

Eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Ammoniaks.

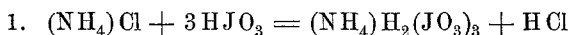
Von

E. Riegler.

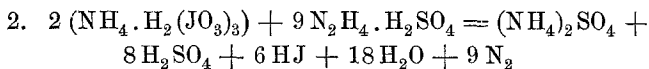
I. Gasometrische Methode.

Das Princip dieser Methode beruht auf der Eigenschaft des Ammoniaks oder der Salze desselben, mit Jodsäure im Ueberschuss versetzt Ammoniumtrijodat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$ zu bilden, welcher Körper in verdünntem Alkohol unlöslich ist.

Folgende Gleichung stellt die Bildung dieser Verbindung dar:



Wird nun das Ammoniumtrijodat mit einer Lösung von Hydrazinsulfat zusammengebracht, so wird letzterer Körper oxydirt und Stickstoff als Gas in Freiheit gesetzt, nach folgender Gleichung:



Man kann demnach aus dem Volumen des in einer Gasmessröhre aufgesammelten Stickstoffes das Gewicht des demselben entsprechenden Ammoniaks berechnen. Aus Gleichung (2) folgt, dass 9 Moleküle Stickstoff (= 252,72) zwei Molekülen Ammoniak entsprechen (= 34,14) oder, wie eine einfache Rechnung ergibt, entspricht: 1 cc Stickstoff, gemessen bei 0° und 760 mm Druck, 0,17 mg NH_3 und 1 mg Stickstoff 0,1351 mg NH_3 .

Der Apparat¹⁾, welchen ich benutze, hat folgende Theile:

¹⁾ Der Apparat ist in dieser Zeitschrift **41**, 678 abgebildet und bei Paul Altmann in Berlin zu haben.

1. Ein Entwicklungsgefäss.

Es besteht dasselbe aus einem etwa 200 cc fassenden Glasgefäss, auf dessen Boden in der Mitte ein 20 cc fassendes Cylinderchen festgeschmolzen ist; das Entwicklungsgefäss kann mit einem Kautschukstopfen (oder einem eingeriebenen Glasstopfen) luftdicht verschlossen werden; durch diesen Stopfen geht eine mit einem Glashahne versehene Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit der Gasmessröhre in Verbindung steht.

2. Eine zum Auffangen und Messen des entwickelten Stickstoffs bestimmte Messröhre.

Dieselbe besteht aus einem 100 cc fassenden (in $\frac{1}{3}$ cc getheilten) Messrohr; dasselbe ist am unteren Ende durch einen Kautschukschlauch mit einer Niveaokugel, die an einem Stativ verstell- und fixirbar befestigt ist, verbunden.

Das obere Ende dieser Gasmessröhre wird ebenfalls durch einen Kautschukschlauch mit dem Entwicklungsgefäss in Verbindung gebracht.

In diese Niveaokugel bringt man ungefähr zur Hälfte ihres Volumens Wasser, das mit etwas Salzsäure angesäuert wird, um Pilzwucherungen zu verhindern.

3. Ein Kühlgefäss aus Glas, etwa 4 l Wasser fassend.

Das Verfahren ist folgendes:

Man bringt in ein Erlenmeyer-Kölbchen von 75 cc Inhalt 5 cc einer 20procentigen Jodsäurelösung¹⁾, fügt hinzu die das Ammoniumsalz oder auch freies Ammoniak enthaltende Lösung, deren Volumen aber nicht mehr als 10 cc betragen und die höchstens 0,014 g NH₃ enthalten darf²⁾, und schliesslich giesst man in diese Mischung 25 cc Alkohol von 95 %; das Kölbchen wird nun mit einem Stopfen verschlossen, mehrmals geschwenkt und 1 Stunde ruhig hingestellt.

