

Eßigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und filtrirt vom Ungelösten ab. Das Filtrat sättigt man mit Schwefelwasserstoffgas, wodurch alles Zink als Schwefelzink gefällt wird. Dieses filtrirt man ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, trocknet und glüht es bei Luftzutritt, wodurch es in Zinkoxyd verwandelt wird, dessen Gewicht man bestimmt.

Kupfer. Man befolgt dieselbe Methode wie beim Zink. Das Metall wird in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, um das Siliciumoxydul zu zerstören, die Flüssigkeit mit Salzsäure wieder angesäuert, filtrirt und im Filtrat das Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das

Schwefelkupfer wird mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen und durch Rösten im Tiegel in Kupferoxyd verwandelt.

Silber. Das Metall wird in schwachem Königswasser gelöst, die Flüssigkeit stark verdünnt, abfiltrirt und der Rückstand, Chlor Silber, Silicium, Siliciumoxydul und Kieselsäure, gewaschen. Das Filter übergießt man darauf mit Ammoniak, wodurch das Chlor Silber gelöst wird, wäscht vollständig aus und fällt das Chlor Silber im Filtrat durch Uebersättigung mit Salpetersäure oder Salzsäure. Das Chlor Silber wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen und daraus der Silbergehalt berechnet.  
R. Biedermann.

## Ammoniak.

Das Ammoniak ist eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{NH}_3$  entspricht. 1 Volum Stickstoff liefert bei seiner Verbindung mit 3 Volumen Wasserstoff 2 Volume Ammoniakgas. Mit Säurehydraten verbindet sich das Ammoniak derart, daß es mit dem Wasserstoff derselben zusammentritt und mit diesem ein zusammengesetztes Radical, das Ammonium,  $\text{NH}_4$ , bildet, welches dann die Stelle des Wasserstoffs der Säuren vertritt. Das Radical Ammonium verhält sich in allen Beziehungen wie ein einwerthiges Metall; es ist daher mit K, Na, H äquivalent.

**Geschichtliches** <sup>1)</sup>. Die erste Erwähnung von Ammoniumsalzen, oder von Ammoniaksalzen, wie man sie auch zu nennen pflegt, finden wir bei dem Araber Geber, dem der Salmiak unzweifelhaft bekannt war. Das Sal ammoniacum oder armoniacum der älteren Schriftsteller ist jedenfalls Steinsalz gewesen; erst in späterer Zeit hat man seinen Namen einer ganz anderen Substanz gegeben. Das Ammoniakgas wurde von Priestley entdeckt, näher studirt und 1774 beschrieben; er nannte dasselbe alkaline air. Berthollet zerlegte es 1785 in seine Elemente und wies annähernd seine Zusammensetzung nach. In den ersten Decennien dieses Jahrhunderts ist die letztere Gegenstand wichtiger Erörterungen gewesen, insofern sowohl Davy wie Berzelius annahmen, das Ammoniakgas enthalte Sauerstoff.

**Vorkommen.** Das Ammoniak findet sich in geringer Menge als kohlen saures Salz in der atmosphärischen Luft. Alle aus der Luft sich bildenden feuchten Niederschläge, Regen, Thau, Reif, Schnee, Hagel, nehmen das leicht lösliche Ammoniumsalz auf. Gewitterregen

enthalten vorzugsweise salpetersaures Ammonium. In manchen Duellwässern, in Salzsoolen, wie im Meerwasser, in manchen Steinsalzen sind ebenfalls geringe Mengen von Ammoniumsalzen nachgewiesen. Der Salmiak, sowie das schwefelsaure Ammonium kommen sublimirt in Vulkanen und in der Nähe von brennenden Steinkohlensflözen vor. Jede fruchtbare Ackererde enthält Ammoniumsalze, vorzugsweise finden sie sich in solchen Bodenarten, die reich an Thon und Eisenoxyd sind. Alles natürlich vorkommende Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, sowie die Thone enthalten Ammoniak, welches sie wohl zum Theil aus der Luft oder aus Regenwasser aufgenommen haben. Im frischen unzeretzten normalen Harn und in den festen Excrementen der Menschen und Bierfüßler kommt Ammoniak nur in sehr geringen Mengen vor, die Excrete der Schlangen und Vögel sind dagegen reich an Ammoniumverbindungen, die Schlangensexcrete enthalten außer Mineralstoffen fast nur saures harnsaures Ammonium. Der aus der Zersetzung von Vogelexcrementen hervorgegangene Guano enthält reichliche Mengen von Ammoniumsalzen.

**Bildung.** Stickstoff und Wasserstoff lassen sich theilweise zu Ammoniak verbinden dadurch, daß man durch das Gemisch die dunkle elektrische Entladung gehen läßt <sup>1)</sup>. Entzündet man ein Gemenge von Wasserstoffgas, Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken, so bildet sich, wenn die Explosion heftig war, salpetersaures Ammonium. Salmiak entsteht, nach Beobachtungen von Deville, wenn anhaltend elektrische Funken durch ein Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Chlorwasserstoff schlagen. Ammoniak wird dadurch erzeugt, daß man Stickoxydgas, Untersalpetersäure oder Salpetersäuredampf mit Wasserstoff gemischt durch

<sup>1)</sup> Vergl. G. Kopp's Geschichte der Chemie 3, 236 ff. Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.

<sup>1)</sup> Donkin, Proc. Roy. Soc. 21, 281.

ein mit porösen Substanzen, Platinschwamm, Eisenoxyd u. gefülltes und gelinde erhitztes Rohr leitet; aller Stickstoff wird dabei in Ammoniak verwandelt. In einem Gemenge von Wasserstoff mit Stickoxyd oder Untersalpetersäure erhitzt sich kalter Platinschwamm zum Glühen und bewirkt die Entzündung des Gasgemisches unter Explosion, wobei der Stickstoff ebenfalls in Ammoniak übergeführt wird. Ammoniak bildet sich ferner, wenn Wasserstoff im Entstehungszustande auf Salpetersäure oder auf die Dryde des Stickstoffs einwirkt; so durch Lösen von Aluminium in salpeterhaltiger Natronlange oder durch Behandeln von Eisen oder Zink mit verdünnter kalter Salpetersäure, wobei die Metalle an die Stelle des Wasserstoffs der Salpetersäure treten, und der frei werdende Wasserstoff einen anderen Theil der Salpetersäure in salpetersaures Ammonium verwandelt. Ein aus Eisen und Zink zusammengesetzter Metallstreifen entwickelt in alkalischen Flüssigkeiten Wasserstoff, welcher gleichzeitig vorhandene salpetersaure Salze so vollständig in Ammoniak überführt, daß man diese Reaction zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwenden kann, indem man die Menge des gebildeten Ammoniaks ermittelt.

Durch Erhitzen von metallischem Eisen mit Salpeter und Kalihydrat wird ebenfalls Ammoniak gebildet. Auch Schwefelnatrium, bei Gegenwart von Natronhydrat mit Salpeter erhitzt, liefert Ammoniak. Nach Schönbein's Untersuchungen vereinigt sich der Stickstoff der Luft direct mit den Elementen des Wassers zu salpetersaurem Ammonium bei jeder Verdampfung von Wasser, sobald die Luft ungehinderten Zutritt hat. Die von Berzelius angenommene Bildung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft beim Rosten des Eisens findet nicht statt; der Eisenrost ist nur dann ammoniakhaltig, wenn die Luft Ammoniak enthält.

