

zu starkes Erhitzen nicht so leicht einen Fehler macht, als bei der Anwendung des sauren chromsauren Kalis.

Allen denen, welche sich der genannten Methoden zum ersten Male bei gültigen Analysen bedienen wollen, möchte ich dringend rathen, sich zuvor durch einige Versuche mit gewogenen Mengen reinen Salpeters in Betreff der anzuwendenden Erhitzungsgrade genau zu unterrichten, da die Bezeichnung derselben durch Worte immer nur eine mangelhafte sein kann.

---

## Bereitung des wässrigen Ammoniaks.

Von

**R. Fresenius.**

Unter allen Reagentien ist das wässrige Ammoniak eines der am häufigsten verwendeten. Ist es nicht rein, z. B. nicht mittelst reinen destillirten Wassers bereitet, so ist es eine stete Quelle von Fehlern bei den Analysen. Ich halte es daher für zweckmässig, meinen ganzen Bedarf an wässrigem Ammoniak selbst bereiten zu lassen und bin nach mannigfachen Versuchen bei nachstehendem Verfahren, als dem für die Verhältnisse eines chemischen Laboratoriums zweckmässigsten, stehen geblieben. Da dasselbe von dem gewöhnlichen etwas abweicht, so möge ihm hier eine kleine Stelle gegönnt sein.

Der Apparat ist auf Taf. 2, Fig. IV. abgebildet. Das gusseiserne Entwicklungsgefäß A ist und bleibt eingesetzt in den Ofen B. A hat bei ab einen Durchmesser von 47 Cm., die Entfernung vom Boden bis zum Deckel beträgt 63 Cm., der Durchmesser der Oeffnung 18 Cm. — Letztere ist von einem 2,5 Cm. breiten abgedrehten Rande umgeben und wie gewöhnlich durch einen Deckel verschlossen, der durch 3 starke Schrauben fest aufgeschraubt werden kann. Vor dem Aufsetzen des Deckels wird der Rand mit etwas Leinsamenteig bestrichen. Die Oeffnung des Deckels c ist durch einen Korkstopfen verschlossen. Sie dient, um gegen Ende beobachten zu können, ob die Entwicklung beendigt ist, auch bei etwa vorkommender Verstopfung des Entwicklungsrohres als Sicherheitsventil. In die seitliche Oeffnung ist ein starkes Bleirohr d von 30 Mm. Durchmesser im Lichten mit Leinölfirnis und Mennige ein für alle Mal eingekittet. Dasselbe führt bis beinahe auf den Boden der etwas Wasser enthaltenden gusseisernen Waschflasche C und ist auch in deren Oeffnung e bleibend eingekittet. An dem Waschgefäße C bemerkt man den

Wasserstandszeiger fg und die Ablassöffnung h, welche letztere ein mittelst eines Quetschhahns verschlossenes Rohr trägt. Um jedes Ueberspritzen aus der Waschflasche ip die zur Vorlage führende Kühlröhre unmöglich zu machen, und um den Gang der Entwicklung in Bezug auf das gegen Ende mögliche Auftreten brenzlicher Dämpfe beurtheilen zu können, ist auf die Oeffnung i eine gewöhnliche tubulirte Vorlage k eingepasst. Ihr Tubulus ist mittelst eines Korkes mit der Verbindungsröhre l, und diese mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs (welchen man zweckmässig zuvor mit Ammoniaklösung ausgekocht hat) mit dem Liebig'schen Kühlapparat D verbunden. Letzterer ist auf gleiche Art mit dem Rohre m verbunden, welches in das zur Aufnahme des Ammoniaks bestimmte, in dem Schwefelsäureballon E enthaltene Wasser reicht. Dieser kann zugleich zur Aufbewahrung des Präparates dienen. Der Zweck des Kühlapparates ist, das gegen Ende der Operation übergehende heisse und stark mit Wasserdampf gemischte Ammoniak abzukühlen, so dass dadurch einer Erhitzung der in der Vorlage befindlichen, schon beinahe gesättigten Ammoniaklösung und somit einem Ammoniakverluste möglichst vorgebeugt wird. Kühlapparat und Vorlage werden durch einen genügend starken Strom kalten Wassers, letztere mittelst des mit Löchern versehenen Ringes von Bleirohr n, hinreichend abgekühlt.

Die Beschickung des Entwicklungsapparates besteht aus 13 Pfund krystallisirtem, gelbem oder grauem, aber nicht brenzlichem Salmiak und 7 Pfund rohem schwefelsauren Ammon, die mit einander gemischt und durch ein Sieb geschlagen sind, so dass die grössten Stückchen nicht über Linsengrösse betragen. Das Gemenge wird mit 20 Pfund Kalk, der mit 8 Pfund Wasser zu pulverigem Hydrat gelöscht ist, in abwechselnden Schichten eingetragen, das Ganze trocken gemischt, mit 16 Pfd. Wasser übergossen, dann abermals gut gemischt und der Apparat verschlossen. In die Vorlage gibt man 42 Pfund destillirtes Wasser.