Nach Ablauf dieser Zeit wird der krystallinische, aus Ammoniumtrijodat bestehende Niederschlag auf einem kleinen Filterchen (9 cm Durchmesser) gesammelt. Die letzten, an der Wand des Kölbchens

1) 20 g Acidum jodicum puriss. pro analysi werden in 100 cc Wasser aufgelöst und die Lösung filtrirt (eventuell mehrmals durch dasselbe Filter), bis sie wasserklar ist).

2) Mehr als 0,014 g NH₃ darf zu einer Bestimmung nicht gelangen, weil sonst das entwickelte Volumen Stickstoff in dem Gasmessrohr keinen Platz finden würde.

noch haftenden Reste dieses Niederschlags werden ebenfalls mittelst Alkohols von 95 $\frac{0}{0}$ aus dem Kölbchen auf das Filterchen gebracht und daselbst mit Alkohol von 95 $\frac{0}{0}$ gründlich gewaschen, um den Ueberschuss an Jodsäure zu entfernen. (Zu diesem Zwecke genügen etwa 50 cc Alkohol).

Das Filterchen wird nun aus dem Trichter herausgenommen, etwas zusammengelegt, zwischen einigen Lagen Filtrirpapier leise zusammengedrückt (um die Hauptmenge des Alkohols zu entfernen) und in das innere Gefässchen des Entwicklungsgefässes eingeführt; in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes giesst man vorsichtig (vom Rande aus) 50 cc einer 2 procentigen Hydrazinsulfatlösung¹⁾. Das Entwicklungsgefäss wird mit dem Stopfen luftdicht verschlossen und in das Kühlgefäss so tief eingesenkt, dass der Stopfen gerade noch mit Wasser bedeckt wird.

Der Glashahn wird entfernt und die Niveaokugel so eingestellt, dass der Wasserspiegel in ihr und in der Gasmessröhre sich in gleicher Ebene mit dem Theilstrich 0 befindet.

Nach etwa 5 Minuten wird der Glashahn fest eingesetzt und zwar so, dass das Entwicklungsgefäss mit der Gasmessröhre communicirt.

Man hebt nun das Entwicklungsgefäss aus dem Kühlgefässe heraus, schüttelt es kräftig $\frac{1}{2}$ Minute, wartet einige Minuten ab, schüttelt wieder $\frac{1}{2}$ Minute und wiederholt diese Procedur, bis der Inhalt des Entwicklungsgefässes (anfangs durch ausgeschiedenes Jod gelb gefärbt) farblos wird. In dem Maasse, in welchem Stickstoff frei wird, sinkt natürlich der Wasserspiegel in der Gasmessröhre; durch Senken der Niveaokugel wird der Wasserspiegel von Zeit zu Zeit, während das Gas sich entwickelt, gleich hoch gestellt.

Nachdem der Inhalt des Entwicklungsgefässes fast farblos geworden, stellt man dasselbe wieder in das Kühlgefäss; nach Ablauf von etwa 10 Minuten wird der Wasserspiegel in gleiche Höhe gestellt und gleichzeitig das Volumen, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen.

Das abgelesene Volumen Stickstoff wird nun auf das Normalvolumen reducirt, wozu man sich der Tabelle No. I bedient.

¹⁾ Diese wird dargestellt, indem man 10 g Hydrazinsulfat in einem Becherglas mit 200 cc Wasser bis zur Auflösung kocht und mit Wasser bis auf 500 cc auffüllt.

Tabelle No. I

zur Reduction des abgelesenen Gasvolumens auf 0° auf 760 mm Druck.

