

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 7.

## Neue Bestimmung der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen.

Von

G. Lunge und T. Wiernik.

Es ist bekannt, wie gross die Verschiedenheiten der auf den specifischen Gewichten beruhenden Gehaltstabellen von Ammoniaklösungen (Salmiakgeist) sind. Öffentliche Klagen sind hierüber schon mehrfach geführt worden (vgl. u. A. Messel in Journ. Chem. Ind. 1882 S. 5). Bei der Ausarbeitung des „Taschenbuches für die deutsche Soda-industrie“ hatte der Eine von uns diesen Umstand sehr empfunden, und hatte deshalb durch J. H. Smith eine Anzahl von Versuchen anstellen lassen, welche ihn damals zu dem Schlusse führten, dass die Tabelle von Carius der Wahrheit am nächsten komme (Chem. Ind. 1883 S. 2). Zu diesem Schlusse kam er, weil die Mehrzahl der bestimmten Gehalte mit der Tabelle von Carius am meisten stimmten; gerade für die höheren, am schwierigsten zu bestimmenden Grade war freilich die Abweichung erheblich, und war daher wohl jener Schluss nicht gerechtfertigt gewesen.

Zu einer neuen und zwar recht gründlichen Untersuchung dieses Gegenstandes ist der Erwähnte durch Herrn Dr. H. Grüneberg angeregt worden, und liegt das Ergebniss nunmehr abgeschlossen vor.

Unsere Aufgabe wird erheblich erleichtert dadurch, dass der historische und kritische Theil der Sache durch eine von Grüneberg mitgetheilte, aus Gerlach's Federstammende, ausführliche Arbeit (Chem. Ind. 1889 S. 97) schon vorweggenommen ist, und wir uns grossentheils einfach hierauf beziehen können, was die Arbeiten unserer Vorgänger anlangt. Gerlach hat namentlich auch die sehr nützliche Arbeit ausgeführt, die früheren Tabellen in Curven darzustellen und daraus eine neue, nach den Volumgewichten steigende, gleichförmige Tabelle zu entwerfen, welche auch die in Dr. H. Grüneberg's Laboratorium ausgeführten Bestimmungen von Köbel und Richard Grüneberg umfasst.

Nur in einem, allerdings sehr wichtigen Punkte ist die von Gerlach aufgestellte Tabelle nicht genügend und hat ihn zu dem nicht annehmbaren Schlusse geführt, dass

die neuen, in Grüneberg's Laboratorium ausgeführten Bestimmungen mit der Tabelle von Wachsmuth fast vollkommen zusammenfallen. Wachsmuth's Tabelle gilt nämlich für 12°, diejenige von Grüneberg für 15°. Da nun aber das specifische Gewicht bei den höchsten Procentigkeiten für je  $\pm 1^{\circ}$  um  $\pm 0,0007$  bis  $\pm 0,0006$ , bei den niedrigeren natürlich weniger abzuändern ist, so werden die bei 12° bestimmten Gewichte höher als bei 15° sein, und muss man zur Reduction der Wachsmuth'schen Tabelle eine ganz erhebliche Correctur vornehmen. Wir haben dies in der Art gethan, dass wir vermittelst der von uns ermittelten Ausdehnungscoefficienten die spec. Gewichte der von Gerlach gegebenen Tabelle für Wachsmuth's Resultate auf 15° reducirten. Den so ermittelten Unterschied im Volumgewicht verrechneten wir durch Interpolation der zwischen je zwei Zahlen der Tabelle vorhandenen Procentigkeiten wiederum auf die von Gerlach gewählten einfachen Ausgangszahlen der Volumgewichte bei 15°, und mussten also die für 12° geltenden Procentigkeiten der Wachsmuth'schen Tabelle entsprechend erhöhen, um sie auf die bei 15° bestimmten Volumgewichte anwenden zu können. Diese Rechnung wurde (was jede unwillkürliche Befangenheit ausschliesst) erst angestellt, nachdem unsere eigenen Beobachtungen längst abgeschlossen, die Ergebnisse in einer Curve aufgetragen, und durch graphische Interpolation unsere eigene (am Schlusse folgende), auf 15° gestellte Tabelle aufgestellt worden war. Beinahe unerwartet, und jedenfalls sehr erfreulicherweise, stellte sich nun eine ausserordentlich schöne Übereinstimmung unserer Tabelle mit der auf 15° reducirten Tabelle von Wachsmuth heraus — eine Übereinstimmung, welche ausnahmslos in die ganz unvermeidlichen Fehlergrenzen der Versuche fällt. Auch die Resultate von Smith, mit Ausnahme der zwei höchsten, stimmen damit. Zusammengehalten mit der ausserordentlichen Sorgfalt, die wir für unsere Versuche verbürgen können, kann es wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass diese drei übereinstimmenden Versuchsreihen den wirklichen Gehalt der Ammoniakflüssigkeit ausdrücken, während die Zahlen von Carius

