Die Titrationsergebnisse mit 10 ccm Bromatlösung = 91 ccm $\frac{n}{10}$ Thio-sulfat waren:

Erhitzungsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat zurücktitriert	$\frac{n}{10}$ Thiosulfat- Verbrauch	Gefunden H-COOH
$\frac{1}{2}$ Stunde	29,55 ccm	61,45 ccm	0,1178 g
$\frac{1}{2}$ "	29,54 "	61,46 "	0,11782 "
$\frac{3}{4}$ "	29,52 "	61,48 "	0,11786 "
$\frac{3}{4}$ "	29,52 "	61,48 "	0,11786 "
1 "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "
1 "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "
$1\frac{1}{2}$ "	29,50 "	61,50 "	0,1179 "

Die acidimetrische Kontrollanalyse ergab einen Normalalkali-verbrauch von 25,63 ccm für 10 ccm Säure = 0,11795 g HCOOH in einem Kubikzentimeter Lösung.

Ein Vergleich beider Bestimmungen spricht in jeder Beziehung zu Gunsten der Bromsäure. Da das abgespaltene Brom nicht wieder oxydierbar und leicht flüchtig ist, so fallen die Beschränkungen, welche für die Anwendung von Jodsäure gültig sind, hier vollständig weg, und wird man daher die Jodsäure als jodometrisches Oxydationsagens überhaupt vollkommen ausschalten.

Noch rascher als Bromsäure führt in einer Reihe von Fällen Alkalihypobromit zum Ziele. Ameisensäure wird hierdurch, wie bereits berichtet, schon in der Kälte innerhalb 30 Minuten vollkommen oxydiert.

Ueber die titrimetrische Bestimmung von Ammonsalzen mit Alkalihypobromit.

Von E. Rupp und E. Rößler.

(Eingegangen den 28. II. 1905.)

Es ist seit langer Zeit bekannt, daß Hypohalogenite auf Ammoniak unter Entwicklung von Stickstoff einwirken

Die Frage nach dem quantitativen Verlaufe dieser Reaktion hat eine außerordentlich umfangreiche Literatur gezeitigt, welche die gasvolumetrische Bestimmung von Ammonverbindungen durch Messen des entwickelten Stickstoffvolums im Azotometer zum Gegenstande hat.

Ein Versuch die Bestimmung auf titrimetrischem Wege durchzuführen, ist von Krockner und Dietrich¹⁾ mit Anwendung einer bromhaltigen Lösung von unterchlorigsaurem Natrium unternommen worden, ergab jedoch nach den Untersuchungen von Mohr²⁾ keine zuverlässigen Resultate.

Nachstehend wird gezeigt werden, daß diese Bestimmungen wohl durchführbar sind bei Anwendung geeignet zusammengesetzter Hypobromitlösungen, deren Gehalt an freiem Alkali soweit als tunlich beschränkt ist.

Wir verfahren in der Weise, daß das Untersuchungsmaterial mit einem bekannten Volum der Hypobromitlösung in Reaktion versetzt und alsdann in der angesäuerten und mit Jodkalium versetzten Lösung das überschüssige Hypobromit mit Thiosulfat zurückgemessen wird. Der Vorgang entspricht also den Formelbildern

Versuche mit Natriumhypochlorit sind neuerdings von J. Effront wieder aufgenommen worden, über die eine „Erste Mitteilung: Zur quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Amidin“ in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom November v. J.³⁾ enthalten ist. Unsere Untersuchungen, die im Frühjahr l. J. als Dissertation⁴⁾ vorgelegen haben, umfassen ebenfalls derartige Versuche, die jedoch aufgegeben wurden, da wir unter den von uns eingehaltenen Bedingungen die Angaben von J. Thiele⁵⁾ bestätigt fanden, daß Hypochloritlösungen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur und kurzer Reaktionsfrist nur unvollständig und unter Entstehung von Nebenprodukten oxydieren.

Bestimmung von Ammoniumsulfat.

