

Nun sind hier die Zahlen für $O = 1$ berechnet; für $O = 16$ wird demnach die Constante im Mittel $16 \times 1130^\circ = 18080^\circ$, eben dieselbe Grösse, die wir hier oft besprochen haben. Die Mehrzahl meiner Zeitgenossen, die sich mit thermochemischen Problemen beschäftigt haben, scheinen mit meinen in den Jahren 1853–54 in Pogg. Ann. 88, 90, 91 und 92 publicirten Arbeiten unbekannt zu sein, und es erklärt sich dadurch, theils dass mehrere dort von mir entwickelte Sätze in den späteren Arbeiten von H. Sainte Claire Deville, Berthelot und Anderen als neue Sätze aufgestellt worden sind; theils, dass das Phänomen der Multiplen in den Wärmeerscheinungen der chemischen Prozesse bis jetzt ohne Beachtung geblieben ist. Hoffentlich wird dieses sich in der Zukunft ändern.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Febr. 1872.

Ueber hygienisch-chemische Untersuchungsmethoden;

von

Prof. Dr. H. Fleck.

III.

Quantitative Bestimmung des Ammoniaks in Brunnen- und Flusswässern.

Aus E. Schürmann's „Beitrag zur Bestimmung des Ammoniaks“ (dies. Journ. [2] 4, 364) ging hervor, dass das Nessler'sche Reagens mit Hülfe der bis jetzt empfohlenen Methoden für eine quantitative Bestimmung des Ammoniaks in den Brunnen- und Flusswässern nicht zulässig sei, und wurde dadurch in gewissem Grade das von Bolley (dies. Journ. 103, 494) abgegebene Urtheil über die von Chapman (Zeitschr. Chem. 1867. S. 670) empfohlene colorimetrische Prüfungsmethode bei der Ammoniakbestimmung mittelst des genannten Reagens unterstützt und bestätigt.

Meine Bemühungen, zu diesem Zwecke ein anderweites Prüfungsverfahren zu finden, führten mich aber immer

wieder auf die Anwendung des Nessler'schen Reagens zurück, welches mit seiner Anwendung einige Eigenschaften und Erscheinungen verbindet, die es schliesslich für die quantitative Ammoniakbestimmung auf maassanalytischem Wege vollständig geeignet erscheinen liessen.

Aus der nun zum Abschluss gebrachten Bearbeitung dieses Verfahrens ergaben sich folgende für das Letztere von Wichtigkeit gewordene Thatsachen:

1) Eine bestimmte Concentration und Alkalinität vorausgesetzt, ist das Nessler'sche Reagens das genaueste Bestimmungs- und Erkennungsmittel für gelöste Ammoniakverbindungen.

2) Die aus der Wirkung des Reagens auf die Letzteren entstehende Verbindung hat eine constante, chemisch messbare Zusammensetzung.

3) Letztere Verbindung scheidet sich bei Anwesenheit gelöster Kalk- oder Magnesiaverbindungen, oder feinvertheilter Mineralstoffe schnell und vollständig ab, löst sich mit grosser Leichtigkeit in einer Auflösung von unterschwelligsaurem Natron und gestattet die Bestimmung des Quecksilbers in dieser Lösung, und damit indirect die Ammoniakbestimmung, auf maassanalytischem Wege.

ad 1. Die Empfindlichkeit des Nessler'schen Reagens nimmt mit seiner Alkalinität zu. Da sich aber in Bezug auf letztere aus experimentellen und öconomischen Gründen Grenzbestimmungen nothwendig machen, so ist nach den hierüber angestellten Versuchen folgende Mischung mit Vortheil bei den folgenden Untersuchungen angewendet worden: Man bedient sich, wie Chapman bereits vorgeschrieben, einer gesättigten Auflösung von 50 Grm. Jodkalium in wenig heissem Wasser und vermischt dieselbe mit Quecksilberchloridlösung, bis der entstehende rothe Niederschlag von Quecksilberjodid nicht mehr verschwindet, giesst dazu 160 Grm. Natronhydrat in concentrirter Lösung und bringt das Ganze mit destillirtem Wasser auf 1 Liter; erhält also eine 16procent. Aetznatronlösung, welcher man, zur schnelleren Abscheidung des mit dem Ammoniak der Lösungen und des zugefügten destillirten