Bei der Fäulniß aller organischen stickstoffhaltigen Substanzen entsteht Ammoniak. Der Ammoniakgehalt des faulenden Harns rührt von der Zersetzung des in demselben enthaltenen Harnstoffs her. Das Ammoniak tritt außerdem bei vielen anderen Zersetzungen stickstoffhaltiger organischer Stoffe auf, so namentlich bei der trockenen Destillation derselben. Durch Erhitzen solcher Stoffe mit Kalihydrat oder mit Natronkalk wird die Gesamtmenge des Stickstoffs, sofern letzterer nicht in Form von salpetersauren Salzen oder Nitroverbindungen darin enthalten war, in Ammoniak verwandelt. Nitroverbindungen oder salpetersaure Salze (gemischt mit organischen Substanzen) lassen beim Glühen mit Natronkalk nur einen Theil ihres Stickstoffgehaltes in Form von Ammoniak austreten, es sei denn, daß ein sehr großer Ueberschuß von organischer Substanz zugegen ist. Einige Cyanmetalle, wie Cyantalum, Cyanatrium, Cyanbarium u., geben ihren Stickstoff zum Theil schon in Berührung mit feuchter Luft als Ammoniak aus.

So mannigfache Bildungsweisen des Ammoniaks es giebt, so wird doch bis jetzt noch der bei weitem größte Theil der jährlich producirten Ammoniumsalze aus den durch trockene Destillation thierischer oder pflanzlicher Stoffe gewonnenen Flüssigkeiten dargestellt. Man ist auf die Verarbeitung des sogenannten Gaswassers, oder der durch Destillation von Knochen und thierischen

Substanzen gewonnenen Flüssigkeit angewiesen. In neuester Zeit hat man begonnen, die großen Mengen Ammoniak, welche aus den Kohlsöfen entweichen und früher nutzlos in die Luft gingen, in Gestalt von Ammoniumsalzen zu gewinnen. Auch manche Abfallwasser sucht man neuerdings auf das werthvolle Ammoniak zu verarbeiten.

**Eigenschaften.** Das Ammoniak ist ein farbloses Gas, von stechendem, höchst durchdringendem Geruch. Da 2 Volume Ammoniakgas aus 3 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Stickstoff bestehen, so ist sein spezifisches Gewicht gleich der Hälfte der Summe der spezifischen Gewichte dieser beiden Gase in obigem Mischungsverhältnisse, oder:

	Spec. Gew.
1 Volum Stickstoff . . .	0,970467
3 „ Wasserstoff . . .	0,207306
2 „ Ammoniak . . .	1,177773
also 1 „ „ . . .	0,588886

Das von mehreren Beobachtern direct bestimmte spezifische Gewicht des Ammoniakgases stimmt mit dem so berechneten nahezu überein. 1 l des Gases wiegt 0,763 g.

Durch starken Druck läßt sich das Ammoniak zu einer tropfbaren, wasserhellen Flüssigkeit von 0,76 spec. Gew. verdichten <sup>1)</sup>, welche bei  $-33,7^{\circ}$  siedet. Unter einem Druck von 20 Atmosphären und gleichzeitiger Abkühlung auf  $-75^{\circ}$  erstarrt das flüssige Ammoniak zu einer weißen krystallinischen Masse. Es erstarrt gleichfalls, wenn man das flüssige Ammoniak unter der Glocke der Luftpumpe neben Schwefelsäure verdampfen läßt, wobei sich seine Temperatur bis auf etwa  $-87^{\circ}$  erniedrigt. Die Spannkraft der Dämpfe des condensirten Ammoniaks beträgt nach Regnault:

bei $-78,2^{\circ}$ . . . . .	157,95 mm Quecksilber,
„ $-40$ . . . . .	528,61 „ „
„ $-30$ . . . . .	876,58 „ „
„ $-25$ . . . . .	1112,12 „ „
„ $-20$ . . . . .	1397,74 „ „
„ $-10$ . . . . .	2149,52 „ „
„ 0 . . . . .	3162,87 „ „
„ $+10$ . . . . .	4612,19 „ „
„ $+20$ . . . . .	6467,00 „ „
„ $+30$ . . . . .	8832,20 „ „
„ $+40$ . . . . .	11776,42 „ „

Das Gas ist nur schwierig brennbar. In Sauerstoff einströmend oder mit Sauerstoff gemischt brennt es mit grünlicher Flamme. Leitet man einen Strom von Sauerstoffgas in Ammoniakgas, so tritt bei Annäherung einer Flamme oder durch die Berührung mit einem elektrischen Funken Entzündung ein; es bildet sich um den einströmenden Sauerstoff eine grünlichgelbe Flamme, so daß scheinbar der Sauerstoff in dem Ammoniak brennt. Als sauerstoffreies Gas unterhält es die Verbrennung anderer Körper nicht.

Das Ammoniak ist außerordentlich leicht löslich in Wasser und wird davon mit großer Begierde unter starker Wärmeentwicklung absorhirt.

<sup>1)</sup> Nach Faraday, Regnault; vgl. Bunsen, Pogg. Ann. 46, 95.

Die Lösung riecht nach dem Gase und reagirt stark alkalisch (bläut rothes Lackmuspapier). Nach Bunsen nimmt 1 Volum Wasser bei nachstehenden Temperaturen folgende Volume Ammoniakgas auf:

Bei	Bol. H <sub>3</sub> N
0° . . . . .	1050
10° . . . . .	813
15° . . . . .	727
20° . . . . .	654

Auch in Alkohol ist das Gas sehr reichlich löslich.

Mit der Aufnahme des Ammoniaks durch Wasser vergrößert sich das Volum der Flüssigkeit, während das spezifische Gewicht sinkt. Eine scharfe Proportionalität zwischen letzterem und dem Gehalte an Ammoniak findet nicht statt. Zu verschiedenen Zeiten hat man auf Grund von Versuchen Tabellen, welche das spezifische Gewicht von wässrigem Ammoniak und den entsprechenden Gehalt an letzterem angeben, zusammengestellt; natürlich stehen diese Werthe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die folgende, nach Beobachtungen von Carius aufgestellte Tabelle bezieht sich auf die Temperatur 14° C.:

Procentgehalt	Spec. Gew.	Procentgehalt	Spec. Gew.
1	0,9959	19	0,9283
2	9915	20	9251
3	9873	21	9221
4	9831	22	9191
5	9790	23	9162
6	9749	24	9133
7	9709	25	9106
8	9670	26	9078
9	9631	27	9052
10	9593	28	9026
11	9556	29	9001
12	9520	30	8976
13	9480	31	8953
14	9449	32	8929
15	9414	33	8907
16	9380	34	8885
17	9347	35	8864
18	9314	36	8844

Die folgende von Wachsmuth <sup>1)</sup> aufgestellte Tabelle giebt die den verschiedenen specifischen Gewichten entsprechenden Mengen Ammoniak, für die Temperatur 12° C. an, welche in 100 g, resp. in 100 cem Ammoniakflüssigkeit enthalten sind:

Spec. Gewicht	100 g enthalten H <sub>3</sub> N	100 cem enthalten H <sub>3</sub> N	Spec. Gewicht	100 g* enthalten H <sub>3</sub> N	100 cem enthalten H <sub>3</sub> N
0,870	38,4	33,4	0,930	18,3	17,0
0,872	37,7	32,85	0,932	17,7	16,5
0,874	36,9	32,3	0,934	17,1	15,95
0,876	36,2	31,7	0,936	16,5	15,4
0,878	35,45	31,1	0,938	15,9	14,9
0,880	34,7	30,55	0,940	15,3	14,35
0,882	34,0	30,0	0,942	14,7	13,85
0,884	33,3	29,4	0,944	14,1	13,3
0,886	32,6	28,85	0,946	13,55	12,8
0,888	31,9	28,3	0,948	13,0	12,3
0,890	31,15	27,7	0,950	12,4	11,8
0,892	30,5	27,2	0,952	11,9	11,3
0,894	29,8	26,6	0,954	11,3	10,8
0,896	29,1	26,05	0,956	10,8	10,3
0,898	28,4	25,5	0,958	10,25	9,8
0,900	27,7	24,95	0,960	9,7	9,3
0,902	27,1	24,4	0,962	9,15	8,8
0,904	26,4	23,85	0,964	8,6	8,3
0,906	25,75	23,35	0,966	8,1	7,8
0,908	25,1	22,8	0,968	7,55	7,3
0,910	24,5	22,3	0,970	7,0	6,8
0,912	23,85	21,75	0,972	6,5	6,35
0,914	23,2	21,2	0,974	6,0	5,85
0,916	22,6	20,7	0,976	5,5	5,4
0,918	21,95	20,15	0,978	5,0	4,9
0,920	21,3	19,6	0,980	4,5	4,4
0,922	20,7	19,1	0,982	4,05	3,95
0,924	20,1	18,6	0,984	3,55	3,5
0,926	19,5	18,05	0,986	3,05	3,0
0,928	18,9	17,55	0,988	2,6	2,55
			0,990	2,1	2,05

Für 14° C., jedoch nur für einige specifische Gewichte, hat J. H. Smith <sup>1)</sup> die Procente Ammoniak sorgfältigt ermittelt:

Spec. Gew. bei 14°	Proc. H <sub>3</sub> N
0,8933	31,0
0,9116	23,8
0,9246	20,4
0,9400	15,6
0,9536	11,7
0,9780	5,1

<sup>1)</sup> Jahresber. d. Chem. Technol. 1876, 447.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1883, 2.

Die letzteren Werthe stimmen mit den von Wachs-  
muth (s. oben) beobachteten gut überein.

Mit den Säuren verbindet sich das Ammoniak leicht zu Ammoniumsalzen und wird von allen mit größter Begierde verschluckt. Bei einer Temperatur von  $-65^{\circ}$  besteht jedoch zwischen concentrirter Schwefelsäure und flüssigem Ammoniak keine Affinität mehr, das letztere schwimmt auf der ersteren, ohne sich zu verändern, und erst in dem Maße, wie die Temperatur steigt, findet eine ganz allmähliche Verbindung statt.

Manche Salze und namentlich das Chlor Silber und das Chlorcalcium, auch Chlorzink, absorbiren das Ammoniak in großer Menge, beim Erhitzen geben sie es aber leicht wieder ab. Diese Eigenschaft des Ammoniaks wurde von Faraday zuerst benutzt, um das Gas zu verflüssigen. Der eine Schenkel einer gebogenen, starkwandigen Glasröhre wurde mit Chlor Silber-Ammoniak gefüllt und dann der andere leere Schenkel zugeschmolzen; beim Erwärmen der Chlor Silber Verbindung verdichtet sich das Gas in dem stark abgekühlten leeren Schenkel.

Das Ammoniak wird seiner wässerigen Lösung wie auch den Lösungen seiner Salze durch Ackererde entzogen und in einen unlöslichen Zustand versetzt. Thonreiche Erden zeigen dieses Verhalten im höchsten Grade, thonärmere weniger; reiner Kaolin absorbirt nur sehr geringe Mengen reines Ammoniak und nimmt nur Spuren davon aus den Salzen auf. Es ist demnach nicht die eigentliche Thonsubstanz, der diese Eigenschaft zukommt.

Unter dem Einfluß des Funkenstroms eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates wird das Ammoniakgas zerlegt. Es verdoppelt dabei sein Volumen, das Gasgemisch besteht aus 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff. Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn Ammoniakgas durch ein glühendes Rohr geleitet wird, besonders leicht bei Gegenwart von Metallen (z. B. Platin, Gold, Kupfer, Magnesium). Einige Metalloxyde werden durch Ammoniakgas in der Wärme reducirt (z. B. Bleioxyd).

Chlor zerlegt das Ammoniakgas mit größter Leichtigkeit. Läßt man eine wässerige Lösung von Ammoniak tropfenweise in ein abgeschlossenes mit Chlorgas gefülltes Rohr treten, so wird jeder Tropfen unter Lichterscheinung zerlegt. Es verbindet sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Chlor zu Chlorwasserstoff, während der Stickstoff frei wird; die entstandene Chlorwasserstoffsäure bildet mit Ammoniak Salmiak. Nach beendigter Zerlegung enthält das Rohr an Stelle von 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff.

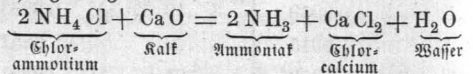
Diese Zerlegung des Ammoniaks, sowie die durch Hitze herbeigeführte erläutern die Zusammensetzung des Ammoniaks. Die Wirkung des Funkenstroms zeigt durch die Volumverdoppelung, daß die Bestandtheile des Ammoniaks im freien Zustande ein doppelt so großes Volumen einnehmen wie in Ammoniak. Da 1 Vol. Chlor sich mit 1 Vol. Wasserstoff verbindet, nach der Zerlegung durch Chlor aber statt 3 Vol. Chlor 1 Vol. Stickstoff vorhanden ist, so wird dadurch der

Beweis geführt, daß im Ammoniak 1 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Wasserstoff verbunden ist.

Ähnlich wie freies Chlor wirken die Salze der unterchlorigen Säure, sowie die entsprechenden Bromverbindungen auf Ammoniak und auf Ammoniaksalze, mit dem Unterschiede jedoch, daß dabei der Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser oxydirt wird, während die Gesamtmenge des Stickstoffs in freier Form abgeschieden wird (siehe Bestimmung desselben mittelst des Azotometers).

Der Nachweis von Ammoniak, resp. Ammoniumsalzen, aus welchen zunächst durch Erwärmen mit einer Base das Ammoniak frei zu machen ist, geschieht folgendermaßen: Man bedeckt das Gefäß mit der zu untersuchenden Substanz nach Zusatz von Natronlauge (oder Kalkmilch) mit einem Uhrglase, an welches ein Streifen befeuchtetes rothes Lackmuspapier (oder Curcumapapier) angebracht ist. Bläuung (resp. Bräunung) der letzteren zeigt die Gegenwart von Ammoniak an; jedoch kann diese Reaction auch durch flüchtige Basen bewirkt werden. — Spuren von Ammoniak werden durch Nessler's Reagens (alkalische Jodkalium-Quecksilberjodid-Lösung) in Gestalt einer rötlichgelben Trübung angezeigt.

**Darstellung des Ammoniaks.** Das Ammoniakgas bereitet man durch Zerlegung eines Ammoniumsalzes mittelst Kalk. Am häufigsten bedient man sich dazu des Salmiaks, dessen Zerlegung durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



Der Salmiak wird fein gepulvert, mit seinem doppelten Gewicht gebrannten Kalks, der ebenfalls fein gepulvert ist, gemischt und in eine Retorte oder einen Kolben gebracht, worauf man das Gemisch mit einer Schicht Kalkpulver bedeckt. Der Apparat wird zunächst mit einem weiten mit Kalihydrat oder gebranntem Kalk gefüllten Rohre verbunden; an diesem ist ein gebogenes Rohr befestigt, welches das Gas in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke leitet. Der ganze Apparat ist in Fig. 150 dargestellt.

