

Über einen Apparat zur schnellen colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks im Wasser.

Von

Max Müller.

Bei Ausführung der vorstehend mitgetheilten Arbeit, die viele Ammoniakbestimmungen mit sich brachte, wurde das Bedürfniss sehr fühlbar, einen Apparat zu besitzen, mit Hülfe dessen sich diese Analysen schnell und auch gleich am Orte der Probenahme ausführen liessen.

Bei dem gewöhnlich nur sehr geringen Gehalte der Grund-, Fluss- und Meteorwässer an Ammoniak ermittelt man die Quantität auf colorimetrischem Wege, d. h. man erzeugt durch Nessler'sches Reagens in Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalte die charakteristische gelbbraune Färbung und vergleicht diese mit der Färbung, die man in gleicher Weise in dem zu untersuchenden Wasser durch dasselbe Reagens hervorruft.

Enthalten die zu prüfenden Wasser Kalkverbindungen, so müssen sie vor dem Zusatz des Nessler'schen Reagens durch wenige cc einer Lösung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat und nachherige Filtration hiervon befreit werden. Nur Wasser von sehr geringem Ammoniakgehalte können auf diese Weise quantitativ untersucht werden; das die Färbung hervorruufende Di-quecksilberammoniumjodid muss gewissermassen noch in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Es ist dieses der Fall, wenn 100 cc Wasser nicht mehr als 0,1, allerhöchstens 0,2 mg Ammoniak enthalten; bei höherem Gehalte muss vor Zusatz des Nessler'schen Reagens mit ammoniakfreiem Wasser entsprechend verdünnt werden. Die Reaction, d. h. die Färbung soll nach Nessler wesentlich beeinträchtigt werden durch die Temperatur und die Gegenwart verschiedener Mengen freien Alkalis. Letzteres ist zweifellos richtig, sofern es sich nur um geringe Mengen Alkali handelt. Bei Anwesenheit grösserer Mengen ist ein Mehr oder Weniger nach meinen Erfahrungen ohne Einfluss. Ich setze daher jedem Wasser, gleichgültig, ob dasselbe Kalk enthält oder nicht, eine geringe Menge frisch bereiteter conc. Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd hinzu. Es gelingt dann schon durch Zusatz nur kleiner Mengen des Nessler'schen Reagens die gewünschte Färbung hervorzurufen, ein Vortheil, der deshalb von Werth, weil die Nessler'sche Flüssigkeit ja an sich stets

etwas gelb gefärbt ist. Nach meinen Erfahrungen beeinträchtigt die ja in jedem Wasser gelöste freie Kohlensäure die Reaction dann, wenn sie nicht vollständig durch das freie Alkali gebunden und von letzterem noch ein Überschuss vorhanden ist. Bei Gegenwart grösserer Mengen Kohlensäure kann deshalb, selbst bei bedeutendem Ammoniakgehalte, unter Umständen die Färbung ganz ausbleiben, eine Thatsache, welche bei Untersuchung von kohlensäurehaltigen Mineralwässern wohl zu berücksichtigen ist. Von dem störenden Einflusse der Kohlensäure kann man sich sehr leicht überzeugen; man braucht nur in ein ammoniakhaltiges Wasser, welches durch Zusatz von Nessler'schem Reagens intensiv gefärbt ist, einige Blasen Kohlensäure zu leiten, um die Färbung sofort verschwinden zu sehen.

Was nun die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks anlangt, so wird mir ein Jeder, der sich mit derartigen Arbeiten öfter und viel befasst hat, Recht geben, wenn ich behaupte, dass die Ermittlung der gleichen Färbungen in Glaszylindern nicht ganz leicht, und, will man genau verfahren, auch nicht sehr schnell auszuführen ist.

Ich verwende deshalb, anstatt mit Ammoniaklösungen von bekanntem Gehalte zu vergleichen, entsprechend gefärbte Gläser und stelle die zur Vergleichung nöthigen verschiedenen Farbentiefen durch Aufeinanderlegen mehrerer solcher Gläser her¹⁾. Das entsprechend vorbereitete und mit Nessler'schem Reagens versetzte Wasser wird in ein gläsernes Rohr von 100 mm Länge eingefüllt. Es sind hierzu besonders die bekannten Polarisationsröhren sehr geeignet. Zweckmässig ist es, das Glas mit dunklem Papier zu bekleben, um das seitliche Eindringen von Licht zu verhindern. Zur Aufnahme der kreisrund geschnittenen gelben Gläser von 24 mm Durchmesser dient eine weitere kurze Metallhülse, die unten, um das Hindurchfallen der Gläser zu verhüten, mit einem kleinen, nach Innen gehenden Rande versehen ist.

Um nun die Farbe der Flüssigkeit im Rohr und die der Gläser zugleich beobachten und vergleichen zu können, ist die eine Verschraubung des Rohres soweit abgedreht, dass sie genau in den Rohrstutzen des

¹⁾ Gelb werden Gläser auf dem Wege der Lasur durch Silber, oder Glasflüsse durch Schwefel, bez. ein Gemisch von Eisenoxyd und Braunstein gefärbt. Für den vorliegenden Zweck eignen sich besonders die letzteren vortrefflich, da die Färbung der durch Nessler'sches Reagens in ammoniakhaltigen Wassern hervorgerufenen fast genau entspricht. — Solche Gläser fertigt u. A. die Glashütte Grünenplan i. Braunschweig.