Wassers erzeugten Niederschlages, 1 bis 2 Cc. einer concentrirten Sublimatlösung zugefügt. Das so dargestellte Nessler'sche Reagens klärt sich nach kurzem Stehen und enthält in 100 Cc. nahezu 1,5 Grm. Quecksilber als Jodverbindung gelöst.

ad 2. Nach Nessler's Untersuchungen (Chem. Centr. 1856. S. 529) entsteht bei Zusatz von freiem Kali und Ammoniak zu einer Jodkalium-Jodquecksilberlösung bei wenig Kali ein hellerer, bei mehr Kali ein dunklerer rothbrauner Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{NH}_4\text{J} + 2\text{HO})$.¹⁾

Aus den in Folgendem gegebenen analytischen Belegen ergibt sich, dass diese von Nessler angenommene Zusammensetzung, so viel dieselbe zunächst das atomistische Verhältniss des Quecksilbers zum Stickstoff betrifft, vollständig richtig und hierin gleichzeitig das Princip angedeutet ist, nach welchem man auch Spuren von Ammoniak mit Hülfe des Nessler'schen Reagens maassanalytisch nachweisen kann. Denn indem sich bei der Einwirkung der alkalischen Jodquecksilberlösung auf ammoniakhaltige Flüssigkeiten ein Jodammonium erzeugt, in welchem 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Quecksilber vertreten sind, wird man gleichzeitig, unter Anwendung eines geeigneten Reagens, 14 Grm. Stickstoff oder 17 Grm. Ammoniak durch 400 Grm. Quecksilber bestimmen können.

Bei der Anwendung maassanalytischer Methoden ist aber ein derartiger günstiger Umstand, bei welchem geringe Mengen des zu bestimmenden Stoffes durch grössere Quantitäten äquivalenter Körper ausgedrückt werden, besonders beachtenswerth und die folgenden Untersuchungsergebnisse beweisen, auf welchen Grad von Genauigkeit und Sicherheit die Ammoniakbestimmung unter den genannten Verhältnissen gebracht werden kann.

ad 3. Die gelbe Färbung ammoniakhaltiger Wasser unter dem Einfluss des Nessler'schen Reagens erscheint bei längerem ruhigen Stehen der Flüssigkeiten als ein

¹⁾ Alte Atomgewichte: O = 8, Hg = 100, etc.

(Die Red.)

höchst fein vertheilter Niederschlag, der sich um so schneller abscheidet, je härter ein Wasser ist, d. h. je mehr Kalk- oder Magnesiaverbindungen darin gelöst vorhanden sind. Letzterer Umstand ist das wesentlichste Hinderniss für die von Chapman empfohlene colorimetrische Ammoniakbestimmung, wie Bolley bereits nachgewiesen, gestaltet sich aber für die maassanalytische Methode zu einem grossen Vortheil, weil es hierdurch möglich wird, die sich abscheidende Quecksilberverbindung schnell und leicht zu isoliren und zur Titrirung verwertbar zu machen. Zu dem Zwecke und aus diesem Grunde wird bei letzterem Verfahren zu den zu prüfenden Wässern 0,5—1,0 Cc. Bittersalzlösung (1:10) zugefügt, ehe der Zusatz des Nessler'schen Reagens erfolgt.

Die Abscheidung der hierdurch mit Magnesiahydrat mechanisch gemischten Jodquecksilberverbindung erfolgt dann sehr schnell, so dass man nach einigen Stunden die obere farblose Flüssigkeit abheben oder abgiessen und den kermesrothen Niederschlag auf einem Filter sammeln und mit Wasser auswaschen kann. Die Quecksilberverbindung löst sich dann, mit einer Auflösung von unterschwelligsaurem Natron (1:8) auf dem Filter übergossen, sofort vollständig auf, fliesst, mit Hinterlassung des Magnesiahydrates, klar durch, wird durch Auswaschen mit Wasser aus dem Filter vollständig entfernt und liefert nun eine Flüssigkeit, in welcher alles dem untersuchten Wasser angehörende Ammoniak in Form der Verbindung NH_4J gelöst ist. Aus dieser Lösung scheidet eine titrirte Schwefelnatriumlösung das Quecksilber schnell und vollständig ab, so dass die verbrauchte Quantität der Letzteren direkt den Gehalt an Quecksilber oder Ammoniak repräsentirt.