Man erhitzt anfangs gelinde. Das sich zuerst entwickelnde Gas treibt die im Apparat enthaltene Luft aus, man läßt dieses daher entweder entweichen, oder wechselt die Glocke, nachdem sich in dieser so viel Gas angesammelt hat, daß man annehmen kann, alle Luft des Apparates sei durch das Ammoniak verdrängt. Nach und nach muß man die Hitze verstärken, weil das poröse Gemenge ein sehr schlechter Wärmeleiter ist; zu Ende der Operation muß das Gefäß, wenn man nicht einen großen Theil des Salmiaks unzerlegt lassen will, nahe zum Glühen kommen, womit jedesmal die Zerstörung des Apparates verbunden ist.

Statt das Gas über Quecksilber aufzufangen, kann man sich auch dazu eines enghalsigen Kolbens bedienen, den man, mit seiner Mündung nach unten gekehrt, über ein verticales Rohr, aus welchem das Gas ausströmt, stellt. Da das Ammoniak leichter als die atmosphärische Luft ist, so verdrängt es diese und sammelt sich in dem

Kolben, welchen man nach beendigter Füllung, wenn man das Gas nicht sofort verbrauchen will, durch Eintauchen in Quecksilber absperrt.

Das aus dem Salmiak des Handels dargestellte Ammoniakgas ist nach Untersuchungen von Staff niemals chemisch rein, weil der Salmiak, wie die übrigen

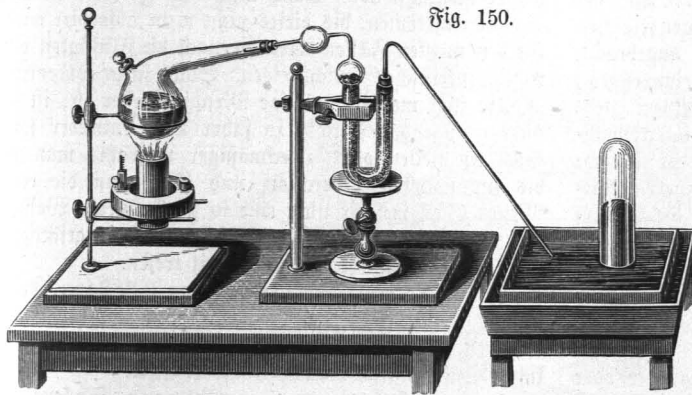
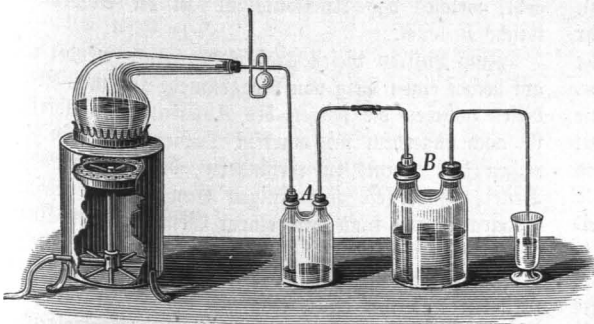


Fig. 150.

fäulichen Ammoniumsalze, immer geringe Mengen fremder, denselben verwandter Salze (s. unten) enthält, deren flüchtige Basen sich dem Ammoniak beimischen. Diese lassen sich dadurch zerstören, daß man eine gesättigte Salmiaklösung mit  $\frac{1}{10}$  ihres Volums concentrirter Salpetersäure kocht. Der Salmiak wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Das aus so behandeltem Salmiak gewonnene Ammoniak unterscheidet sich wesentlich von dem gewöhnlichen durch einen rein stechenden Geruch.

Weit leichter als mit Salmiak ist die Darstellung des Ammoniakgases aus kohlensaurem Ammonium, man verfährt dabei genau auf die beschriebene Weise. Bei der Flüchtigkeit des kohlensauren Salzes ist eine weit niedrigere Temperatur zur Zersetzung erforderlich. Die

Fig. 151.



Schicht Kalk, mit der das Gemenge bedeckt wird, und das mit Kalihydrat oder Kalk gefüllte Rohr verhindern die Verflüchtigung von unzerstörtem Salz vollständig, wenn nicht ganz übermäßig erhitzt wird.

Das Ammoniakgas hat nur beschränkte Verwendung gefunden; für die meisten Zwecke, bei denen man sich des Ammoniaks bedient, bereitet man Lösungen des Gases in Wasser, die mit dem Namen Salmiakgeist oder auch kurz als Ammoniak bezeichnet werden. Da es sich bei der Darstellung solcher Lösungen nicht um

die Entwicklung eines trockenen Gases handelt, so bereitet man es durch Erhitzen eines flüssigen Gemisches von Kalkmilch und Salmiak, aus dem das Gas leicht entweicht, welches sodann in Wasser geleitet wird. Zur Zersetzung von 2 Mol. Salmiak oder 107 Gew.=Th. ist 1 Mol. Kalk oder 56 Gew.=Th. erforderlich; man nimmt jedoch von letzterem stets einen Ueberschuß, und zwar wendet man meistens gleiche Gewichte gebrannten Kalk und Salmiak an. 1 Th. Kalk wird mit 3 Th. Wasser zu Brei gelöst, und dieser nach dem Erkalten in einer Retorte oder einem Kolben mit 1 Th. fein gepulvertem Salmiak vermischt.

Zur Darstellung des Salmiakgeistes in kleinem Maßstabe kann man sich des in Fig. 151 dargestellten Apparates bedienen. Er besteht aus der Retorte, welche durch Glasröhren mit den beiden Flaschen A und B verbunden ist. In die erste Flasche bringt man sehr wenig Wasser, da es nur zur Zurückhaltung fremdartiger Körper, welche das Gas begleiten, z. B. mechanisch mitgerissener Tropfen der Mischung, dienen soll. Die zweite Flasche füllt man ungefähr bis zu  $\frac{3}{4}$  mit Wasser und bezeichnet den Stand der Flüssigkeit durch einen Diamantstrich oder auf eine andere Weise. Bei gelindem Erwärmen, welches auf freiem Feuer, durch glühende Holzkohlen, Gas oder dergl. geschehen kann, löst der Salmiak sich rasch in der Flüssigkeit auf, die Zersetzung geht dann leicht und gleichmäßig von statten. Anfangs wird der größte Theil des Gases in der Waschflasche verdichtet, sobald aber das darin vorhandene Wasser gesättigt ist, geht das Gas auch in das eigentliche Absorptionsgefäß (B) und wird dort von dem Wasser mit großer Begierde aufgesogen, so daß namentlich im Anfange keine Gasblase an die Oberfläche der Flüssigkeit gelangt.

In dem Maße, wie das Ammoniak aus der Retorte angetrieben wird, muß man auch die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen, da die letzten Theile Ammoniak erst beim Siedepunkt des Wassers entweichen. Dann geht aber auch eine beträchtliche Menge Wasserdampf in die Vorlagen und wird größtentheils in der Waschflasche verdichtet. Sobald man aber bemerkt, daß derselbe auch in den Absorptionsapparat geht, thut man besser, diesen abzunehmen und die Waschflasche vorsichtig abzukühlen, da sonst die Wasserdämpfe den fertigen Salmiakgeist nicht allein verdünnen, sondern auch durch das Erwärmen das schon absorbirte Ammoniakgas wieder austreiben würden. Die in der Waschflasche befindliche Flüssigkeit kann man zu mancherlei Zwecken anwenden, z. B. zur Darstellung von Eisenoxydhydrat oder man kann es auch bei einer nächsten Operation zur Darstellung der Kalkmilch statt Wasser anwenden, nachdem man den Kalk gelöst hat, und es so wieder verwerthen.