	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°
	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0,
730	8925	8883	8840	8796	8752	8709	8664	8619	8574	8528
731	8938	8895	8852	8809	8765	8721	8676	8631	8586	8540
732	8950	8907	8864	8821	8777	8733	8688	8643	8598	8552
733	8963	8920	8877	8833	8789	8745	8700	8655	8610	8564
734	8975	8932	8889	8846	8801	8757	8713	8666	8622	8576
735	8988	8944	8901	8858	8814	8770	8725	8680	8634	8588
736	9000	8957	8914	8870	8826	8782	8737	8692	8646	8600
737	9012	8970	8926	8882	8838	8794	8749	8704	8658	8612
738	9025	8982	8938	8895	8850	8806	8761	8716	8670	8624
739	9037	8994	8951	8907	8863	8818	8773	8728	8682	8636
740	9050	9007	8963	8919	8875	8831	8786	8740	8694	8648
741	9062	9019	8976	8932	8887	8843	8798	8753	8707	8660
742	9075	9032	8988	8944	8899	8855	8810	8765	8719	8672
743	9087	9044	9000	8956	8912	8867	8822	8777	8731	8684
744	9100	9056	9013	8969	8924	8880	8834	8789	8743	8696
745	9112	9069	9025	8981	8936	8892	8847	8801	8755	8708
746	9125	9081	9037	8993	8948	8904	8859	8813	8767	8721
747	9137	9093	9050	9005	8961	8916	8871	8825	8779	8733
748	9149	9106	9062	9018	8973	8928	8883	8839	8791	8745
749	9162	9118	9074	9030	8985	8941	8895	8850	8803	8757
750	9174	9131	9087	9042	8998	8953	8907	8862	8815	8769
751	9187	9143	9099	9055	9010	8965	8920	8874	8828	8781
752	9199	9155	9111	9067	9022	8977	8932	8886	8840	8793
753	9212	9168	9124	9079	9034	8990	8944	8898	8852	8805
754	9224	9180	9136	9092	9047	9002	8956	8910	8864	8817
755	9237	9193	9148	9104	9059	9014	8968	8922	8876	8829
756	9249	9205	9161	9116	9071	9026	8980	8935	8888	8841
757	9261	9217	9173	9128	9083	9038	8993	8947	8900	8853
758	9274	9230	9185	9141	9096	9051	9005	8959	8912	8865
759	9286	9242	9198	9153	9108	9063	9017	8971	8924	8877
760	9299	9255	9210	9165	9120	9075	9029	8983	8936	8889
761	9311	9267	9223	9178	9132	9087	9041	8995	8948	8901
762	9324	9279	9235	9190	9145	9100	9054	9007	8961	8913
763	9336	9292	9247	9202	9157	9112	9066	9019	8973	8925
764	9349	9304	9260	9215	9169	9124	9078	9032	8985	8937
765	9361	9317	9272	9227	9181	9136	9090	9044	8997	8949
766	9373	9329	9284	9239	9194	9148	9102	9056	9009	8962
767	9386	9341	9297	9252	9206	9161	9114	9068	9021	8974
768	9398	9354	9309	9264	9218	9173	9127	9080	9033	8986
769	9410	9366	9322	9276	9230	9185	9139	9092	9045	8998
770	9423	9379	9334	9289	9243	9197	9151	9104	9057	9010

Zu diesem Zwecke hat man nur das direct abgelesene Volumen Stickstoff mit dem der Versuchstemperatur und dem Barometerstande entsprechenden Factor zu multipliciren, da bei der Berechnung der in der Tabelle angeführten Factoren die Reduction des Barometerstandes auf 0° wie auch die Tension des Wasserdampfes berücksichtigt wurde.

Vor dem Entnehmen der Factoren aus der Tabelle I werden sowohl Barometerstand wie auch Temperatur abgerundet, das heisst Werthe unter $\frac{1}{2}$ Einheit werden vernachlässigt, solche über $\frac{1}{2}$ Einheit für eine ganze Einheit genommen.

Wird nun das so erhaltene Normalvolumen mit dem Factor 0,17 multiplicirt, so erhält man den Werth des Ammoniaks in Milligrammen.

Zum Beispiel: Das abgelesene Volumen Stickstoff bei 15° C. und 755 *mm* Druck war gleich 92 *cc*.

Aus der Tabelle I entnimmt man für diese Verhältnisse den Factor 0,9237, welcher mit 92 multiplicirt = 84,98 *cc* ist; wird nun dieses Normalvolumen mit 0,17 multiplicirt, so erhält man $84,98 \times 0,17 = 14,44$ *mg* Ammoniak.

