

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1897. Heft 17.

Über die Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser.

Von

Ed. Donath und K. Pollak.

Zu diesem Zwecke sind bekanntlich zwei Methoden vorgeschlagen und in Anwendung: die Destillationsmethode, bestehend in dem Abdestilliren des gewöhnlich durch Ätzkalk in Freiheit gesetzten Ammoniaks und Auffangen desselben in titrirter Säure und die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs des Ammoniaks nach dem azotometrischen Verfahren mit unterbromigsarem Natron. Die letztere hat zweifellos jetzt bei Benutzung der mehrfachen für Gasvolumsreduktionen construirten Apparate und zusammengestellten Tabellen den Vortheil einer rascheren Durchführbarkeit und würde daher gewiss von allen Analytikern vorgenommen werden. Über die Anwendbarkeit derselben in diesem Falle sind jedoch die Angaben in der Litteratur sehr abweichend. In seinem vortrefflichen Buch „Die Industrie des Steinkohlentheers und Ammoniaks“ III. Auflage gibt Prof. Lunge S. 500 zur Bestimmung des Ammoniaks im Gaswasser bloss die Destillationsmethode an, ohne hierbei der azotometrischen Methode Erwähnung zu thun. Erst später S. 616 bei Bestimmung des Ammoniaks in freiem oder gebundenem Zustande in dessen Salzen empfiehlt Lunge die azotometrische Methode, so dass man annehmen kann, dass für die Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser selbst nur die Destillationsmethode anzuwenden wäre. Fehrmann sagt in seinem Buch: „Das Ammoniakwasser und seine Verarbeitung“ S. 105 im Allgemeinen bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, dass sich für dieselbe das Knop'sche Azotometer empfehle, führt S. 111 an, dass die gebräuchlichste Ammoniakbestimmung diejenige durch Destillation und Titration sei, und für die specielle Bestimmung des Ammoniakgehaltes im Gaswasser beschreibt er dann eine von ihm selbst als nicht sehr genau bezeichnete Methode durch Titration ohne Destillation. Post empfiehlt in seiner „Chemisch-technische Analyse II. Auflage“, S. 169 bei Bestimmung des

Gesammtammoniaks im Gas oder Ammoniakwasser beide Methoden, sowohl die Destillation als auch die azotometrische in gleicher Weise.

Bei den im unten genannten Laboratorium häufiger vorkommenden Bestimmungen des Gesammtammoniaks in Gaswässern haben wir uns in der Regel immer auch beider Methoden zur gegenseitigen Controle bedient. Wenn die dabei erhaltenen Resultate, von denen einige im Folgenden angeführt sind, auch nicht sehr wesentlich zu differieren schienen, so haben wir doch gesehen, dass die nach der azotometrischen Methode erhaltenen Ammoniakmengen ausnahmslos grösser waren als die nach der Destillationsmethode erhaltenen, obzwar wir, wie Lunge vorschreibt, für das Abdestilliren stets eine Zeit von $2\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden verwendeten. Dabei ist auf die Feststellung des Wirkungswertes der verwendeten $\frac{1}{10}$ Normalsäure und -lauge die grösste Sorgfalt verwendet worden und speciell die Säure nicht nur alkalimetrisch, sondern auch mit bestimmten Mengen von Ammoniak, welche aus einer Salmiaklösung von bestimmtem Gehalte mit Ätzkali abdestillirt wurde, gestellt.

Die angeführten Resultate sind immer die Mittel von zwei sehr gut stimmenden Versuchen.

Gaswasser	Destillation Proc.	Azotometrisch Proc.
I	16,70	16,92
II	15,47	15,70
III	19,91	20,27
IV	2,07	2,10
V	1,62	1,67

Bei gewöhnlichen Gaswässern (IV u. V) sind, wie ersichtlich, die Differenzen sehr geringe, so dass sie kaum in Betracht gezogen werden, dagegen die Differenzen bei den sogenannten concentrirten Gaswässern (I, II u. III) doch bereits derartig, dass sie bei grösseren Abschlüssen seitens der Fabriken von Ammoniakpräparaten oder Ammoniak-sodafabriken schon in Betracht gezogen werden würden.

Es lag nun der Gedanke nahe, dass die grösseren Resultate, die nach dem azotometrischen Verfahren erhalten werden, darin begründet sind, dass auch andere stickstoff-

haltige Substanzen neben dem Ammoniak und seinen Verbindungen von bromirter Natronlauge derart verändert werden, dass Stickstoff oder vielleicht ausserdem noch ein anderes Gas sich entwickelt und dadurch die Menge des als Stickstoff angesprochenen Gasvolumen, das dem Ammoniak allein entspricht, erhöht.

Unser Augenmerk war, wie begreiflich, zunächst auf die Rhodanverbindungen gerichtet, die ja in den Gaswässern in wechselnden Mengen stets enthalten sind und die, soweit das Verhalten bromirter Lauge gegen bestimmte andere organische Substanzen beurtheilen liess, voraussichtlich durch dieselbe eine Veränderung erfahren dürften.