Am Ende der Operation kann sehr leicht eine Contraction im Inneren des Apparates stattfinden, entweder

durch eine plötzliche Condensation der Wasserdämpfe oder durch eine Absorption des über der Flüssigkeit stehenden Ammoniakgases. Alsdann würde sich das Gleichgewicht des Druckes wieder herstellen, indem die Flüssigkeit aus dem einen Gefäß in das andere gepreßt würde. Um dieses zu vermeiden, sind an jedem Theil des Apparates Sicherheitsröhren vorhanden. Die gebogene Röhre schützt die Retorte, in den übrigen Flaschen sind in dem einen Tubulus zwei Röhren angebracht, eine weite, oben und unten offene, und eine engere, welche durch die weite Röhre geht; die letztere steht höchstens einen Centimeter tief in der Flüssigkeit, während die andere bis nahe auf den Boden der Flasche reicht; sobald daher eine Contraction im Inneren stattfindet, wird die atmosphärische Luft durch die Sicherheitsröhre in den Apparat treten und das Gleichgewicht wieder herstellen. Diese Art von Sicherheitsröhre hat noch den Vortheil, daß man den Apparat weit leichter auseinander nehmen kann, und daß sie bei Weitem nicht so zerbrechlich ist, wie andere Arten dieses Instrumentes.

Je nachdem man das Ammoniakgas längere oder kürzere Zeit die Absorptionsflüssigkeit durchströmen läßt, um so gehaltreicher wird die Lösung werden. Eine vollständig gesättigte Lösung darzustellen, ist jedoch schwierig und unpraktisch, weil eine nahezu gesättigte Lösung das Gas nicht mehr mit derselben Begierde absorbiert, wie eine schwache Lösung und mithin ein großer Theil des Gases unverdichtet entweicht, wodurch Verluste herbeigeführt werden. Dazu kommt noch, daß die absolut gesättigte Flüssigkeit, welche in 100 Th. etwa 37 Th. Ammoniak enthält, schon unter dem Gefrierpunkt des Wassers siedet; bei einem Gehalt von 25 Proc. Ammoniak liegt der Siedepunkt noch innerhalb der Temperatur der Luft bei gewöhnlicher Sommervärme. So stark gesättigte Flüssigkeiten würden daher freiwillig den größten Theil ihres Ammoniakgehalts verdunsten lassen und in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, diese durch den von dem frei werdenden Gas ausgeübten Druck zersprengen. Wegen dieser Uebelstände stellt man für den Handel gewöhnlich nur eine Flüssigkeit von sehr annähernd 10 Proc. Ammoniakgehalt dar, welche 0,960 spec. Gew. hat. Jedoch kommt auch eine 20 proc. Lösung von 0,925 spec. Gew. vor. Für einzelne Zwecke bereitet man eine concentrirtere Flüssigkeit mit 23 Proc. Ammoniak und 0,916 spec. Gew., es ist dies der Liquor Ammonii caustici fortis.

Nach Beendigung der Operation hat man das spezifische Gewicht der Flüssigkeit in dem Absorptionsapparate zu bestimmen. Wenn man so lange gearbeitet hat, daß nicht mehr alle Gasblasen rasch absorbiert wurden, so wird das spezifische Gewicht niedriger als 0,96, also vielleicht 0,94 bis 0,95 sein. Man fügt nun so viel Wasser hinzu, bis das spezifische Gewicht genau 0,96 ist, und notirt sich den Stand der Flüssigkeit an der Flasche. Dabei muß man sich aber merken, wie viel Wasser erforderlich war, um die richtige Dichtigkeit hervorzubringen, und bei einer nächsten Operation diese Menge zu dem ursprünglichen Volum hinzuzufügen. Wenn man dann so lange Ammoniakgas einleitet, bis die Flüssigkeit den oberen Punkt erreicht, welchen man bei der vorigen Operation bezeichnet hat, so ist

man sicher, einen Salmiakgeist von der richtigen Concentration zu erhalten.

Will man die concentrirtere Lösung bereiten, so stellt man die Absorptionsflasche in ein geräumiges mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß, in welchem Eisstücke schwimmen, und küßt auf diese Weise das Absorptionswasser möglichst ab. Dann läßt man so lange Ammoniakgas einströmen, bis dieses nicht mehr absorbiert wird. In den meisten Fällen wird hiernach die Flüssigkeit das richtige spezifische Gewicht zeigen. Sollte sie zu concentrirt sein, so fügt man die nöthige Menge Wasser zu; ist sie nicht genügend gesättigt, so fährt man entweder fort, Gas einzuleiten oder zweckmäßiger verwahrt man sie bis zur nächsten Operation und läßt dann die erste Menge Gas, welcher nicht eine so große Menge Wasserdampf beigemischt ist, in die schon nahezu gesättigte, immer stark abzukühlende Flüssigkeit treten.

Die noch concentrirtere Lösung von 0,882 spec. Gew. ist nur in die englischen Pharmakopöen aufgenommen, dieselben führen aber neben derselben noch den gewöhnlichen Salmiakgeist von 0,960 spec. Gew.

Zur Darstellung großer Mengen Salmiakgeist eignet sich der in Fig. 152 dargestellte Apparat sehr gut. Man bringt 100 kg Salmiak oder schwefelsaures Ammonium in den Kessel A und vermischt das Salz durch heftiges Umrühren mit 100 kg gebranntem Kalk, der vorher mit circa 300 kg Wasser gelöscht ist, mit der Vorsicht, daß man erst die ganz kalt gewordene Kalkmilch hinzufügt. Die Entwicklung des Ammoniakgases würde sonst stattfinden, ehe man den Apparat geschlossen hat, wodurch dem Arbeiter große Unannehmlichkeiten entstehen. Dann lutirt man den Deckel B mit dem Helme auf den Kessel und verbindet letzteren mit dem Kühlrohr. Der Schnabel des Rohres C geht in einen großen Ballon E, der durch einen zweifach durchbohrten Kork verschlossen ist. Die eine Oeffnung nimmt den Schnabel des Kühlrohres auf, während durch die andere ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr geht, welches das Ammoniakgas in die Absorptionsflasche F leitet.

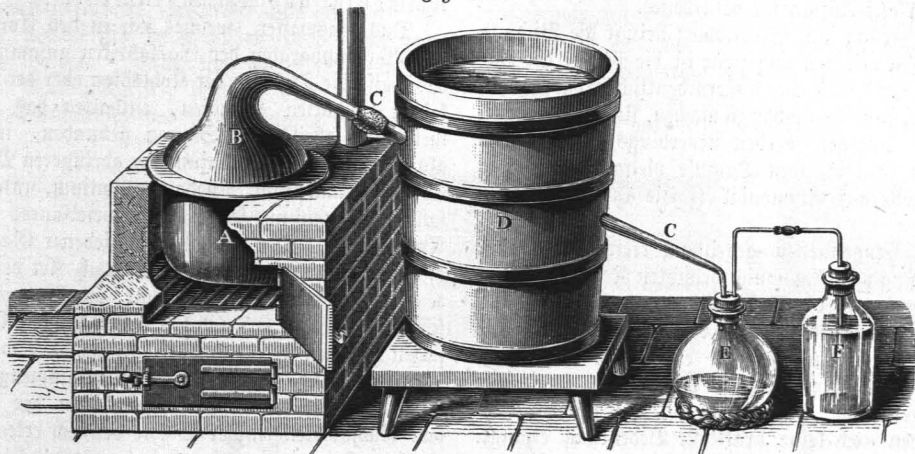
Zum Lutiren dieser großen Apparate wendet man am besten einen Teig von Roggenmehl an; man streicht diesen zwischen die Fugen des Apparats und überklebt sie noch außerdem mit starkem Papier. Um ein Zerreißen des Lutums zu verhindern, beschwert man den Deckel des Kessels mit einigen Gewichten. Kleinere Apparate lutirt man mit einem Gemenge von Eiweiß und gepulverter Kreide.