Anstatt das direct abgelesene Volumen Stickstoff auf das Normalvolumen zu reduciren, kann man es mittelst der Tabelle No. II in das entsprechende Gewicht verwandeln. Zu diesem Zwecke multiplicirt man das abgelesene Volumen Stickstoff mit dem aus der Tabelle II zu entnehmenden Factor¹⁾; das Product ergibt das Stickstoffgewicht in Milligrammen. Dieses Gewicht, mit dem Factor 0,1351 multiplicirt, ergibt das Gewicht Ammoniak, ausgedrückt in Milligrammen. Zum Beispiel: Das abgelesene Volumen Stickstoff bei 15° und 755 *mm* Druck war gleich 92 *cc*; aus der Tabelle II entnimmt man den Factor 1,158; $92 \times 1,158 = 106,53$ *mg* Stickstoff und demzufolge $106,53 \times 0,1351 = 14,4$ *mg* Ammoniak. Ich habe in Tabelle III (S. 684) die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen zusammengestellt.

Als Untersuchungsmaterial diente eine Lösung, welche in 100 *cc* genau 1 *g* Chlorammonium enthielt. (Das Chlorammonium purissimum vorher getrocknet.) Zu jeder Probe wurde so viel Wasser gebracht, als erforderlich war, um das Volumen der Chlorammoniumlösung 10 *cc* betragen zu machen.

1) Vor der Entnahme der Factoren aus der Tabelle II muss der abgelesene Barometerstand auf 0° reducirt werden. Zu diesem Zwecke zieht man von dem direct abgelesenen Barometerstand bei einer Temperatur von 10 — 12° 1 *mm*, bei 13 — 19° 2 *mm* und bei 20 — 25° 3 *mm* ab.

Gewicht eines Cubikcentimeters								
Baro- meter- stand	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C.	15° C.	16° C.	17° C.
700	1,100	1,095	1,090	1,085	1,080	1,075	1,070	1,065
702	1,103	1,098	1,093	1,088	1,084	1,079	1,074	1,068
704	1,106	1,101	1,097	1,092	1,087	1,082	1,077	1,072
706	1,110	1,105	1,100	1,095	1,090	1,085	1,080	1,075
708	1,113	1,108	1,103	1,098	1,093	1,088	1,083	1,078
710	1,116	1,111	1,106	1,101	1,096	1,091	1,086	1,081
712	1,119	1,114	1,109	1,104	1,099	1,094	1,089	1,084
714	1,122	1,117	1,112	1,107	1,102	1,097	1,092	1,087
716	1,125	1,121	1,116	1,110	1,106	1,101	1,095	1,090
718	1,129	1,124	1,119	1,114	1,109	1,104	1,099	1,093
720	1,132	1,127	1,122	1,117	1,112	1,107	1,102	1,096
722	1,135	1,130	1,125	1,120	1,115	1,110	1,105	1,100
724	1,138	1,133	1,128	1,123	1,118	1,113	1,108	1,103
726	1,141	1,136	1,131	1,126	1,121	1,116	1,111	1,106
728	1,145	1,140	1,135	1,129	1,124	1,119	1,114	1,109
730	1,148	1,143	1,138	1,133	1,128	1,122	1,117	1,112
732	1,151	1,146	1,141	1,136	1,131	1,125	1,120	1,115
734	1,154	1,149	1,144	1,139	1,134	1,129	1,123	1,118
736	1,157	1,152	1,147	1,142	1,137	1,132	1,127	1,121
738	1,161	1,155	1,150	1,145	1,140	1,135	1,130	1,124
740	1,164	1,159	1,154	1,148	1,143	1,138	1,133	1,128
742	1,167	1,162	1,157	1,152	1,146	1,141	1,136	1,131
744	1,170	1,165	1,160	1,155	1,149	1,144	1,139	1,134
746	1,173	1,168	1,163	1,158	1,153	1,147	1,142	1,137
748	1,176	1,171	1,166	1,161	1,156	1,151	1,145	1,140
750	1,180	1,175	1,169	1,164	1,159	1,154	1,148	1,143
752	1,183	1,178	1,173	1,167	1,162	1,157	1,152	1,146
754	1,186	1,181	1,176	1,170	1,165	1,160	1,155	1,149
756	1,189	1,184	1,179	1,174	1,168	1,163	1,158	1,152
758	1,192	1,187	1,182	1,177	1,171	1,166	1,161	1,156
760	1,196	1,190	1,185	1,180	1,175	1,169	1,164	1,159
762	1,199	1,194	1,188	1,183	1,178	1,172	1,167	1,162
764	1,202	1,197	1,191	1,186	1,181	1,176	1,170	1,165
766	1,205	1,200	1,195	1,189	1,184	1,179	1,173	1,168
768	1,208	1,203	1,198	1,193	1,187	1,182	1,176	1,171
770	1,212	1,206	1,201	1,196	1,190	1,185	1,180	1,174