für die oberen Gehalte zu hoch, (um so mehr als sie für  $14^{\circ}$  gelten sollen), diejenigen von Grüneberg im Ganzen ein wenig zu niedrig sind. Von den alten Tabellen von Ure, Dalton, Davy u. A. lohnt es gar nicht mehr zu reden.

Das Gesagte erweist sich durch folgende Zusammenstellung:

Spec. Gew.	Carius $14^{\circ}$	Grüne- berg $15^{\circ}$	Smith $14^{\circ}$	Wachs- muth corr. für $15^{\circ}$	Lunge & Wiernik $15^{\circ}$
0,880	—	35,5		35,42	35,60
0,885	35,65	33,50		33,64	33,67
0,890	33,35	31,40		31,86	31,73
0,895	31,10	29,50	30,4	30,08	30,03
0,900	29,00	27,70		28,34	28,33
0,905	27,10	26,00		26,64	26,64
0,910	25,20	24,40	24,4	25,02	24,99
0,915	23,40	22,85		23,40	23,35
0,920	21,65	21,30		21,80	21,75
0,925	20,00	19,80	20,3	20,26	20,18
0,930	18,40	18,35		18,74	18,64
0,935	16,90	16,90		17,20	17,12
0,940	15,45	15,45	15,6	15,69	15,63
0,945	14,05	14,00		14,22	14,17
0,950	12,65	12,60	12,7	12,80	12,74
0,955	11,25	11,20		11,35	11,32
0,960	9,90	9,80	9,8	9,98	9,91
0,965	8,55	8,40		8,62	8,59
0,970	7,25	7,05	7,2	7,27	7,31
0,975	6,00	5,75		5,97	6,05
0,980	4,75	4,50	4,6	4,71	4,80
0,985	3,55	3,30		3,48	3,55
0,990	2,35	2,15	2,3	2,26	2,31
0,995	1,08	1,05		1,17	1,14
1,000	0,00	0,00		0,00	0,00

Über die Ausführung unserer Versuche sei Folgendes bemerkt. „Chemisch reine“ Ammoniakflüssigkeit wurde nochmals über Kalk destillirt und durch Kühlung in Eis stärkster Salmiakgeist dargestellt, welcher luftdicht verschlossen in kühlem Raume aufbewahrt blieb. Die Volumgewichtsbestimmungen wurden mit demselben Pyknometer ausgeführt, welches zu den Bestimmungen der höchstgrädigen Schwefelsäuren durch Lunge und Naef (Chem. Ind. 1883 S. 39) gedient hatte, also einem fast kugelförmigen Gefäss von etwa 39 cc Fassungsraum, mit in der Mitte eingeschliffenem, in  $1/10^{\circ}$  getheiltem, richtigem Thermometer, dessen Gefäß das mittlere Drittel der Kugel einnahm. Seitlich befand sich ein capillares Ansatzrohr mit aufgeschliffener Glashaube; letztere war übrigens in eine ganz feine capillare Spalte ausgezogen, was bewirkt, dass die Flüssigkeit bei der unvermeidlichen Temperaturerhöhung während des Wägens sich ausdehnen kann, ohne aus dem Thermometer-schliff hervorzudringen. Ein nachweisbarer Ammoniakverlust tritt bei allen ausser den allerhöchsten Concentrationen hierdurch nicht ein; bei den letzteren wäre ein solcher allerdings denkbar, aber diese Fehlerquelle musste