Man thut am besten, den Apparat Abends herzurichten und ihn dann während der Nacht stehen zu lassen, um das Lutum erhärten zu lassen. Am folgenden Morgen zündet man das Feuer unter A an. Das Ammoniakgas entweicht durch das eiserne Kühlrohr C, welches in dem Wasserbottich D liegt; hier werden alle Wasserdämpfe verdichtet und absorbieren einen Theil des Ammoniaks. Die Lösung fließt in den Ballon E, der größte Theil des Gases entweicht aber durch die gebogene Glasröhre und wird in der Flasche F condensirt. Diese bleibt so lange stehen, bis ihr Inhalt das gewünschte spezifische Gewicht erreicht hat, wird dann mit einer anderen vertauscht, die frisches Wasser enthält,

und so fort, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Man thut am besten, stets dieselben Gefäße anzuwenden, und an ihnen den Stand, welchen die Flüssigkeit im Ballon einnimmt, wenn die Füllung des Kessels erschöpft ist, und das Volum des fertigen Salmiakgeistes an der Flasche zu bemerken. Man hat alsdann bei späteren Operationen stets einen Anhaltspunkt, wonach man seine

Manipulationen einrichten kann. 100 kg Salmiak, d. i. Chlorammonium, entsprechen 32 kg Ammoniakgas. Von diesem findet sich ein Theil in dem Ballon *E*, welcher nach vollendeter Operation durchschnittlich 100 kg Flüssigkeit von ungefähr 0,965 spec. Gew. enthält; dieses entspricht circa 9,5 kg Ammoniak, der Rest, also 22,5 kg, wird als reiner Salmiakgeist gewonnen. Wenn

Fig. 152.



man diesen so concentrirt macht, daß sein spezifisches Gewicht 0,960 ist, und er also 10 Proc. Ammoniak enthält, so kann man 225 kg Salmiakgeist gewinnen. Diese Zahlen sind natürlich nur approximativ, sie können indessen einen Anhalt bei der Fabrication geben. Die Flüssigkeit in dem Ballon ist gewöhnlich etwas gefärbt und muß daher als ein geringeres Präparat verwerthet werden; sie ist indessen für viele technische Zwecke, z. B. in der Rattendruckererei u. s. w., vollkommen geeignet; hat man aber dafür keinen Absatz, so kann man sie bei der nächsten Operation statt reinen Wassers in den Kessel bringen.

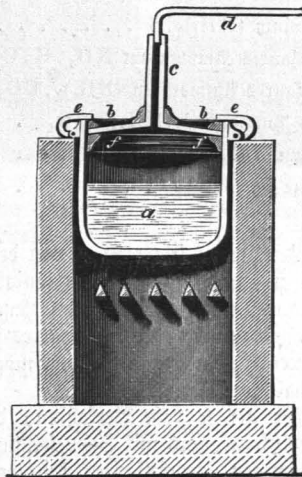
Durch eine einfache Vorrichtung an diesem Apparate kann man einen großen Theil des Feuers ersparen. Wenn man nämlich einen mittelst eines Hahnes zu verschließenden Trichter auf dem Deckel des Kessels angebracht hat, so kann man den Salmiak und den gebrannten Kalk in trockenem Zustande in den Apparat bringen und die nöthige Menge Wasser erst unmittelbar vor der Operation durch den Trichter in den Kessel fließen lassen. Durch die beim Löschen des Kalkes frei werdende Wärme wird dann die Flüssigkeit so weit erhitzt, daß ein großer Theil des Ammoniaks von selbst übergeht. Man hat hierbei aber für eine sehr gute Abführung Sorge zu tragen, weil durch die plötzlich frei werdende Wärme die Entwicklung des Gases so plötzlich und stürmisch geschieht, daß leicht ein Theil davon absorbiert entweicht.

Der vorstehend gezeichnete Apparat ist auf die Darstellung großer Mengen Salmiakgeist berechnet und daher nur in chemischen Fabriken verwendbar. Für den gewöhnlichen Bedarf der Apotheken, selbst größerer Geschäfte, genügt der in Fig. 153 dargestellte Apparat vollkommen. *a* ist ein Kessel von Gußeisen, der in seinem Inneren mit einem Rande *f* versehen ist; auf

diesem ruht der Deckel *b* und wird durch die Klammern *e* darauf befestigt. *c* ist das Abzugsrohr für das Ammoniakgas, welches durch die Glasröhre *d* entweicht und in einem System von Woulff'schen Flaschen verdichtet wird. Der Kessel *a* wird auf einem gewöhnlichen Windofen erhitzt.

Bei den mannigfachen Anwendungen des Ammoniaks hat man versucht, es nicht erst durch Abscheidung

Fig. 153.



aus den Ammoniumsätzen, sondern aus billigeren Rohstoffen darzustellen. Der daraus gewonnene Salmiakgeist ist für die meisten technischen Zwecke brauchbar; soll derselbe für chemische oder pharmaceutische Verwendungen rein sein, so muß er auf dem beschriebenen Wege gewonnen werden.

**Darstellung von Ammoniak und Ammoniumsalzen im Großen.** Als Rohmaterial, aus welchem heutzutage fast alles Ammoniak, resp. alle Ammoniumsalze bereitet werden, dient das wässerige Destillationsproduct der Steinkohlen, deren Stickstoff sich darin größtentheils als Ammoniak in freier und in gebundener Form findet: das sogenannte Gaswasser. Früher ein lästiges Nebenproduct der Leuchtgasfabriken, wird dasselbe jetzt sorgsam auf Ammoniak verarbeitet.

Jede Feuerung mit Steinkohlen bringt die Bildung von Ammoniak mit sich, und zwar ist die Menge des entstehenden Ammoniaks eine außerordentlich große; allein alle Versuche, dasselbe nutzbar zu machen, sind bislang fehlgeschlagen. Dagegen werden neuerdings die aus den Kohlsöfen entweichenden Dämpfe vielfach mit Erfolg condensirt und auf Ammoniak (sowie auf Theer) verarbeitet<sup>1)</sup>.

Diesen Bezugsquellen gegenüber treten die früher zur Gewinnung von Ammoniak benutzten Rohmaterialien, wie gefaulter Harn, die Destillationsprodukte thierischer Abfälle, sowie der Knochen, in den Hintergrund. Die in neuester Zeit aufgetauchten Vorschläge zur Verwerthung des Ammoniaks der Siedwasser, sowie der Dösmoswasser und Clutionslaugen der Rübenzuckerfabriken haben noch keine praktische Bedeutung erlangt. Vollständig aufgegeben ist die Gewinnung von Ammoniak aus Guano, weil dieses Rohmaterial für diesen Zweck viel zu theuer ist.

Bei allen Processen wird in erster Linie eine wässerige Lösung von Ammoniak erhalten, welche man entweder direct verwerthet oder durch Zusammenbringen mit Säuren in die entsprechenden Salze überführt. Von letzteren ist das schwefelsaure Ammonium am wichtigsten.

1. Verarbeitung von Gaswasser auf Ammoniak und Ammoniumsalze.

Das Gaswasser, welches sich in den Condensatoren und Waschapparaten der Gasfabriken ansammelt, sowie das wässerige Destillat der Kohlsöfen oder der mit Steinkohlen beschickten Hochöfen, enthalten das Ammoniak theils frei theils an Säuren gebunden, insbesondere als kohlen-saures Ammonium, in geringeren Mengen als Schwefelammonium, Rhodanammonium, unterschweflig-saures Ammonium, selten als schwefelsaures und Chlorammonium. Der Gehalt verschiedener Gaswässer an diesen Verbindungen wechselt, je nach Art der vergasteten Kohle, ungemein; der Gehalt an Ammoniak selbst schwankt zwischen 0,5 und 1,8 Proc., der an Ammoniumsalzen zwischen 1 und 5 Proc. Folgende Tabelle, welche Gerlach nach seinen Analysen zusammengestellt hat, läßt die erheblichen Verschiedenheiten der Gaswässer von Gasfabriken einiger Städte deutlich erkennen. Die Zahlen sind die in Grammen ausgedrückten Mengen der in der ersten Columne bezeichneten Körper auf je 1 l Gaswasser.