20,0014 g eines reinen und gut krystallisierten Präparates wurden zu 1000 ccm in Wasser gelöst. In $\frac{1}{10}$ Jod ausgedrückt, berechnet sich der Hypobromitverbrauch für 5 ccm Lösung = 0,100007 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wie folgt:

$$\begin{array}{r} 3\text{NaOBr} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \\ \text{NaOBr} = 2\text{J} \\ \hline (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 6\text{J} \\ \frac{132,22}{60000} = 0,0022037 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ J;} \\ 0,100007 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 45,41 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ J.} \end{array}$$

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 65.

²⁾ Lehrbuch der Titrimethoden VII, 406.

³⁾ XXXVII, 4290.

⁴⁾ Jodometrische Bestimmungen von Ammoniak, Ammonsalzen und anderen stickstoffhaltigen Körpern mit Hilfe von Alkalihypobromit.

⁵⁾ Annal. d. Chem. 273, 160.

Wir bedienten uns zunächst einer stark alkalischen Bromlauge, wie sie von Wagner zur gasvolumetrischen Bestimmung des Harnstoffs angewandt wurde und 100 g NaOH + 75 g Brom in 1250 ccm Lösung enthält. Der $\frac{n}{10}$ Jod- bzw. Thiosulfattiter wird dadurch ermittelt, daß man 5 ccm Lösung mit etwa 75 ccm Wasser verdünnt, ca. 20 ccm verdünnte Salzsäure und sofort hinterher etwa 2 g Jodkalium zusetzt. Das ausgeschiedene Jod wird nach etwa 2 Minuten mit $\frac{n}{10}$ Thiosulfat titriert. Genau ebenso vollzieht sich die Rücktitration überschüssigen Hypobromits in den Versuchsproben.

Zu 10 ccm Hypobromitlösung wurden unter Umschwenken 5 ccm Ammoniumsulfatlösung fließen gelassen. Später wurde Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch ¹⁾	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	$\left. \begin{array}{l} \text{Theor. J-Verbr.} \\ 46,41 \text{ ccm,} \\ \text{Titer von} \\ 10 \text{ ccm NaOBr} \\ = 66,98 \text{ ccm} \end{array} \right\}$
5 Minuten	23,57 ccm	46,41 ccm	
5 "	24,10 "	45,88 "	
5 "	24,39 "	45,59 "	
5 "	24,69 "	45,29 "	
5 "	24,46 "	45,52 "	

Die mit Anwendung von Stärkelösung als Indikator austitrierten Proben bläuten ziemlich rasch wieder nach. Da die Reaktionsgemische sich erwärmten und Joddämpfe entwickelten, wurde die Hypobromitlösung vor der Umsetzung mit verschiedenen Quantitäten ausgekochten Wassers versetzt, und im übrigen wie oben verfahren.

Reaktionsdauer		$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	$\left. \begin{array}{l} \text{Theor. Verbr.} \\ 46,41 \text{ ccm} \end{array} \right\}$
5 Minuten	Mit 25 ccm H ₂ O	24,70 ccm	45,28 ccm	
5 "	" 25 " "	24,75 "	45,23 "	
5 "	" 50 " "	25,10 "	45,12 "	
5 "	" 50 " "	25,57 "	45,65 "	
5 "	" 50 " "	24,84 "	45,14 "	
5 "	" 50 " "	24,79 "	45,19 "	
5 "	" 100 " "	25,28 "	44,70 "	
5 "	" 100 " "	25,40 "	44,58 "	

Nachbläunung¹⁾ erfolgte auch hier, bei den ersten, angenähert richtigen Werten etwa nach 5 Minuten, bei den letzten, wo die Reaktion offenbar noch nicht zu Ende gekommen war, sofort.

Analoge Versuche mit 50 ccm Wasser, aus dem, ebenso wie aus dem benutzten Erlenmeyerkolben, die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, ergaben einen $\frac{n}{10}$ Jodverbrauch von 46,49 und 46,48 ccm. Hierbei bläute die Flüssigkeit erst nach 5—10 Minuten nach, jedoch

¹⁾ Mit „Thiosulfatverbrauch“ soll stets die zurücktitierte Hypobromitmenge bezeichnet werden, während „Jodverbrauch“ zur Umsetzung verbrauchtes Hypobromit bedeutet.

die Resultate fielen wesentlich zu hoch aus. Kohlensäure ist also durchaus zu vermeiden, indem selbige aus der Bromlauge unterbromige Säure bezw. Brom in Freiheit setzt.