selbst hier unter allen Umständen nur unbedeutend sein, da die Gehaltsbestimmungen stets unmittelbar nach der Volumgewichtsbestimmung vorgenommen wurden, und das Pyknometer unmittelbar nach dem Wägen in Eis gestellt wurde und dort verharrte. Es wurden stets wenigstens drei, oft auch mehr, Bestimmungen gemacht, nämlich bei  $13^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  und  $17^{\circ}$ ; nur bei den höchsten Concentrationen konnte man nicht über  $15^{\circ}$  gehen, und wurden deshalb Bestimmungen bei  $11^{\circ}$  und  $9^{\circ}$  hinzugefügt. Auf diesem Wege erhielt man zugleich die Ausdehnungscoefficienten. Es wurde stets so verfahren, dass man das Pyknometer mit der abgekühlten Flüssigkeit füllte, und es an der Luft auf schlecht leitender Unterlage langsam bis zu der Beobachtungstemperatur kommen liess. Der Eine von uns hat gezeigt (Ber. deutsch. G. 1884 S. 2712), dass man auf diesem Wege durchaus genaue Ergebnisse bekommt, und wir glauben ihn dem Sprengelschen Pyknometer mit Wasserbad wegen grösserer Fehlerquellen des letzteren vorziehen zu müssen. Die Wägungen wurden bis auf 0,1 mg vorgenommen, und kann die vierte Decimale als richtig angenommen werden, mit einem Maximalfehler von  $\pm 0,00005$ .

Nach der letzten Wägung wurde das Pyknometer kurze Zeit in Eis gestellt und gleich hintereinander mehrere Proben daraus mit Winkler'schen Hahnrohren entnommen, deren Spitzen mit einem Wachskügelchen verschlossen waren (ohne diese Maassregel entstand beim Wägen durch die Temperaturerhöhung in der Wage Druck des Ammoniak-gases und Austritt von Flüssigkeit). Diese Proben wurden in einem grossen Überschuss von Normalsäure weit unter dem Niveau langsam einlaufen gelassen; aber selbst so wurden die Ergebnisse nicht genau, wenn man nicht während des Ausfliessens und Nachspülens die Säure fortwährend umrührte oder schüttelte. Die überschüssige Säure wurde dann mit Normalkali unter Anwendung von Methylorange (das auch von Gerlach bevorzugt wird) zurücktitriert.

Von jeder Probe wurden in der Regel vier Titirungen ausgeführt, bei den höchsten Concentrationen daneben auch noch Gewichtsbestimmungen mit Platinchlorid. Die letzteren stimmten mit den Titirungen innerhalb deren eigener Fehlergrenzen vollkommen überein, und wurden deshalb später weg gelassen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung der Normalsäure und des Normal-kalis verwendet. Die erstere (eine nahezu Fünftelnormal-Salzsäure) wurde von Jedem

von uns ganz unabhängig mehrmals mit reinem Natriumcarbonat, dann auch gewichtsanalytisch durch Fällung mit Silbernitrat bestimmt, alles natürlich mit peinlichster Sorgfalt. Wir glauben, dass diese Säure auf  $\pm 0,02$  Proc. des Gesamtgehaltes richtig bestimmt ist, während man bei gewöhnlicher, sonst auch als genügend sorgfältig angesehener Arbeit nicht leicht auf grössere Sicherheit als  $\pm 0,1$  Proc., d. h. einem Tausendstel des Gehaltes, kommt. Ähnlich genau war natürlich das Kali gestellt.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln kamen bei den höchsten Concentrationen Abweichungen der einzelnen Bestimmungen bis zu  $\frac{1}{4}$  Proc. vor, und musste eine Anzahl der zuerst gefundenen Werthe, weil augenscheinlich ausserhalb der richtigen Curve stehend (und zwar sämmtlich etwas zu niedrig), ganz verworfen und durch neue Bestimmungen ersetzt werden. Die Schwierigkeit dieser anscheinend so einfachen Arbeit ist wirklich grösser, als man es denken sollte, und ist bei den höheren Concentrationen die Genauigkeit kaum höher als  $\pm 0,12$  Proc., bei den niedrigeren auf  $\pm 0,05$  Proc. anzuschlagen.