Es würde aber die Anwendung von Kalium- oder Natriumsulphydrat in der Methode, wie es die Zinkbestimmung darthut, manche Schwierigkeiten bieten, die zumal in der leichten Veränderlichkeit des Reagens selbst zu suchen sind und Veranlassung dazu wurden, für den vorliegenden Fall eine Schwefelalkalilösung herzustellen,

welche frei von Schwefelwasserstoffgas war und dadurch zu der Hoffnung auf grössere Haltbarkeit berechnigte. Von der Ansicht ausgehend, dass Polysulfurete der Alkalien, bei Anwesenheit freien Alkalis in Metalllösungen eingeführt, die Wirksamkeit von Monosulfureten erlangen, stellte ich eine Schwefelleberlösung dar, die sich sehr haltbar und für vorliegenden Zweck höchst brauchbar erwiesen hat.

In einen bedeckten Porzellantiegel wurde eine Mischung von 10 Grm. kohlensaurem Natron-Kali und 4 Grm. Schwefel bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, 10 Grm. Natronhydrat zugesetzt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter gebracht. Die geklärte Lösung ist hochgelb gefärbt, schlägt das Quecksilber aus seiner in unterschwefligsaurem Natron gelösten Jodamidverbindung vollständig nieder und liefert stets klare, wasserhelle Filtrate. Sie ist, in einer gut geschlossenen Glasflasche reservirt, von wochenlang sich gleich bleibendem Wirkungswerthe und daher für die Maassanalyse mit Vorthail zu gebrauchen.

Bei den nun zu schildernden Untersuchungen, wie bei der in Rede stehenden Ammoniakbestimmung überhaupt, gelangten folgende Reagentien zur Anwendung:

Nessler's Reagens,

Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 8),

Bittersalzlösung (1 : 10),

Titrirte Schwefelleberlösung,

Bleizuckerpapier.

Zur Titrirung der Schwefelleberlösung bedient man sich einer Sublimatlösung von bestimmter Concentration. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde eine solche verwendet, in welcher 100 Cc. 0,922 Grm. reines Quecksilberchlorid, entsprechend 0,6804 Grm. Quecksilber, gelöst enthielten.

10 Cc. dieser Lösung wurden mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und der entstehende weisse Niederschlag

in demselben Gefässe durch Zusatz einiger Tropfen unterschwefligsauren Natrons gelöst. Bei den in dieser Weise angestellten fünf Versuchen wurde zu der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit aus der Bürette so lange Schwefelleberlösung zugesetzt, bis die Lösung im Becherglase unter Abscheidung eines körnigen, schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber, der im Anfang der Reaction flockig erschien, sich zu klären begann und dann durch Ueberführung einzelner Tropfen auf schmale Streifen trockenen Bleizuckerpapiers einen schwachen braunen Ring entstehen liess.

Es wurden hierbei verbraucht:

12,15	Cc.	Schwefelleberlösung
12,10	"	"
12,05	"	"
12,10	"	"
12,10	"	"

Als Mittel dieser Versuche ergibt sich, dass 12,10 Cc. Schwefelleberlösung verbraucht wurden, um 0,06804 Grm. Quecksilber abzuscheiden. 100 Cc. dieses Reagens entsprechen sonach 0,5623 Grm. Quecksilber. — Uebergehend nun zur Untersuchung der Zusammensetzung des mit dem Nessler'schen Reagens erzielten, kermesrothen Niederschlages wurden zunächst gleiche Mengen einer Salmiaklösung von bekanntem Gehalt zu wechselnden Mengen destillirten Wassers, und sodann wechselnde Mengen Salmiaklösung zu gleichen Mengen destillirten Wassers gefügt. Da das Letztere jederzeit Ammoniak enthält, so konnte nach diesem Verfahren dasselbe im Experimente gefunden und dadurch die eintretende Fehlerquelle ausser Einfluss auf das stöchiometrische Resultat gesetzt werden:

I. Versuchsreihe.

20 Cc. Nessler'sches Reagens wurden eingegossen in eine Mischung von

a.	0,010	Grm.	Salmiak	+	0,5	Cc.	Bittersalzlösung	+	500	Cc.	Wasser
b.	0,010	"	"	+	0,5	"	"	+	1000	"	"
c.	0,010	"	"	+	0,5	"	"	+	1500	"	"
d.	0,010	"	"	+	0,5	"	"	+	2000	"	"

Die erzielten Gemische wurden nach mehrstündigem ruhigen Stehen, wobei sie sich vollständig klärten, abgossen, der Niederschlag abfiltrirt, mit destillirtem Wasser bis zum Aufhören der alkalischen Reaction ausgewaschen, mit Lösung von unterschwefligsaurem Natron übergossen und gelöst, in ein reines Becherglas filtrirt, das Filter gut ausgewaschen und das Filtrat mit Schwefelleberlösung titirt: Es wurde verbraucht

für a.	13,9	Cc.	der	Letzteren
b.	14,4	„	„	„
c.	14,9	„	„	„
d.	15,4	„	„	„

Um aus diesen Werthen die Menge des für die Ammoniakbestimmung im angewendeten Salmiak verbrauchten Reagensvolumens zu erfahren, hat man Folgendes zu berücksichtigen: Aus den Werthen b. c. und d. ergibt sich, dass durch die Vermehrung des destillirten Wassers um je 500 Cc. in b. c. und d. je 0,5 Cc. Schwefelleberlösung mehr als in a. gebraucht wurden, welche den durch den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers entstandenen Quecksilberniederschlag anzeigten.

Diese Menge auf die Versuche a. b. c. und d. übertragen liefert:

a.	13,9	— 0,5 = 13,4	Cc.	Schwefelleberlösung	auf	0,010	Grm.	Salmiak.
b.	14,4	— 1,0 = 13,4	„	„	„	0,010	„	„
c.	14,9	— 1,5 = 13,4	„	„	„	0,010	„	„
d.	15,4	— 2,0 = 13,4	„	„	„	0,010	„	„

In 0,010 Grm. Salmiak sind 0,003177 Grm. Ammoniak enthalten, angezeigt durch 13,4 Cubikcentimeter Schwefelleberlösung, welche nach dem obigen Versuche

$$= \frac{0,5623 \cdot 13,4}{100} = 0,075348 \text{ Grm. Quecksilber anzeigen.}$$

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich daher, dass in dem durch das Nessler'sche Reagens erzeugten Niederschlage

270 Fleck: Ueber hygienisch-chemische

75,348 Milligrm. Quecksilber äquivalent sind 3,177 Grm. Ammoniak
= 2,6168 Grm. Stickstoff.

$$\frac{2,6168}{14} = 0,18691 = 1 \text{ Atom Stickstoff.}$$

$$\frac{75,348}{100} = 0,75348 = 4,03 \text{ Atom Quecksilber.}$$

Letztere Quotienten geben den Beweis, dass die Nessler'sche Formel richtig ist und dass in der erzeugten Verbindung auf 1 Atom Stickstoff 4 Atome Quecksilber enthalten sind.

II. Versuchsreihe.

In derselben wurden angewendet:

- | | | | |
|----|---------------------|----------------------------|------------------------|
| a. | 0,0005 Grm. Salmiak | + 0,5 Cc. Bittersalzlösung | + 200 Cc. dest. Wasser |
| b. | 0,0010 " " | + 0,5 " " | + 200 " " |
| c. | 0,0015 " " | + 0,5 " " | + 200 " " |
| d. | 0,0020 " " | + 0,5 " " | + 200 " " |

Diese Gemische wurden in hohen Aräometergefässen mit je 4 Cc. Nessler'schem Reagens gemischt, einige Stunden der Ruhe überlassen, das Geklärte abgegossen, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und damit wie in der ersten Versuchsreihe verfahren.