Kopfes, wie sich ein solcher auch auf dem bekannten Stammer'schen Farbenmaass befindet, passt, während die für die gelben Gläser bestimmte Metallhülse leicht über den anderen Stützen zu schieben sein muss²⁾. (Siehe Fig. 98.) Richtet man nun den Apparat gegen ein scharf beleuchtetes



Fig. 98

weisses Papier, so beobachtet man durch das Ocular *a* ein in zwei Hälften getheiltes, rundes Gesichtsfeld, wovon die eine Hälfte die Färbung der Flüssigkeit, die andere die der Gläser wiedergibt. Durch Vermehren oder Vermindern der Gläser lässt sich nun leicht völlige oder annähernde Farbengleichheit erzielen.

Es versteht sich von selbst, dass der Werth der Gläser durch genaue Vergleichung mit Ammoniaklösung von bekanntem Gehalte ein für alle Mal festgestellt werden muss. Die Gläser, welche ich verwende, haben eine gleichmässige Dicke von $1\frac{1}{2}$ mm und durch oftmalige Einstellung ist festgestellt worden, dass die Färbung folgenden Ammoniakmengen entspricht:

1 Glas	=	0,02 mg	Ammoniak	in	100 cc	Wasser
2 Gläser	=	0,05	-	-	-	-
3	-	=	0,07	-	-	-
4	-	=	0,1	-	-	-
5	-	=	0,15	-	-	-
6	-	=	0,20	-	-	-

Mehr als sechs Gläser zur Vergleichung zu nehmen, ist nicht ratsam, da die Bestimmung dann ungenau wird. Enthält das zu untersuchende Wasser grössere Mengen Ammoniak als 0,2 mg in 100 cc, so muss vor dem Zusatz des Nessler'schen Reagens entsprechend verdünnt werden.

Mit dem beschriebenen Apparate lassen sich nun Ammoniak-Bestimmungen äusserst schnell und sicher ausführen. Man versetzt etwa 100 cc des zu prüfenden Wassers, sofern dasselbe Kalkverbindungen oder dergl. enthält, mit 1 cc einer concentrirten Lösung von Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd, jedenfalls aber, aus oben angeführten Gründen, stets mit etwas Natriumhydroxyd, um die vorhandene Kohlensäure sicher zu binden, filtrirt³⁾ und fügt etwa $\frac{1}{2}$ cc Nessler'sches

Reagens hinzu. Mit der bei Gegenwart von Ammoniak jetzt gefärbten Flüssigkeit wird das Rohr *b* gefüllt und nun mittels der Gläser die Farbenstärke bestimmt. Ist die Färbung intensiver als die der 6 Gläser, enthält also das Wasser mehr als 0,2 mg Ammoniak in 100 cc, so muss eine zweite Probe entsprechend verdünnt werden. Da man für die Bestimmung selbst nur sehr wenig Wasser braucht — das Rohr fasst nur etwa 10 cc Flüssigkeit — so thut man gut, von dem filtrirten alkalischen Wasser zuerst nur etwa 10 cc mit einigen Tropfen Reagens zu versetzen und event. dann weitere 10 cc in kleinen getheilten Cylindern entsprechend mit reinem Wasser zu verdünnen.

Ich erwähnte in der vorigen Abhandlung, dass ich vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goebel Ammoniak-Bestimmungen des Schnees im Harze gleich an Ort und Stelle vorgenommen hätte. Die betreffenden Analysen wurden mit dem beschriebenen Apparate ausgeführt. Der Schnee wurde mit Hülfe eines kleinen tragbaren Apparates in einer Nickelschale durch die Wärme einer Spiritusflamme geschmolzen, dann etwas Ätznatron hinzugefügt, filtrirt, mit wenig Nessler'schem Reagens versetzt und in das Rohr *b* eingefüllt. Die blendende weisse Schneedecke gestattete eine vorzügliche Beobachtung. So wurden innerhalb weniger Stunden etwa 30 Bestimmungen, von denen ich oben die Ergebnisse einiger mittheilte, ausgeführt. Keine der Bestimmungen nahm längere Zeit als 5 Min. in Anspruch.

Die Gewinnung des Schwefels aus Soda-rückstand vermittlels Kalkofengasen.

Folgendes ist der wesentliche Inhalt eines von Alexander M. Chance am 5. März d. J. vor dem Londoner Zweigverein der Society of Chemical Industry gehaltenen Vortrages über den in der Überschrift genannten Gegenstand (vgl. S. 187).

Bekanntlich hat Chance das von Schaffner und Helbig erfundene, aber nie im fabrikmässigen Massstabe ausgeführte Ver-

fahren des ersten Antheils des Filtrats nicht zur Untersuchung benutzen. Ebenso sind die Hände des Chemikers oberflächlich mit geringen Mengen Ammonverbindungen überzogen, was sich leicht durch das Anfassen der stets im Laboratorium mit einer zarten Haut von Ammonsalzen bedeckten Glasgefässe erklärt. Man schüttle deshalb nach dem Zusatz des Nessler'schen Reagens die Cylinder oder dgl. nicht um, indem man mit dem Ballen der Hand verschliesst, sondern bediene sich stets eines Stopfens.

²⁾ Wer sich im Besitze des Stammer'schen Farbenmaasses befindet, bedient sich am besten des abnehmbaren Kopfes dieses Apparates. Das System lässt sich aber auch leicht aus zwei Prismen und einer als Ocular dienenden kleinen Linse zusammensetzen. Im Nothfalle kann man auch ganz ohne diese die Untersuchung allerdings sehr erleichternden Zugabe auskommen.

³⁾ Alle Filtrirpapiere, besonders wenn sie längere Zeit im Laboratorium gelegen haben, enthalten Ammonsalze, die sie an das damit in Berührung kommende Wasser abgeben. Man muss deshalb