In einer weiteren Versuchsreihe stellte ich fest, welchen Einfluß es hatte, wenn man die Bromlauge zu einer stark alkalischen Ammonsalzlösung fließen ließ.

5 ccm Ammoniumsulfat + 10 ccm Normalnatronlauge + 50 ccm Wasser + 10 ccm Bromlauge + Salzsäure + Jodkalium.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	Theor. Verbr. 45,41 ccm
5 Minuten	24,14 ccm	45,10 ccm	
5 "	24,25 "	44,99 "	
5 "	24,46 "	44,78 "	
5 "	—	45,09 "	
5 "	—	44,72 "	

Sämtliche Proben bläuten fast momentan wieder nach. Außerdem liegen sämtliche Resultate zu niedrig. Es ließ sich also schließen, daß überschüssiges Alkali möglichst zu meiden ist.

Wir stellten daher eine neue Hypobromitlösung her, die weniger freies Alkali enthielt. Zu diesem Zweck wurden 30 g Natriumhydroxyd in 800 ccm Wasser gelöst und nach dem Abkühlen unter Umschütteln langsam 50 g Brom hinzugefügt.

10 ccm dieser Natriumhypobromitlösung + 50 ccm Wasser wurden unter Umschwenken mit 5 ccm Ammoniumsulfat versetzt und dann Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	Theor. Wert 45,41 ccm
Sofort titriert	26,67 ccm	44,93 ccm	
" "	26,31 "	45,29 "	
" "	26,90 "	44,70 "	
2 Minuten	26,52 "	45,44 "	
2 "	26,90 "	45,06 "	
2 "	26,29 "	45,31 "	
5 "	26,01 "	45,41 "	
5 "	26,00 "	45,42 "	

Es trat nur bei den ersten drei Proben allmählich Bläuung ein.

Die Proben mit einer Reaktionsdauer von 5 Minuten ergaben exakte Werte, so daß hiermit die richtigen Arbeitsbedingungen getroffen waren.

Wesentlich ist: Die Ammonsalzlösung zum Hypobromit zu geben und zwar unter Umschwenken. Ferner darf bei der Rücktitration des überschüssigen Hypobromits der Jodkaliumzusatz nicht vor erfolgter Ansäuerung stattfinden.

Ließen wir 10 ccm der Bromlauge zu 5 ccm Ammoniumsulfatlösung + 50 ccm Wasser fließen und setzten dann Salzsäure und Jodkalium hinzu, so resultierten folgende Ergebnisse:

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
26,39 ccm	45,31 ccm
26,00 "	45,60 "
25,68 "	45,92 "

Setzte man zuerst Jodkalium und dann Salzsäure hinzu, so betrug der Jodverbrauch 44,3—45 ccm. Ließ man die Ammonsalzlösung ohne umzuschütteln auf eine Stelle in die Hypobromitlösung fließen, so wurden immer wesentlich niedrigere Zahlen erzielt, im Mittel 43,29 ccm. Bromlauge zur Ammonsalzlösung gefügt, ohne zu schwenken, ergab sogar nur 34,24 ccm Verbrauch.

Es kann nicht zweifelhaft sein, daß diese Verhältnisse auch bei der Bestimmung auf gasometrischem Wege eine Rolle spielen, wo in Hinsicht auf die Genauigkeit der Methode noch mancher Punkt der Klärung bedarf.

Nachdem die Untauglichkeit stark alkalischer Laugen erkannt war, wurden weiterhin Bromlaugen verwendet, deren Darstellung aus Natriumkarbonat und Baryumhydroxyd erfolgt war. Wir lösten 50 g Na_2CO_3 + 10 aq. in 750 ccm Wasser, setzten unter Umschütteln 25 g Brom zu und fügten dann noch Soda hinzu, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden war. (5 ccm = 17,65 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.) 10 ccm dieser Hypobromitlösung wurden mit 2 ccm Ammoniumsulfatlösung in Reaktion versetzt. Es betrug nach 5 Minuten der $\frac{n}{10}$ Jodverbrauch 0,18 ccm. Ähnlich waren die Resultate einiger weiterer Versuche. Diese Hypobromitlösung war also unwirksam.