No. II.

Stickstoff in Milligrammen.

180 C.	190 C.	200 C.	210 C.	220 C.	230 C.	240 C.	250 C.	Barometerstand
1,060	1,055	1,050	1,044	1,039	1,034	1,029	1,023	700
1,063	1,058	1,053	1,047	1,042	1,037	1,032	1,026	702
1,066	1,061	1,056	1,051	1,045	1,040	1,035	1,029	704
1,070	1,064	1,059	1,054	1,049	1,043	1,038	1,032	706
1,073	1,067	1,062	1,057	1,052	1,046	1,041	1,035	708
1,076	1,070	1,065	1,060	1,055	1,049	1,044	1,038	710
1,079	1,074	1,068	1,063	1,058	1,052	1,047	1,041	712
1,081	1,077	1,072	1,066	1,061	1,055	1,050	1,044	714
1,085	1,080	1,075	1,069	1,064	1,058	1,053	1,047	716
1,088	1,083	1,078	1,072	1,067	1,061	1,056	1,050	718
1,091	1,086	1,081	1,075	1,070	1,064	1,059	1,053	720
1,094	1,089	1,084	1,078	1,073	1,067	1,062	1,056	722
1,097	1,092	1,087	1,081	1,076	1,070	1,065	1,059	724
1,101	1,095	1,090	1,085	1,079	1,073	1,068	1,062	726
1,104	1,098	1,093	1,088	1,082	1,076	1,071	1,065	728
1,107	1,101	1,096	1,091	1,085	1,080	1,074	1,068	730
1,110	1,104	1,099	1,094	1,088	1,083	1,077	1,071	732
1,113	1,108	1,102	1,097	1,091	1,086	1,080	1,074	734
1,116	1,111	1,105	1,100	1,094	1,089	1,083	1,077	736
1,119	1,114	1,108	1,103	1,097	1,092	1,086	1,080	738
1,122	1,117	1,111	1,106	1,100	1,095	1,089	1,083	740
1,125	1,120	1,115	1,109	1,103	1,098	1,092	1,087	742
1,128	1,123	1,118	1,112	1,107	1,101	1,095	1,090	744
1,132	1,126	1,121	1,115	1,110	1,104	1,098	1,093	746
1,135	1,129	1,124	1,118	1,113	1,107	1,101	1,096	748
1,138	1,132	1,127	1,121	1,116	1,110	1,104	1,099	750
1,141	1,135	1,130	1,124	1,119	1,113	1,107	1,102	752
1,144	1,138	1,133	1,127	1,122	1,116	1,110	1,105	754
1,147	1,141	1,136	1,130	1,125	1,119	1,113	1,108	756
1,150	1,145	1,139	1,133	1,128	1,122	1,117	1,111	758
1,153	1,148	1,142	1,136	1,131	1,125	1,120	1,114	760
1,156	1,151	1,145	1,139	1,134	1,128	1,123	1,117	762
1,159	1,154	1,148	1,142	1,137	1,131	1,126	1,120	764
1,162	1,157	1,151	1,145	1,140	1,134	1,129	1,123	766
1,165	1,160	1,154	1,148	1,143	1,137	1,132	1,126	768
1,169	1,163	1,158	1,152	1,146	1,140	1,135	1,129	770