	Chemnitz, Zwickauer Kohle	Andere Stadt in Sachsen Zwickauer Kohle	Donn, Ruhrkohle	Trier, Saarkohle	Zürich, Saarkohle
Ammoniak im Ganzen $\text{NH}_3$ . . . . .	12,09	9,40	18,12	15,23	3,47
Unterschwefligsaures Ammonium $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{S}_2 \text{O}_3$ . .	1,036	1,628	5,032	2,072	0,296
Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{S}$ . . . . .	0,340	0,646	6,222	2,468	1,428
Doppelt kohlen-saures Ammonium $\text{NH}_4 \cdot \text{H} \cdot \text{CO}_3$ .	1,050	1,470	2,450	} 33,763	} 5,856
Einfach kohlen-saures Ammonium $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{CO}_3$ . .	4,560	7,680	33,120		
Schwefelsaures Ammonium $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{S} \text{O}_4$ . . . .	0,462	0,858	1,320	} 4,922	} 1,926
Chlorammonium $\text{NH}_4 \text{Cl}$ . . . . .	30,495	17,120	3,745		
Ammoniumsalze im Ganzen . . . . .	37,943	29,402	51,889	43,225	9,506

Da der Werth eines Gaswassers von der Quantität des daraus zu gewinnenden Ammoniaks abhängt, andererseits aber die Befreiung des Leuchtgases von Ammoniak wünschenswerth ist, so liegt es im Interesse der Gasproduzenten, ein Gaswasser von möglichst hohem Ammoniakgehalt zu liefern.

Das früher geübte rohe Verfahren, durch directe Sättigung des Gaswassers mit Schwefelsäure und nachheriges Eindampfen schwefelsaures Ammonium zu gewinnen, hat man aufgegeben, da das Product durch theerige Stoffe verunreinigt, auch das Eindampfen der

schwachen Lösungen kostspielig und das Entweichen von Schwefelwasserstoff sehr lästig ist.

Jetzt wird allgemein das Ammoniak des Gaswassers in passenden Apparaten ausgetrieben, um in Vorlagen condensirt, resp. in Salze übergeführt zu werden. Zur Austreibung alles Ammoniaks bedient man sich des Kalks; häufig erhitzt man zunächst das Gaswasser für sich, damit das freie Ammoniak und seine flüchtigen Salze abgegeben werden, und mischt dann erst Kalk hinzu. Zuweilen wird ganz ohne Zusatz von letzterem gearbeitet, also auf Zerlegung der „fixen“ Ammonsalze verzichtet.

Die mannigfaltig gestalteten Apparate, welche zu obigem Zweck construirt sind, sollen ein an Ammoniak möglichst reiches Product liefern und zugleich eine vollständige Erschöpfung des Rohmaterials bewirken. Dies wird entweder durch eine auf Rectification oder Dephleg-

<sup>1)</sup> Man schätzt die Menge der jährlich verkohlten Steinkohlen auf 18 Millionen Tonnen (à 1000 kg); daraus könnten circa 59000 Tonnen schwefelsaures Ammonium gewonnen werden (vergl. G. L. Winkler, Jahresber. d. Chem. Techn. 1884, 1250).



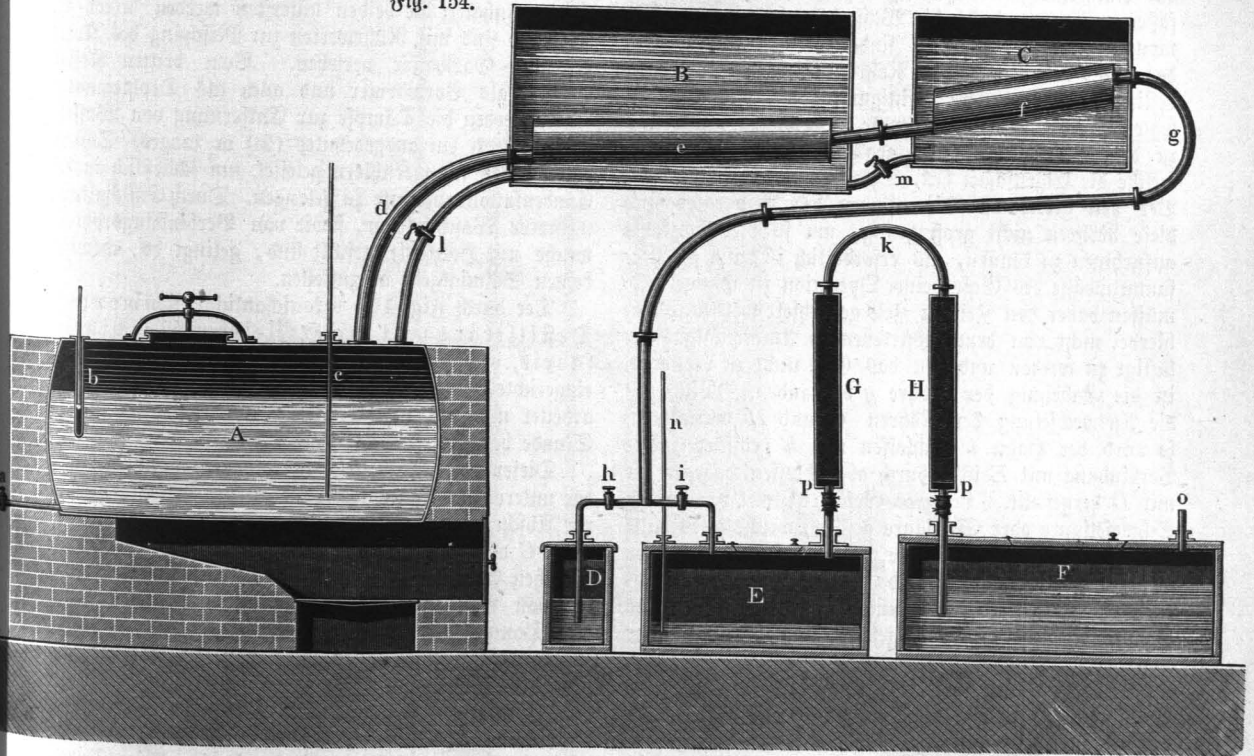
mation der Dämpfe gerichtete Construction erreicht; in manchen Apparaten sind diese beiden Principien combinirt. — Die Art der Heizung solcher Apparate ist sehr verschieden (directe Feuerung, directer oder indirecter Dampf). Man sucht immer die Wärme der Dämpfe möglichst auszunutzen (zum Vorwärmen von Gaswasser zc.).

Die Zahl der zur Verarbeitung von Gaswasser vorgeschlagenen Apparate ist sehr groß. Von denselben sollen nur einige, welche sich im Großbetriebe bewährt haben, beschrieben werden. Nicht nur die Gewinnung von Ammoniak (Salmiakgeist), sondern auch die sich anschließende Darstellung des schwefelsauren Ammoniums

soll berücksichtigt werden<sup>1)</sup>. In einem weiter unten folgenden Abschnitte ist dieses Salz nebst anderer, in Betracht kommenden Ammoniumsalzen näher beschrieben.