Eine andere Hypobromitlösung wurde dadurch hergestellt, daß wir 30 g Baryumhydroxyd in 600 ccm Wasser lösten und unter Umschütteln mit 15 g Brom versetzten. (10 ccm = 30,53 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat.) Zu 10 ccm dieser Lösung wurden 2 ccm Ammonsalzlösung gefügt. $\frac{n}{10}$ Jodverbrauch nach 5 Minuten = 1,23 ccm. Auch diese Bromlauge war also ganz unbrauchbar.

Von den mit filtrierter Chlorkalklösung (5 ccm = 66,6 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat) angestellten Versuchen seien folgende aufgeführt.

5 ccm Ammoniumsulfat wurden mit verschiedenen Mengen Wasser versetzt und dann 5 ccm Chlorkalklösung zufließen gelassen. Darauf wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
2 Minuten 20 ccm H_2O	48,23 ccm
2 " 50 " "	45,57 "
2 " 100 " "	48,15 "

Es machte sich ein starker, dem Chlorstickstoff ähnlicher Geruch bemerkbar.

5 ccm Ammoniumsulfat wurden allmählich mit 5 ccm Chlorkalklösung versetzt und dann erst mit 50 ccm Wasser verdünnt. Nach 2 Minuten wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und dann austitriert.

$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch 51,34 ccm. Starker Chlorgeruch.

5 ccm Ammoniumsulfat + 50 ccm Wasser wurden mit 5 ccm Normalnatronlauge versetzt und dann 5 ccm Chlorkalklösung zuzießen gelassen.

$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch 30,05 und 37,59 ccm.

Nach Zusatz von Jodkalium trat schmutzig grüne Färbung ein, die nach Zusatz von Salzsäure in Rotbraun umschlug. Es entwickelten sich violette Dämpfe und nach erfolgter Titration trat sehr bald wieder Bläuung auf.

Zu 5 ccm der Chlorkalklösung, die mit 50 ccm Wasser verdünnt war, wurden unter Umschütteln 5 ccm Ammoniumsulfat fließen gelassen. Nach 5 Minuten wurde Jodkalium und Salzsäure hinzugesetzt. Chlorähnlicher Geruch.

$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch = 47,54 ccm.

Als der Chlorkalklösung noch 5 ccm Normalnatronlauge zugesetzt wurden, war nach 5 Minuten ein Jodverbrauch von 42,94 ccm zu verzeichnen. Es trat bald wieder Bläuung ein. Resultat = 94,56 % der Theorie.

Bei einem weiteren Versuche wurde statt der Natronlauge ca. $\frac{1}{2}$ g Soda hinzugesetzt. Es betrug dann nach 5 Minuten der $\frac{n}{10}$ Jodverbrauch 49,62 ccm. Die Flüssigkeit bläute nicht nach.

In dem vorletzten Versuche haben wir, wie Effront später empfahl, alkalische Chlorkalklösung angewandt, das Resultat befriedigte uns jedoch sehr wenig. Effront erhält bei seinen Versuchsbedingungen Plusdifferenzen, welche auf Hundertteile umgerechnet höher liegen als eine exakte Analysenmethode geben sollte, z. B. verbrauchtes Hypochloritchlor pro 1 g NH_3 = 6,55, berechnet 6,258. Differenz 4,65 %.

Bestimmung von Ammoniumnitrat.

Zur Herstellung einer Ammoniumnitratlösung wurden 10,0232 g eines reinen Präparates in 2500 ccm Wasser aufgelöst.

$$\frac{\text{NH}_4\text{NO}_3}{30000} = \frac{80,12}{30000} = 0,00267 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J}$$

$$10 \text{ ccm Lösung} = 0,040092 \text{ g NH}_4\text{NO}_3 = 15,02 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J.}$$

10 ccm der Ammonsalzlösung wurden zu 5 ccm Bromlange + 50 ccm Wasser unter Umschütteln hinzugesetzt. Nach 5 Minuten wurde nach Zugabe von Salzsäure und Jodkalium austitriert.