Aus Tabelle III ist zu ersehen, dass die Differenz zwischen der angewandten und der nach obiger Methode gefundenen Menge Ammoniak höchstens 0,04 mg beträgt.

Tabelle III.

Chlorammonium- Lösung	Entsprechende Menge NH_3	Entwickeltes Volumen Stickstoff	Temperatur	Barometerstand	Volumen, reducirt auf 0° und 760 mm	Volumen bei 0° und $760 \times 0,17$	Differenz
cc	mg	cc	cc				mg
0,5	1,60	10,0	13	760	9,4	1,59	— 0,01
1,0	3,19	20,3	16	755	18,66	3,17	— 0,02
2,0	6,38	42,0	23	758	37,43	6,36	— 0,02
3,0	9,57	63,6	24	759	56,46	9,59	+ 0,02
3,5	11,16	74,4	23	753	65,85	11,19	+ 0,03
4,0	12,76	85,5	23	750	75,37	12,80	+ 0,04
4,5	14,35	92,6	21	765	84,2	14,32	— 0,03
4,5	14,35	91,8	15	752	84,44	14,35	0

II. Gravimetrische Methode.

Das Princip dieser Methode beruht ebenfalls auf der Eigenschaft des Ammoniaks, mit Jodsäure im Ueberschuss versetzt Ammoniumtrijodat zu bilden, welcher Körper in verdünntem Alkohol unlöslich ist. Aus mehreren übereinstimmenden Versuchen folgt, dass derselbe 96,81 % Jodsäure enthält; demnach ist seine Molecularformel $\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2(\text{JO}_3)_3$ und sein Moleculargewicht 544,68. Ein Gramm Ammoniumtrijodat entspricht demnach 0,0314 g Ammoniak.

Um diese Methode zu prüfen, bringt man in ein 75 cc fassendes Erlenmeyer-Kölbchen eine Menge Jodsäure (Acidum jodicum, pur. pro analysi), welche etwas grösser ist als die zehnfache Menge der zu einer Bestimmung angewandten Menge Chlorammonium¹⁾ und 15 cc Wasser; man erwärmt (wenn nothwendig), bis die Jodsäure gelöst ist, und fügt hinzu das genau abgewogene (vörher getrocknete) Chlorammoniumsalz und schliesslich 30 cc Alkohol von 95—96 %.

Man verschliesst das Kölbchen mit einem passenden Stopfen, schwenkt mehrmals um und stellt es für etwa 2 Stunden ruhig hin. Nach Ablauf

1) Oder etwas mehr als die 30fache Menge Ammoniak, welche zur Bestimmung gelangt.

dieser Zeit wird der krystallinische Niederschlag auf einem kleinen Filterchen (9 *cm* Durchmesser), welches aber vorher getrocknet und gewogen wurde, gesammelt.

Der im Kölbchen noch zurückgebliebene Rest wird mittelst Alkohols von 95 $\frac{0}{100}$ ebenfalls auf das Filterchen gebracht und hier mit Alkohol von 95 $\frac{0}{100}$ gewaschen bis zum Verschwinden der sauren Reaction, um die überschüssige Jodsäure zu entfernen. (Dazu sind etwa 50 *cc* Alkohol erforderlich.) Das Filterchen wird nun zwischen mehreren Lagen Filtrirpapier gepresst, um die grösste Menge Alkohol zu entfernen, und im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz getrocknet.

Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$; wird diese mit dem Factor 0,0314 multiplicirt, so erhält man die Menge NH_3 in Grammen.