Durch die gleichzeitige Verwendung des Salmiaks und schwefelsauren Ammons erreicht man den grossen Vortheil, dass der nach der Entwicklung im Apparate bleibende Rückstand sich ohne alle Schwierigkeit herausnehmen lässt, indem der neben dem basischen Chlorcalcium entstehende schwefelsaure Kalk das starke Zusammenbacken des ersteren verhindert und die Masse locker und bröcklig erhält, während man andererseits nicht genöthigt ist, eine so grosse Wassermenge in den Apparat zu geben, wie es bei der Ammoniakbereitung aus schwefelsaurem Ammon allein erforderlich ist. Das oben angegebene Verhältniss zwischen dem Gemenge und dem in den Entwicklungsapparat zu bringenden Wasser ist durch Versuche als dasjenige ermittelt worden, bei

welchem die ganze Masse während des Erhitzens hinreichend flüssig wird, um allseitige Berührung des Kalkes mit den Salzen und Leichtigkeit der Gasentwicklung zu gestatten. In der That lässt auch die Gleichmässigkeit des Ganges der ganzen Operation nichts zu wünschen übrig.

Das Feuer braucht in den ersten Stunden nicht stark zu sein. Nach etwa 5 bis 6 Stunden ist bei Weitem der grösste Theil des Ammoniaks übergegangen. In Folge der bedeutenderen Erhitzung ist das nun noch übergehende Ammoniak so stark mit Wasserdampf gemischt, dass die Menge des letzteren nach seiner Verdichtung im Kühlrohre mehr als hinreicht, alles Ammoniak zu absorbiren. Es entweichen keine Gasblasen mehr, und die Flüssigkeit in der Vorlage fängt an ein wenig in der Röhre aufzusteigen. Gewöhnlich bemerkt man, noch ehe der eben besprochene Punkt erreicht ist, in der mit der Waschflasche verbundenen Vorlage k weissliche Nebel. Sie rühren davon her, dass der Inhalt des Entwicklungsgefässes anfängt trocken zu werden, und die den Ammoniaksalzen beigemischten organischen Stoffe am Boden des Gefässes der trocknen Destillation zu unterliegen beginnen. Sobald diese Nebel erscheinen, nimmt man die Vorlage weg und ersetzt sie durch eine weit kleinere, nur etwas Wasser enthaltende. Das von jetzt an kommende Destillat ist schwach und trüb, klärt sich jedoch bei längerem Stehen. — Während der Operation hat man noch den Flüssigkeitsstand in der eisernen Waschflasche C zu beobachten. Sobald derselbe die Mitte erheblich übersteigt, lässt man den Inhalt ungefähr zur Hälfte in ein besonderes Gefäss ab. Dieses Waschwasser und das zuletzt kommende trübe Destillat verwendet man bei der nächsten Operation anstatt reinen Wassers als Zusatz zu der Mischung, sowie zum Füllen der Waschflasche.

Im Folgenden theile ich schliesslich noch einen Versuch mit, bei welchem der Ammoniakgehalt der in den Apparat gebrachten Materialien und der daraus gewonnenen Producte durch Analyse genau bestimmt wurde.

#### A. Genommen:

	Ammoniak in Grammen.
1) 13 Pfd. Salmiak, enthaltend 31,6 Proc. Ammoniak . . .	2054
2) 7 Pfd. schwefelsaures Ammon, enthaltend 19,14 Procent Ammoniak . . . . .	670
3) Trübes Ammon und Waschwasser 24 Pfd. von 5,17 Proc.	620

## B. Erhalten:

Ammoniak in  
Grammen.

1) Im reinen Ammon (25300 Grm. von 11,1 Proc.) . . .	2808
2) Im letzten trüben Destillate (2717 Grm. von 5,96 Proc.)	162
3) Im Waschwasser (10835 Grm. von 1,56 Proc.) . . .	169
4) Im Rückstand im Entwicklungsgefässe (34 Pfund von 0,25 Proc.) . . . . .	43
Verlust durch Verflüchtigung beim Mischen und bei der Absorption . . . . .	162
	<hr/> 3344

Der Verlust beträgt 5 Proc. des ganzen vorhanden gewesenen Ammoniaks.

Wie man ersieht, ist die Ammoniakmenge nicht mehr gross, welche von dem Zeitpunkte an übergeht, wann das Destillat anfängt trüb zu werden. Da man nun gegen Ende das Feuer sehr verstärken muss, um die letzten Antheile Ammoniak möglichst auszutreiben, so ist der Aufwand an Brennmaterial grösser als der Werth des noch zu erhaltenden Productes. Ich lasse daher, sobald die weissen Nebel auftreten, das Feuer nicht mehr oder doch nur noch kurze Zeit unterhalten.

## Ueber die höchste Schwefelungsstufe des Arsens.

Von

A. Fuchs.

Wackenroder, Ludwig<sup>1)</sup> und H. Rose<sup>2)</sup> haben bewiesen, dass der Niederschlag, welchen Schwefelwasserstoff in einer Auflösung von Arsensäure hervorbringt, nicht — wie man früher annahm — Fünffach-Schwefelarsen, sondern ein Gemenge von Dreifach-Schwefelarsen mit Schwefel ( $\text{AsS}_3 + 2\text{S}$ ) ist. H. Rose wurde hierdurch zu der Vermuthung veranlasst, dass die Verbindung  $\text{AsS}_5$  überhaupt im freien Zustande nicht existire, sondern sich — aus ihren Sulfosalzen abgeschieden — in Dreifach-Schwefelarsen und Schwefel zerlege. Da über letzteren Gegenstand Versuche nicht vorliegen, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath Fresenius eine nähere Prüfung des Gegenstandes, wobei ich der Vergleichung halber auch das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Arsensäure einer nochmaligen genauen Untersuchung unterwarf.

<sup>1)</sup> Archiv der Pharm. 2te Reihe 97. 32.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. 107. 186.