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
21,56 ccm	15,02 ccm
21,66 "	14,93 "
21,62 "	14,96 "

Bei einem mittleren Wert von 14,97 ccm ist der Jodverbrauch 99,67% des theoretischen.

Daß selbst eine beträchtlich längere Reaktionsdauer die Resultate nur unwesentlich verändert, zeigt folgende Versuchsreihe.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	Theor. Wert 15,02 ccm
3 Minuten	21,64 ccm	14,94 ccm	
5 "	21,56 "	15,02 "	
5 "	21,38 "	15,20 "	
5 "	21,43 "	15,15 "	
10 "	21,53 "	15,05 "	
10 "	21,41 "	15,17 "	
10 "	21,51 "	15,07 "	
90 "	21,31 "	15,27 "	
90 "	21,41 "	15,17 "	

Es wurden dann unter denselben Bedingungen 10 ccm Natriumhypobromit und 20 ccm Ammoniumnitratlösung angewandt.

$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
42,92 ccm	30,24 ccm
42,96 "	30,20 "
43,08 "	30,08 "
42,98 "	30,18 "

Der Mittelwert von 30,18 ccm entspricht 100,47% des theoretischen.

Die Arbeitsbedingungen entsprechen also vollkommen den bei Ammonsulfat ermittelten.

Dasselbe gilt für die

Bestimmung von Ammoniumkarbonat.

Zur Herstellung der Lösung wurden 20,0221 g käufliches Ammoniumkarbonat ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_2\text{COONH}_4$) zu 1 l gelöst. Um den Ammoniakwert der Lösung festzustellen, wurde eine acidimetrische Bestimmung ausgeführt, wobei 50 ccm = 12,64—12,71 ccm N.-Säure erforderten.

Da $2\text{NH}_3 = 3\text{NaOBr} = 6\text{J}$ und $1\text{NH}_3 = 3\text{J}$, so beläuft sich der $\frac{n}{10}$ Jodwert von 5 ccm obiger Lösung auf 37,92—38,18, im Mittel 38,35 ccm.

Zu den angestellten Versuchen dienten 10 ccm Bromlauge + 50 ccm Wasser + 5 ccm Ammoniumkarbonat + Salzsäure + Jodkalium.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch
5 Minuten	35,13 ccm	37,89 ccm
5 "	35,06 "	37,96 "
5 "	35,01 "	38,01 "
5 "	35,00 "	38,02 "
5 "	34,97 "	38,05 "
5 "	34,97 "	38,03 "
5 "	35,06 "	37,96 "

Bläuung der austitrierten Proben trat binnen 5 Minuten nicht ein.

Bestimmung von Ammoniumchlorid.

Von den zahlreichen Versuchen, an denen durchweg die bei Ammoniumsulfat ermittelten Tatsachen sich wiederholten, mag nur eine Versuchsreihe angeführt werden, aus der sich die Arbeitsbedingungen ergeben.

Als Versuchsflüssigkeit diene eine 2,5%ige Salmiaklösung.

Die Berechnungen entsprechen den Ansätzen:

$$\frac{\text{NH}_4\text{Cl}}{30000} = 0,001784 \text{ g NH}_4\text{Cl} = 1 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J}$$

$$5 \text{ ccm Salmiaklösung} = 7 \text{ ccm } \frac{n}{10} \text{ J.}$$

5 ccm Bromlauge der stets gebrauchten Zusammensetzung wurden mit etwa 30–50 ccm Wasser verdünnt und unter Umschwenken 5 ccm der Salmiaklösung zugegeben. Nach 5–10 Minuten wurde mit weiteren ca. 50 ccm Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und Jodkalium zugefügt. Bei der Rücktitration ergab sich, daß 7–7,02 ccm $\frac{n}{10}$ J durch Chlorammon verbraucht worden waren.