In folgender Tabelle habe ich die Versuche zusammengestellt, und, wie daraus zu ersehen ist, sind die Resultate sehr gute.

Angewandt Chlor- ammonium	Entsprechende Menge Ammoniak	Gefundene Menge $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{JO}_3)_3$	Daraus berech- nete Menge Ammoniak	Differenz zwischen der angewandten und gefundenen Menge NH_3
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
0,0300	0,00957	0,2940	0,00923	0,00034
0,0450	0,01435	0,4475	0,01405	0,00035
0,0500	0,01594	0,4922	0,01546	0,00048
0,1227	0,03912	1,2467	0,0391	0,00002
0,2775	0,0884	2,8049	0,0881	0,0003
0,0111	0,0035	0,0969	0,0031	— 0,0004
0,2969	0,0946	3,0090	0,0945	— 0,0001
0,2995	0,0955	3,0600	0,0960	+ 0,0005

Genau so verfährt man, um in Wasser gelöstes freies oder als Ammoniumsalz gebundenes Ammoniak zu bestimmen. In ein Erlenmeyer-Kölbchen von 75 *cc* gibt man eine Menge Jodsäure, welche etwas mehr als die 30fache Menge der zur Bestimmung gelangenden Ammoniakmenge beträgt, fügt hinzu 5 *cc* Wasser, erwärmt, wenn nothwendig, bis Lösung erfolgt, giesst in diese Lösung das in 10 *cc* Wasser gelöste Ammoniak oder Ammoniumsalz und schliesslich 30 *cc* Alkohol

von 95 $\frac{0}{10}$; das weitere Verfahren ist genau dasselbe, wie oben beschrieben wurde.

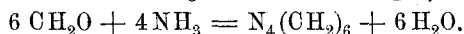
Diese Methode kann jedoch nur unter der Bedingung zur Anwendung gelangen, dass das betreffende Ammoniumsalz, respective die Lösung, in der das Ammoniak bestimmt werden soll, keine anderen Salze enthält, da sonst unter obigen Verhältnissen die betreffenden jodsauren Salze ebenfalls ausfallen würden; diese Bedingung ist aber leicht zu erfüllen, indem man ja nur das betreffende Ammoniumsalz mit Kalilauge zu destilliren hat und mit dem Destillate wie oben beschrieben verfährt.

Beiträge zur Maassanalyse; mit besonderer Berücksichtigung der Methode der Formaldehydbestimmung des deutschen Arzneibuches.

Von

Professor Dr. C. Kippenberger.

Die Methode der Formaldehydbestimmung des deutschen Arzneibuches beruht auf der Ueberführbarkeit des Formaldehyds in Hexamethylentetramin durch wässrige Ammoniaklösung:¹⁾



Sie soll ducchgeführt werden, indem 5 cc Formaldehyd. solut. mit einem Gemisch von 20 cc Wasser und 10 cc Ammoniakflüssigkeit (Arzneibuchpräparat) eine Stunde lang im verschlossenen Gefässe der gegenseitigen Einwirkung überlassen, hierauf mit 20 cc $\frac{n}{1}$ -HCl vermischt werden, und der Ueberschuss an Säure durch $\frac{n}{1}$ -KOH unter Benutzung von Rosolsäure als Indicator festgestellt wird. Unter der Annahme, dass Hexamethylentetramin gegenüber Rosolsäure neutral reagire, ergibt sich die Berechnung für HCOH von selbst.

Zweck vorliegender Untersuchungen ist, die Einzelphasen dieser Methode einer Nachprüfung zu unterziehen, um damit den Werth der Methode genau kennen zu lernen.

I.

Verhalten der wässrigen Ammoniaklösung gegenüber Indicatoren.

Es ist bekannt, dass sich zur Titration wässrigen Ammoniaks Methylorange, Rosolsäure, Azolitmin und Congoroth als Indicatoren

¹⁾ Legler, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **16**, 1333; Löw, Journ. f. prakt. Chemie (2) **33**, 326.