in kochender Lösung, durch Hinzufügung äquivalenter

*) Siehe unten, Seite 248.

Mengen des Chlorids oder des Nitrats von Kalium, Natrium, Baryum*) theilweise zersetzt.

2. Diese gegenseitige Zersetzung ist um so grösser, je mehr von dem Chloride oder dem Nitate hinzugefügt wird. Die Grösse der Umsetzung lässt sich aus den gefundenen Quantitäten NH_3 annähernd berechnen.

3. In allen Fällen enthält die Lösung bei 100° vier Salze.

II.

In der Absicht, den Einfluss zu bestimmen, welchen die Anwesenheit anderer Salze bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen auf das Entweichen des Ammoniaks ausgeübt haben könnte, habe ich noch folgende Versuche angestellt.

Erstens combinirte ich Ammoniumchlorid mit andern Chloriden, Ammoniumnitrat mit andern Nitraten, Ammoniumsulfat mit andern Sulfaten, und destillirte die Lösungen auf dieselbe Weise wie früher. Gegenseitige Zersetzung war jetzt nicht möglich, und ich konnte also den Einfluss prüfen, den die Salze für sich auf das Entweichen des Ammoniaks ausüben. Es ergab sich, dass dieser Einfluss bei Hinzufügung von andern Chloriden zu NH_4Cl , oder von andern Nitraten zu $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ (wobei überhaupt nur sehr wenig NH_3 verdampft) unmerkbar war, dass hingegen Hinzufügung von Kalium- oder Natriumsulfat zu Ammoniumsulfat das Verdampfen des NH_3 befördert. Ich erhielt z. B., indem ich immer dieselbe Quantität Wasser (200 CC.) zur Lösung anwandte und immer die Hälfte davon abdestillirte, im Destillate:

aus 1 Aeq. $\frac{1}{2}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ für sich	9,7	Milligr. NH_3 ,
« 1 « « mit 1 Aeq. $\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	11,0	« «
« 1 « « « 2 « «	12,1	« «
« 1 « « « 1 « $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$	10,8	« «
« 1 « « « 2 « «	11,4	« «
« 1 « « « 5 « «	12,8	« «

also um so mehr NH_3 , je grösser die Quantität des hinzugefügten Kalium- oder Natriumsulfates.

Zweitens stellte ich, in Bezug auf den genannten Einfluss, einige Versuche bei der gewöhnlichen Temperatur (10° — 16°) an, welche ich folgendermaassen ausführte:

*) Die Combinationen des Ammoniumsulfates und des Ammoniumoxalates mit den Baryumsalzen sind hier natürlich ausgeschlossen.

In sechs Bechergläser, welche möglichst gleich hoch und gleich weit waren, wurde die gleiche Quantität Wasser und die gleiche Quantität Ammoniak gebracht, und dazu in einige derselben verschiedene Quantitäten des zu untersuchenden Salzes gefügt. Die Gläser wurden, nachdem sie gewogen waren, in einer Kreis gestellt, in dessen Mitte sich eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure befand, und das Ganze wurde mit einer grossen, abgeschliffenen, auf der Unterlage luftdicht schliessenden Glasglocke bedeckt. Nach 1 oder 2 Tagen wurde die Glocke abgenommen, die Gläser wurden von Neuem gewogen, und das in den Lösungen zurückgebliebene Ammoniak mit verdünnter Schwefelsäure titirt. Durch Subtraction wurde also die Quantität des verdampften Ammoniaks gefunden, während aus dieser und dem Gewichtsverluste jeden Glases die Quantität des verdampften Wassers abgeleitet wurde.

Indem ich für die weiteren Details auf das Original verweise, erwähne ich nur, dass sämmtliche also mit Kaliumchlorid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid, Natriumnitrat, Natriumsulfat, Baryumchlorid und Baryumnitrat angestellte Versuche zu den folgenden Schlüssen führten:

1. Aus den untersuchten Salzlösungen verdampft in derselben Zeit um so weniger Wasser, je concentrirter die Lösung ist; — ein Resultat, das bei der kleineren Dampfspannung zu erwarten war.

2. Aus allen den angewandten Salzlösungen verdampft in derselben Zeit mehr NH_3 als aus reinem Wasser, sowohl in absoluter Quantität, als im Verhältniss zum verdampften Wasser. Das Verhältniss zwischen verdampftem NH_3 und verdampftem Wasser nimmt bei allen Salzen zu mit wachsendem Salzgehalte der Lösung.

Schliesslich habe ich auch zwei Salze, welche mit NH_3 bekannte Verbindungen eingehen, nämlich Strontiumchlorid und Calciumchlorid, in dieser Hinsicht bei der gewöhnlichen Temperatur geprüft. Ich fand, dass aus den Lösungen dieser Salze in derselben Zeit, absolut genommen, weniger NH_3 entweicht, als aus reinem Wasser. Das Wasser verdampft aber aus diesen Lösungen, insbesondere aus den concentrirteren, nur sehr langsam, und berechnet man wieder das Verhältniss zwischen dem verdampften NH_3 und dem verdampften Wasser, so findet man auch hier, dass dieses Verhältniss mit zunehmendem Salzgehalte immer grösser wird.

Das allgemeine Resultat dieser Versuche ist also, dass die Anwesenheit von Salzen in der Lösung die Quantität des verdampften Ammoniaks

im Verhältniss zum verdampften Wasser, — sogar bei Salzen, welche mit NH_3 bekannte Verbindungen eingehen, — sowohl bei der gewöhnlichen als bei der Siedetemperatur vermehrt. Bei kleinen Quantitäten Ammoniak kann dieser Einfluss unmerkbar sein, niemals aber findet eine Abnahme dieses Verhältnisses statt.

Die auf Seite 247—248 erwähnten Folgerungen aus den Versuchen, in welchen Hinzufügung eines Chlorids oder eines Nitrats die Quantität des verdampften NH_3 verminderte, finden darin eine weitere Bestätigung.

Amsterdam, im Februar 1876.

Einige Bemerkungen über das „neue Azotometer nach Knop“.

Von

Dr. Paul Wagner.

In dieser Zeitschrift **13**, 383 habe ich einige von mir als zweckmässig befundene Modificationen in der Construction und dem Gebrauch des Azotometers von Knop beschrieben. Professor Knop hat darauf in dieser Zeitschrift **14**, 247 unter Bezugnahme auf meine Veröffentlichung weitere «Verbesserungen» des Apparates empfohlen, welche die Firma Fr. Hugershoff in Leipzig jüngst zur Anfertigung eines «neuen Azotometers nach Knop» veranlasst haben.

Im Interesse der azotometrischen Bestimmungsmethode sehe ich mich zu folgenden kurzen Bemerkungen über die von Professor Knop gegebenen Notizen veranlasst.

1. Knop empfiehlt, das U-Röhr, welches zum Messen des Stickstoffs dient, nicht aus einer gewöhnlichen Bürette und passendem Ergänzungsrohr zusammenzusetzen, sondern dasselbe vom Glasbläser aus einem Stück anfertigen zu lassen.

Diese Aenderung, welche übrigens die Bürette zerbrechlicher macht, erscheint mir unwesentlich und kann wohl nur durch ästhetische Rücksichten motivirt werden.

2. Das aus der Bürette abzulassende Wasser will Knop nicht aus der oberen Oeffnung des Cylinders hinaus, sondern gleich unten durch eine zu diesem Zwecke angebrachte Tubulatur des Cylinders abgeführt wissen.