Wir haben deshalb zunächst bromirte Lauge auf Rhodanammoniumlösungen einwirken lassen. Die Zusammensetzung des Rhodanammoniums entspricht 18,5 Proc Ammoniakstickstoff und 22,4 Proc. Ammoniak.

Bei unseren Versuchen erhielten wir aber:

I. 21,24 Proc. Stickst. entspr.	25,8 Proc. Ammoniak,
II. 21,55 - - -	26,18 - - -

Eine weitere Versuchsreihe wurde mit Rhodankalium- und Salmiaklösungen durchgeführt.

Schwache Rhodankalium-lösung etwa 1 proc. cc	Salmiaklösung etwa 1 proc. cc	Reducirtes Gasvolumen cc
2	—	1,1
—	5	5,
2	5	6,2

Eine stärkere Rhodankaliumlösung ergab mit Salmiaklösung folgende Resultate:

Rhodankalium-lösung etwa 5 proc. cc	Salmiaklösung etwa 10 proc. cc	Reducirtes Gasvolumen ¹⁾ cc
5	—	9,8
—	5	48,2
2,5	2,5	29,1

Daraus ist ersichtlich, dass die bei Lösungen, welche Ammoniaksalze und Rhodanverbindungen enthalten, entwickelten Gasmengen gleich sind der Summe der Volumen, welche einzeln den genannten Verbindungen entsprechen.

Weitere Versuche mit concentrirtem Gaswasser in entsprechender Verdünnung selbst und Rhodankaliumlösung ergaben nachstehende Resultate:

¹⁾ Die Anwendung so geringer Mengen von Lösungen bei unseren Versuchen geschah mit Rücksicht darauf, dass entsprechend grössere Mengen bromirter Lauge den Fassungsraum des Entwicklungsgefässes überstiegen hätten.

Gaswasser cc	Rhodankalium-lösung etwa 15 proc. cc	Reducirtes Gasvolumen ¹⁾ cc
10	—	11,1
—	2	7,0
8	2	12,9
8	2	12,9

Aus diesen Versuchen ergibt sich bei Gaswasser selbst allerdings die uns vor der Hand nicht erklärbare Thatsache, dass die dabei abgelesenen und als Stickstoff angesprochenen Gasmengen nicht gleich sind der Summe des sowohl aus den Ammoniakverbindungen allein abstammenden Stickstoffs, sowie des aus den Rhodanverbindungen entwickelten Gases. Es ergibt sich aber unzweifelhaft, dass die abgelesenen Gasmengen stets grösser sind, als es dem Stickstoffgas der Ammoniakverbindungen allein entspricht und deshalb auf die Rhodanverbindungen, möglicher Weise auch auf andere Verbindungen zurückgeführt werden müssen.

Bei einem besonderen nicht im Azotometer vorgenommenen Versuch wurde außerdem eine grössere Menge des aus Rhodankalium mit bromirter Lauge erhaltenen Gases aufgefangen. Dieses Gas wurde mit verschiedenen Absorptionspipetten qualitativ geprüft, wobei sich vorläufig ergab, dass dasselbe neben atmosphärischer Luft vorzugsweise aus Stickstoff und etwas Kohlenoxyd besteht. Wir wollen jedoch vorläufig keine näheren Mittheilungen über die genauere Zusammensetzung des Gases machen und behalten uns die nähere Untersuchung der Einwirkung bromirter Lauge sowohl auf Rhodan- wie auf Cyan- und Ferrocyanverbindungen bez. auch auf Gaswasser für eine spätere Zeit vor. Hier sei nur bezüglich der Rhodanverbindungen bemerkt, dass die Einwirkung eine sehr weitgehende ist und der Schwefel der Rhodanverbindungen hierbei in Schwefelsäure übergeführt wird.

Aus den oben angeführten Resultaten ist also der Schluss zu ziehen, dass bei der azotometrischen Bestimmung des Gesammtammoniaks im Gaswasser das entwickelte und als Ammoniakstickstoff betrachtete Gasvolumen durch die gasförmigen Reactionsprodukte der Einwirkung der bromirten Lauge auf die Rhodanverbindungen des Gaswassers vermehrt wird²⁾, und dass die mehrfach empfohlene azotometrische Methode zur Werthbestimmung des Gaswassers für Erzielung genauer Resultate nicht verwendet werden soll, da dieselbe deshalb höhere Werthe als

²⁾ Wobei nicht ausgeschlossen ist, dass auch andere Substanzen im Gaswasser eine ähnliche Zersetzung erfahren.

die Destillationsmethode gibt. Somit ergibt sich die Berechtigung der von uns Eingangs dieses citirten Vorschläge in Lunge's Buch, für die Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswassers, nur die Destillationsmethode anzuwenden.

Chemisch-technolog. Laboratorium der techn. Hochschule in Brünn.

Zur Darstellung des Mussivgoldes.