Berechnet:

$$7 \text{ ccm} = 100\%$$

Gefunden:

$$7-7,02 \text{ ccm} = 100-100,28\%.$$

Bläuung tritt erst nach Ablauf mehrerer Minuten auf. Bei Anwendung alkalischer Bromlauge (15 g NaOH auf 15 g Br) trat sofortige Wiederbläuung auf, und der Verbrauch betrug nur 6,75 ccm $\frac{n}{10}$ J.

Bestimmung von freiem Ammoniak.

Zu den angestellten Versuchen diene eine ca. $\frac{1}{4}$ %ige wässrige Ammoniaklösung, deren Gehalt acidimetrisch zu 0,2246% NH_3 ermittelt worden war.

Zu 5 ccm Bromlauge wurden unter Umschwenken 5 ccm der Lösung gegeben. Nach 5 Minuten wurden dann Salzsäure und Jodkalium hinzugefügt.

$n_{/10}$ Jodverbrauch 19,73 und 19,66 ccm.

Beim Zufießen der Lösung entwickelten sich Nebel von Bromammonium. Es trat bald Bläuung als Zeichen eines unnormalen Reaktionsverlaufes ein.

Zu 5 ccm Bromlauge wurden unter Umschütteln 5 ccm Lösung gegeben, die mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt war, bis jene nicht mehr alkalisch reagierte.

Reaktionsdauer	$n_{/10}$ Thiosulfatverbrauch	$n_{/10}$ Jodverbrauch
5 Minuten	15,37 ccm	19,70 ccm
5 "	15,37 "	19,70 "

Die Flüssigkeit bläute innerhalb $\frac{1}{2}$ Stunde nicht nach.

$$1 \text{ ccm } n_{/10} \text{ J} = 0,0005667 \text{ g NH}_3$$

$$19,7 \text{ ccm } n_{/10} \text{ J} = 0,11164 \text{ g NH}_3 = 0,2233\%.$$

Eine Verlängerung der Reaktionsdauer hatte keinen Einfluß auf die Resultate:

5 ccm Bromlauge wurden mit 5 ccm der Lösung, die mit 6 Tropfen Schwefelsäure neutralisiert waren, unter Umschütteln versetzt.

Reaktionsdauer	$n_{/10}$ Thiosulfatverbrauch	$n_{/10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	15,21 ccm	19,73 ccm	} Theor. Wert 19,81 ccm
10 "	15,25 "	19,69 "	
10 "	15,25 "	19,69 "	

Wie ersichtlich, werden die Resultate konstant, sobald für eine Neutralisation des Ammoniaks Sorge getragen wird.

Dieselben Versuche wie oben, Neutralisation des Ammoniaks durch verdünnte Schwefelsäure mit Beihilfe von 1 Tropfen Methylorangelösung 0,2:100 bewerkstelligt:

Reaktionsdauer	$n_{/10}$ Thiosulfatverbrauch	$n_{/10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	15,22 ccm	19,72 ccm	} 19,72 = 99,55% d. Theorie
10 "	15,23 "	19,71 "	
10 "	15,20 "	19,74 "	

Da ein erheblicher Ueberschuß an freier Säure unerwünschte Bromentwicklung veranlaßt, so wurden Versuche mit einer Reihe schwach saurer Neutralisatoren angestellt, welche auch in etwas größerer Menge zugesetzt nur wenig Brom in Freiheit setzen sollten. Aufgeführt sei eine Versuchsreihe mit Borsäure.

H_2BO_3	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
0,1 g	15,19 ccm	19,88 ccm	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Theoret.} \\ \text{Wert} \\ 19,81 \text{ ccm} \end{array}$ </div>
0,1 "	15,30 "	19,77 "	
0,1 "	15,40 "	19,67 "	
0,2 "	15,27 "	19,80 "	
0,2 "	15,26 "	19,81 "	
0,5 "	15,18 "	19,89 "	
0,5 "	15,27 "	19,80 "	

Bläung trat nicht ein. Bei den ersten Proben entstanden noch Nebel, die letzten enthielten freies Brom.