Zur Titrirung wurden hier gebraucht:

a. 0,85 Cc. Schwefelleberlösung	} b-a = 0,65 Cc. c-b = 0,65 " d-c = 0,65 "
b. 1,50 " "	
c. 2,15 " "	
d. 2,80 " "	

0,0005 Grm. Salmiak entsprechen demnach 0,65 Cc. Schwefelleberlösung. a — 0,65 = 0,2 Cc. ist demnach der für den Ammoniakgehalt des destillirten Wassers gebrauchte Reagensüberschuss.

0,5 Mgrm. Salmiak = 0,15888 Mgrm. Ammoniak = 0,11966 Mgrm. Stickstoff wurde durch 0,65 Cc. Schwefelleberlösung = $\frac{0,5623 \cdot 0,65}{100} = 3,6549$ Mgrm. Quecksilber angezeigt:

$$\frac{0,11966}{14} = 0,008547 = 1 \text{ Atom Stickstoff.}$$

$$\frac{3,6549}{100} = 0,036549 = 4,1 \text{ Atom Quecksilber.}$$

Auch diese Versuchsreihe rechtfertigt die Annahme von 1 Atom Stickstoff auf 4 Atom Quecksilber in der Nessler'schen Quecksilberverbindung. Gleichzeitig ergibt sich hieraus, dass in 200 Cc. destillirtem Wasser, welche 0,2 Cc. Schwefelleberlösung beanspruchten, 0,047 Mgrm. Ammoniak, im Liter also 0,235 Mgrm. enthalten waren. Wollte man nun auch hochgegriffen die möglichen Beobachtungsfehler auf 0,1 Cc. der Schwefelleberlösung annehmen, was aber bei vorsichtiger Arbeit und bei Wiederholung der Versuche viel zu bedeutend, zumal das Bleizuckerpapier ein höchst empfindliches Reagens für die Controle der Erscheinungen ist, so würden doch mit absoluter Sicherheit immer noch 0,02 Mgrm. Ammoniak bestimmbar sein, wodurch der in der Einleitung gethane Ausspruch, dass das Nessler'sche Reagens, eine bestimmte Concentration vorausgesetzt, das untrügliche und empfindlichste Reagens für die Nachweisung und Bestimmung des Ammoniaks in Fluss- und Brunnenwässern sei, vollständig gerechtfertigt wird. —

Um nun nach den im Vorhergehenden geschilderten Angaben die Bestimmung auszuführen, hat man Folgendes zu berücksichtigen:

Man misst sich in ein Aräometergefäß mit abgeschliffenem Rande 200 Cc. des zu untersuchenden Wassers, fügt 0,5 Cc. Bittersalzlösung und 4 Cc. Nessler's Reagens hinzu, bedeckt das Gefäß mit einem guten Kork oder einer aufgeschliffenen Glasplatte, schüttelt tüchtig um und lässt bis zur vollendeten Klärung ruhig stehen. Bisweilen hängt der entstehende flockige Niederschlag an den inneren Glaswandungen an, löst sich aber dann durch schwaches Rütteln am Gefasse leicht ab und setzt sich schnell zu Boden. Der entstandene Niederschlag ist stets roth gefärbt; nur bei höchst geringem Ammoniakgehalte erscheint er durch das vorwaltende Magnesiahydrat verdünnt und gelb gefärbt. Ist dies der Fall, so ist es vortheilhaft, wenigstens $\frac{1}{2}$ Liter Wasser in Untersuchung zu nehmen, und dann mit der Menge des anzuwendenden Nessler'schen Reagens entsprechend zu steigen.