Tabelle der specifischen Gewichte von Ammoniaklösungen bei  $15^{\circ}$  nach Lunge und Wiernik.

Spec. Gew. bei $15^{\circ}$	Proc. NH <sub>3</sub>	Ein Liter enthält NH <sub>3</sub> g	Correction des spec. Gew. für + 1°	Spec. Gew. bei $15^{\circ}$	Proc. NH <sub>3</sub>	Ein Liter enthält NH <sub>3</sub> g	Correction des spec. Gew. für + 1°
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,1	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,6	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0,00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

Wir geben dennoch die zweite Decimale der Procente, wie sie durch graphische Interpolation aus unseren 24 Versuchsreihen sich ergeben haben.

Zum Gebrauche der vorstehenden Tabelle haben wir nur noch hinzuzufügen, dass man die mit einem genauen Thermometer gefundenen Temperaturen durch die in der letzten Spalte stehenden Correctionsziffern, welche die hinzuzufügende oder abzuziehende Zahl direct angeben, auf  $15^{\circ}$  bringen muss, dass aber die Beobachtungstemperatur nicht erheblich unter oder über  $15^{\circ}$  sein darf, weil sonst die Ausdehnungscoefficienten vermutlich andere sein werden. Hat man also z. B. bei  $13^{\circ}$  das spec. Gew. = 0,900 gefunden, so muss man für  $15^{\circ}$  dasselbe um  $2 \times 0,00057$ , also um 0,001 niedriger ansetzen, also = 0,899, wodurch der Gehalt um  $\frac{1}{3}$  Proc. höher herauskommt.

### Brennstoffe, Feuerungen.

Zersetzung der Fette beim Erhitzen unter Druck. Nach C. Engler (Ber. deutsch. G. 1889 S. 592) wurden Fischthran und Ölsäure einmal unter gewöhnlichem Druck, das anderemal unter Überdruck aus Glasröhren der Destillation unterworfen, die dabei entstehenden Gase aufgefangen und untersucht. Fischthran vom Menkaden-Fisch ergab:

	bei Destillation unter gewöhnlichem Atmosphärendruck	bei Destillation unter Überdruck (Mittel aus 5 Analysen)
Sumpfgas . . . . .	25,2	38,3 Vol.-Proc.
Olefine . . . . .	11,4	7,8 - -
Kohlensäure . . . . .	26,7	17,4 - -
Kohlenoxyd . . . . .	34,9	34,5 - -
Unexplodirbarer Rest .	1,8	2,0 - -

### Ölsäure:

	bei gewöhnlichem Atmosphärendruck (Mittel aus 5 Analysen)	bei Überdruck (Mittel aus 4 Analysen)
Sumpfgas . . . . .	9,3	43,6 Vol.-Proc.
Olfine . . . . .	12,5	2,9 - -
Kohlensäure . . . . .	37,2	26,0 - -
Kohlenoxyd . . . . .	38,6	25,5 - -
Unexplodirbarer Rest .	2,4	2,0 - -

Somit liefert die Destillation unter Überdruck stets verhältnismässig grössere Mengen Sumpfgas, dagegen geringere Mengen Kohlensäure. Ist gegenüber der Thatsache, dass in vielen natürlichen Erdölgasen Kohlenoxyd nachgewiesen worden ist, das Auftreten dieses Gases als Zersetzungspunkt der Fettstoffe nicht auffällig, so ist es dagegen die grosse Menge derselben; denn