Wie die Resultate fast proportional dem Gehalte der Bromlauge an freiem Alkali herabgehen, zeigen folgende Versuchsreihen. Die erste war mit einer Lösung angestellt worden, die auf 20 g NaOH 18 g Brom enthielt.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	14,88 ccm	19,23 ccm	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{im Mittel} \\ 96,8\% \\ \text{der Theorie} \end{array}$ </div>
10 "	15,02 "	19,09 "	
10 "	14,92 "	19,19 "	
30 "	14,97 "	19,14 "	
30 "	14,77 "	19,34 "	

Bei sämtlichen Proben trat sofort Bläung ein. Nun stellten wir dieselben Versuche mit einer Bromlauge an, bei der der Ueberschuß an freiem Alkali zwischen dem der gewöhnlich angewandten und der eben gebrauchten stark alkalischen lag. Die Hypobromitlösung war hergestellt aus 20 g Natriumhydroxyd, 500 ccm Wasser und 24 g Brom.

Reaktionsdauer	$\frac{n}{10}$ Thiosulfatverbrauch	$\frac{n}{10}$ Jodverbrauch	
10 Minuten	7,92 ccm	19,49 ccm	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{im Mittel} \\ 98,57\% \\ \text{d. Theorie} \end{array}$ </div>
10 "	7,82 "	19,59 "	
10 "	7,81 "	19,60 "	
1 Stunde	7,87 "	19,54 "	
1 "	7,87 "	19,54 "	
1 "	7,90 "	19,51 "	

Es trat bei sämtlichen Proben schnell Bläung ein.

Die wesentlichen Punkte nochmals zusammenfassend, ist bei der Bestimmung von Ammonsalzen mit Hypobromit derart zu verfahren, daß man ein geeignetes Volum der Ammonsalzlösung in einem Stöpselglase unter Umschwenken in ein bekanntes Volum der mit Wasser auf etwa 50—75 ccm verdünnten Bromlauge genau ermittelten Jodwertes einfließen läßt. Nach 5—10 Minuten wird nochmals mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und sofort Jodkalium zugefügt. Nach ca. 2 Minuten wird das ausgeschiedene Jod titriert.

Die Menge der angewandten Bromlauge ist so zu bemessen, daß etwa die Hälfte bis ein Drittel hiervon im Ueberschuß verbleibt.

Die Bromlauge wird bereitet durch Auflösen von 10 g Natriumhydroxyd in 500 cem Wasser und Zusatz von 17 g Brom. Die Titerbeständigkeit der Lösung ist eine ziemlich gute, da eine Veränderung der Lauge der Hauptsache nach in einer Autoxydation des Hypobromits zu Bromat besteht, was auf das Titrationsergebnis in saurer Lösung ohne Einfluß ist.

Freies Ammoniak erhöht die Alkalinität der Bromlauge und ist daher direkt nicht ganz genau bestimmbar. Wo solches vorliegt, verfährt man zweckmäßigerweise derart, daß dessen stark verdünnte Lösung, wie oben, unter Umschwenken langsam zur Bromlauge gefügt wird. Alsdann setzt man solange tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis eben Gelbfärbung der Lösung durch eine Spur überschüssiger Säure auftritt. Nach 5 Minuten wird wie üblich zurücktitriert.

Als Kriterium aller vollständig verlaufenen Oxydationen kann der Umstand dienen, daß die mit Stärkezusatz austitrierten Proben vor Ablauf einiger Minuten nicht wiederbläuen dürfen.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Untersuchungen über die Sekrete.

67. Ueber die Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea.

Von A. Tschirch und O. Müller.

(Eingegangen den 7. III. 1905.)

Vorbemerkung.

Seit einiger Zeit kommt aus Deutsch-Neu-Guinea eine Guttapercha in den Handel. Ein Muster derselben verdanke ich dem Kolonialwirtschaftlichen Komitee in Berlin. Dasselbe liegt den nachfolgenden Untersuchungen zu Grunde.

Da sich die Zahl der aus der Guttapercha isolierten Substanzen jetzt häuft, mußte ich eine neue Terminologie einführen. Ich werde auch ferner an den Bezeichnungen Gutta, Alban, Fluavil, Albanan festhalten, dieselben aber nur als Gruppenbezeichnungen benutzen. (Albane sind nur in siedendem Alkohol löslich, Fluavile schon in kaltem, Albanane weder in siedendem noch in kaltem Alkohol.) Die