Das Abgiessen oder Abheben des über dem erzeugten Quecksilberniederschlag stehenden Wassers muss selbstverständlich mit grosser Vorsicht geschehen, um Verluste an Ersterem zu verhüten. Je länger man die Flüssigkeit in Ruhe lässt, desto fester setzt sich der Niederschlag zusammen, desto mehr Wasser kann man abgiessen, desto mehr Zeit erspart man bei dem Filtriren. Das Letztere muss in einer von Ammoniak und Schwefelwasserstoff möglichst freien Atmosphäre erfolgen, am Besten unter bedecktem Trichter. Das Auswaschen geht schnell von Statten und wird bis zum Aufhören der alkalischen Reaction des Filtrates mit kaltem destillirtem Wasser fortgesetzt. Ist dies beendet, so entfernt man die Waschwässer, stellt ein neues Becherglas unter den Trichter und übergiesst dessen noch nassen Inhalt bis an den Rand des Filters mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1:8). Der Niederschlag verschwindet auf dem Filter nach wenigen Minuten und fliesst gelöst in das Becherglas, während man das Filter noch mehrere Male mit destillirtem Wasser auswäscht. Das Filtrat kann 100 bis 150 Cc. betragen. Grössere Verdünnungen verlangsamen das Eintreten der Schwefelreaction auf dem Bleizuckerpapier. Es erfolgt nun die Titrirung des Filtrates mittelst Normal-Schwefelleberlösung. Der durch dieses Reagens zuerst entstehende Niederschlag ist flockig, die Flüssigkeit gelblich getrübt. In dem Maasse, als sich die Reaction ihrem Ende nähert, wird der Niederschlag schwarz und körnig, zumal bei recht fleissigem Umrühren mittelst eines Glasstabes; die Flüssigkeit, schnell sich klärend, wird durchsichtig und farblos. Tritt diese Erscheinung ein, so giebt man einen Tropfen der fast geklärten Flüssigkeit auf einen schmalen Bleizuckerpapierstreifen (durch Eintauchen von Filtrirpapier in Bleizuckerlösung (1:10) und Trocknen hergestellt und in Glassgefässen gut verschlossen aufbewahrt); es entsteht, wenn der geringste Ueberschuss des Schwefelreagens vorhanden ist, nach wenigen Secunden ein bräunlicher Ring an der Stelle, wo der Tropfen auffiel, während im Innern dieses Ringes die schwarzen Körnchen

von Schwefelquecksilber liegen. Die Anwendung einer schwachen Loupe erleichtert die Beobachtung der Erscheinung wesentlich. Sollte die Färbung des Ringes sofort und stark eintreten, so ist der Ueberschuss des Reagens zu gross, die Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich gefärbt, und man kann mit Sublimatlösung zurücktitriren, was auch bei Anstellung der Controlversuche in den zwei Versuchsreihen zum Theil ausgeführt wurde. Indess einige Uebung und genaue Beobachtung der oben gegebenen Winke lässt das rechtzeitige Eintreten der Endreaction nicht übersehen. Da das unterschwefligsaure Natron nur auf den Quecksilberniederschlag lösend wirkt, so ist auch das trübste Wasser zur Ammoniakbestimmung verwendbar und bedarf keiner vorherigen Filtration. Zum Beispiel erfolgte an hiesiger Centralstelle die Ammoniakbestimmung in den Auslaugwässern einiger lehmhaltiger Bodenarten, welche sich aber so unvollständig klärten, dass dieselben noch völlig trüb zur Arbeit mit dem Nessler'schen Reagens verwendet werden mussten. Nach Zusatz des Letzteren erfolgte die Klärung schneller und die Filtration wurde dann unter Anwendung der Bunsen'schen Wasserluftpumpe ausserordentlich beschleunigt. Der auf dem Filter befindliche Niederschlag war gelbroth lehmig und lieferte nach dem Uebergiessen mit unterschwefligsaurem Natron ein völlig klares Filtrat, in welchem 3,8 Mgrm. Ammoniak, aus 100 Grm. Lehm Boden erhalten, nachgewiesen werden konnten.

Das im Vorstehenden beschriebene Verfahren ist dazu bestimmt, neben der Reaction mit alkalischer Silberlösung auf organische Stoffe, und der Reaction mit Indigolösung auf Salpetersäure, Verwendung bei der Untersuchung der Fluss- und Brunnenwässer zu erfahren, um das Urtheil über den sanitären Werth dieser Flüssigkeiten zu erleichtern und abzurunden.