Von

J. Lagutt.

Die die Darstellung von Mussivgold betreffende Litteratur ist sehr spärlich und beschränkt sich auf die Angabe von 10 bis 12 alten Recepten, welche sich durch alle Bücher fast ohne jede Kritik durchziehen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Zwecke:

1. einen Standpunkt zu gewinnen, von welchem aus die kritische Betrachtung der vorhandenen Vorschriften möglich wäre,
2. Ausprobiren der Recepte,
3. den Process der Mussivgoldgewinnung derart zu gestalten, dass er für das Laboratorium leicht ausführbar ist.

Das Mussivgold ist ein auf trockenem Wege und in krystallisirter Form erhaltenes Zinnsulfid. Man findet für seine Darstellung folgende typische Recepte (wenn man die quantitativen Unterschiede nicht in Betracht zieht):

1. Sublimation von amorphem Zinnsulfid.
2. Erhitzen von Zinnchlorür mit Schwefelblumen.
3. Erhitzen von Zinnspänen mit Schwefel und Salmiak.
4. Erhitzen von Zinnoxyd oder Zinnoxydul mit Schwefelblumen,
5. Erhitzen von Zinnsulfid und Schwefel mit Salmiak.

Wenn man zunächst die Typen 1 und 5 Seite lässt, so findet man bei den meisten die Vorschrift eines Zusatzes von Ammoniumchlorid, welcher ziemlich räthselhaft erscheint. In Graham-Otto's, Anorganische Chemie, 5. Aufl. Bd. II S. 1283 findet man eine Erklärung dafür, die in Kurzem wie folgt lautet: „Bei der Vereinigung von Zinn mit Schwefel steigt die Temperatur so hoch, dass das gebildete SnS_2 (Mussivgold) sie nicht ertragen kann und man erhält nur das beständigere Monosulfid, SnS . Wird aber beim Zusammentreffen von Zinn, Zinnsulfür oder Zinnsulfid die freie Wärme durch einen verdampfbaren Körper, welcher diese bindet, weggenommen, so ent-

steht Zinnsulfid in goldglänzenden Blättchen.“

Man ersieht aber leicht, dass die Rolle des Salmiaks nicht darin bestehen kann, dass er die Reactionswärme von Zinn mit Schwefel bindet, denn dazu würde das Ammonchlorid gerade sehr ungeeignet sein. Die Bildung des Mussivgoldes kommt erst bei 450° bis 500° zu Stande; bis diese Temperatur erreicht ist, muss eine so leicht flüchtige Substanz, wie Ammonchlorid, die ja bei 350° vollständig dissociirt, schon lange fortgegangen sein und kann natürlich nicht als Wärmebindemittel bei einer Reaction, die sich bei viel höherer Temperatur abspielt, dienen. In diesem Sinne würde ein Überschuss von Schwefel viel bessere Dienste durch seine Verdampfungswärme leisten können, da ja Schwefel bei 448° siedet und in kritischem Momente noch zur Stelle ist. Es ist aber bekannt, dass Zinn mit Schwefel für sich kein Mussivgold geben. Schon aus dieser Betrachtung ersieht man, dass dem Salmiak eine andere Rolle als diejenige eines Wärmebindemittels zukommen muss. Um einen experimentellen Nachweis dafür zu liefern, wurden folgende Proben ange stellt.

1.	40 g	$+ 15\text{g}$	Schwefel	$+ 20\text{g}$	Salmiak
2.	Zinn-	$+ 15\text{g}$	-	$+ 16\text{g}$	Ammonsulfat
3.	amalgam	$+ 15\text{g}$	-	$+ 16\text{g}$	Ammonrho-
4.	(1:1)	$+ 20\text{g}$	-		danat.

Das Zinn wurde als Amalgam angewendet, weil es als solches reactionsfähiger ist; dabei kann das Quecksilber in Folge seiner Flüchtigkeit die Bildung des Mussivgoldes nach der bisherigen Anschauung nur begünstigen. Die Zusätze von Ammoniumsulfat und Ammoniumrhodanat sind in der Erwartung gemacht worden, dass sie das Ammonchlorid in seiner Function als Wärmebindemittel ersetzen könnten. Besonders würde sich Ammoniumsulfat dazu eignen, da es über 140° erhitzt schmilzt und sich zu NH_3 , N, H_2O und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ zersetzt.

Alle vier Proben wurden in gleichgroße Glaskölbchen gebracht und im gemeinsamen Sandbade auf dem Kohlenofen erhitzt. Nach drei Stunden wurde abgestellt und der Inhalt jedes Kölbchens revidirt. Das Resultat war folgendes:

1. Deutliche Mussivgoldbildung.
2. Masse gelb, nicht krystallinisch.
3. Masse schwarz, schlackenähnlich.
4. Masse schwarz, schlackenähnlich.

Die Probe 2 sollte im Falle, dass es nur auf Wärmebindung ankäme, ein ebenso gutes Resultat als 1 ergeben; es ist das aber nicht der Fall. Die vier Proben zeigen aber noch etwas weiteres, nämlich, dass es