Gewinnung von Salmiakgeist aus Gaswasser. — Nach dem früher ausgeübten Verfahren (eins der ältesten ist das von Watson 1828 patentirte) wird das Ammoniak aus dem Gaswasser durch Erhitzen ausgetrieben und in Wasser aufgefangen. Man gewinnt so nur eine schwache Lösung von Ammoniak. Die neueren Apparate bezwecken eine methodische Destillation, durch welche während der Operation selbst eine Anreicherung des Ammoniakgehalts der Dämpfe und

Fig. 154.



Abscheidung fremder Bestandtheile bewirkt wird. Viele dazu dienende Apparate sind den Spiritus-Destillirapparaten nachgebildet.

Der von Rose (in Schöningen) construirte Apparat bezweckt die Gewinnung einer starken Ammoniakflüssigkeit durch Dephlegmation der aus dem Gaswasser entweichenden Dämpfe. Unter Dephlegmation versteht man die theilweise Verdichtung der Dämpfe, wodurch eine Scheidung in einen weniger flüchtigen Theil (wesentlich Wasser) und in einen flüchtigen (Ammoniak) erfolgt. Die Einrichtung des Apparates wird durch Fig. 154 erläutert.

Derselbe besteht aus einem liegenden Dampfkessel A, zwei Vorwärmern B und C und drei Verdichtungsgefäßen DEF. Das mit Kalkmilch versetzte Gaswasser wird in dem mit dem Abblrohr und Hahn a, dem Thermometer b und dem in die Flüssigkeit eintauchenden, oben und unten offenen Rohr c versehenen

Kessel A zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe entweichen durch das Rohr d und treten in den in B geneigt liegenden Cylinder e, in welchem sie theilweise, unter Abgabe ihrer Wärme an das in B enthaltene Gaswasser, verdichtet werden. Der nicht condensirte Theil der Dämpfe unterliegt in dem zweiten Cylinder f einer weiteren Dephlegmation. Alles, was hier abgeschieden wird, fließt in den ersten Cylinder zurück und gelangt, da dieser gegen den Kessel geneigt liegt, mit dem in e abgeschiedenen Theil als Flüssigkeit nach A zurück. Durch diese Dephlegmation wird aus dem Dampf der größere Theil des Wassers und daneben die mit den Wasserdämpfen verflüchtigten Bestandtheile des Theers fast vollständig abgeschieden. Die übrig bleibenden

<sup>1)</sup> Vergl. besonders G. Lunge's Industrie der Steinkohlentheerdestillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung (Braunschweig 1882).

ammoniakreichen Dämpfe treten in das Rohr *g*, welches sich an seinem unteren Ende in zwei mit den Hähnen *i* und *h* versehene Röhren gabelt, von denen die eine bis nahezu auf den Boden von *D* reicht, die andere aber kurz unter dem Deckel von *E* mündet. Bei geschlossenem Hahne *h* und geöffnetem Hahne *i* treten die Dämpfe in die Vorlage *E* und verdichten sich unter Abscheidung von Wasser und Resten von Theer theilweise, während von hier fast völlig entwässertes Ammoniakgas durch die unter einander durch *k* verbundenen Röhren *G* und *H* entweicht und durch das am unteren Ende von *H* befestigte Rohr in das in dem Verdichtungsgefäß *F* befindliche Wasser geleitet wird. Hier wird das Ammoniakgas vollständig absorbiert, die in den Gefäßen enthaltene, durch die Wasserdämpfe und das Ammoniakgas verdrängte Luft findet ihren Ausgang durch das Rohr *o*. Die beiden Röhren *G* und *H* sind dazu bestimmt, eine weitere Reinigung des Gases von den letzten Spuren der Theerdämpfe zu bewirken. Sie sind zu dem Behufe mit frisch geglüheter Holzkohle gefüllt, welche die Eigenschaft hat, Theerdämpfe zu absorbieren. Bei den gewählten Dimensionen des Apparates sind diese Röhren nicht groß genug, um so viel Holzkohle aufnehmen zu können, als erforderlich ist, um die Gesamtmenge des Gases einer Operation zu reinigen, sie müssen daher von Zeit zu Zeit gewechselt werden. Um hierbei nicht von dem ausströmenden Ammoniakgas belästigt zu werden und um das Gas nicht zu verlieren, ist die Gabelung der Röhre *g* vorhanden. Will man die Auswechslung der Röhren *G* und *H* vornehmen, so wird der Hahn *i* geschlossen und *h* geöffnet. Die Verbindung mit *E* ist dadurch abgeschlossen, dagegen die mit *D* hergestellt. Letzteres Gefäß ist mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure gefüllt, welche alles Ammoniak aufnimmt. Sind die Röhren *G* und *H* wieder an ihre Stelle gebracht und ist Alles wieder luftdicht verschlossen, so wird das Ammoniak durch Oeffnen des Hahnes *i* wieder nach *E* geleitet und *h* wird wieder abgesperrt.

In dem Maße wie die Flüssigkeit in *A* ärmer an Ammoniak wird, steigt der Siedepunkt derselben, welcher an dem in einem unten geschlossenen Rohre *b* stehenden Thermometer beobachtet wird. Erfahrungsgemäß ist alles Ammoniak abgegeben, wenn die Temperatur der Flüssigkeit auf 102° gekommen ist. Die erschöpfte Flüssigkeit wird dann durch Oeffnen des Hahnes *a* abgelassen, wobei durch das offene Rohr *c* Luft von außen eindringt; nach der Entleerung des Kessels werden die Hähne *l* und *m* geöffnet, um dadurch den Inhalt der Vorwärmer *B* und *C* in den Kessel fließen zu lassen. Hier wird die nöthige Menge Kalk zugesetzt und die Destillation von Neuem begonnen.

Die Concentration des in der Vorlage *F* gewonnenen Ammoniaks richtet sich nach der Menge des dort eingefüllten Wassers und nach der Menge und dem Gehalt des destillirten Gaswassers. Man kann eine Concentration erreichen, welche einem specifischen Gewicht 0,910 entspricht. Das in *E* condensirte ist weniger rein, man kann es entweder als zweite Sorte verwerten, oder es bei der nächsten Operation wieder mit in den Kessel bringen.

Zur Beseitigung der Theerdämpfe, welche bei dem Rose'schen Apparat die unbequeme Anwendung der Kohlenzylinder erforderlich macht, leitet Pfeifer in der Pariser Gasanstalt die Ammoniakdämpfe durch Olivenöl, welches die Theerdämpfe zurückhält. Jedes andere fette Del wird dabei dieselben Dienste leisten. Die gebrauchten Oele können durch Erhitzen von den Bestandtheilen des Theers befreit und endlich nach längerem Gebrauch auf Schmiermaterialien verarbeitet werden.

Nach M. Seidel<sup>1)</sup> ist in der Fabrik von Jaffé und Darmstädter (Berlin) folgender Apparat zur Gewinnung von Salmiakgeist in Thätigkeit. Derselbe besteht aus drei über einander liegenden Kesseln (von ca. 50 hl Inhalt); die beiden untersten werden direct geheizt und sind mit Rührwerken zur Mischung des Kalks mit dem Gaswasser versehen. Vom dritten Kessel, welcher als Vorwärmer und auch als Dephlegmator dient, werden die Dämpfe zur Entfernung von Wasserdampf durch ein ausgedehntes (20 m langes) System von Liebig'schen Kühlern geleitet, um schließlich in die Condensationsapparate zu gelangen. Durch Einschaltung mehrerer Waschflaschen, sowie von Verbindungsrohren, welche mit Holzkohle gefüllt sind, gelingt es, chemisch reinen Salmiakgeist darzustellen.

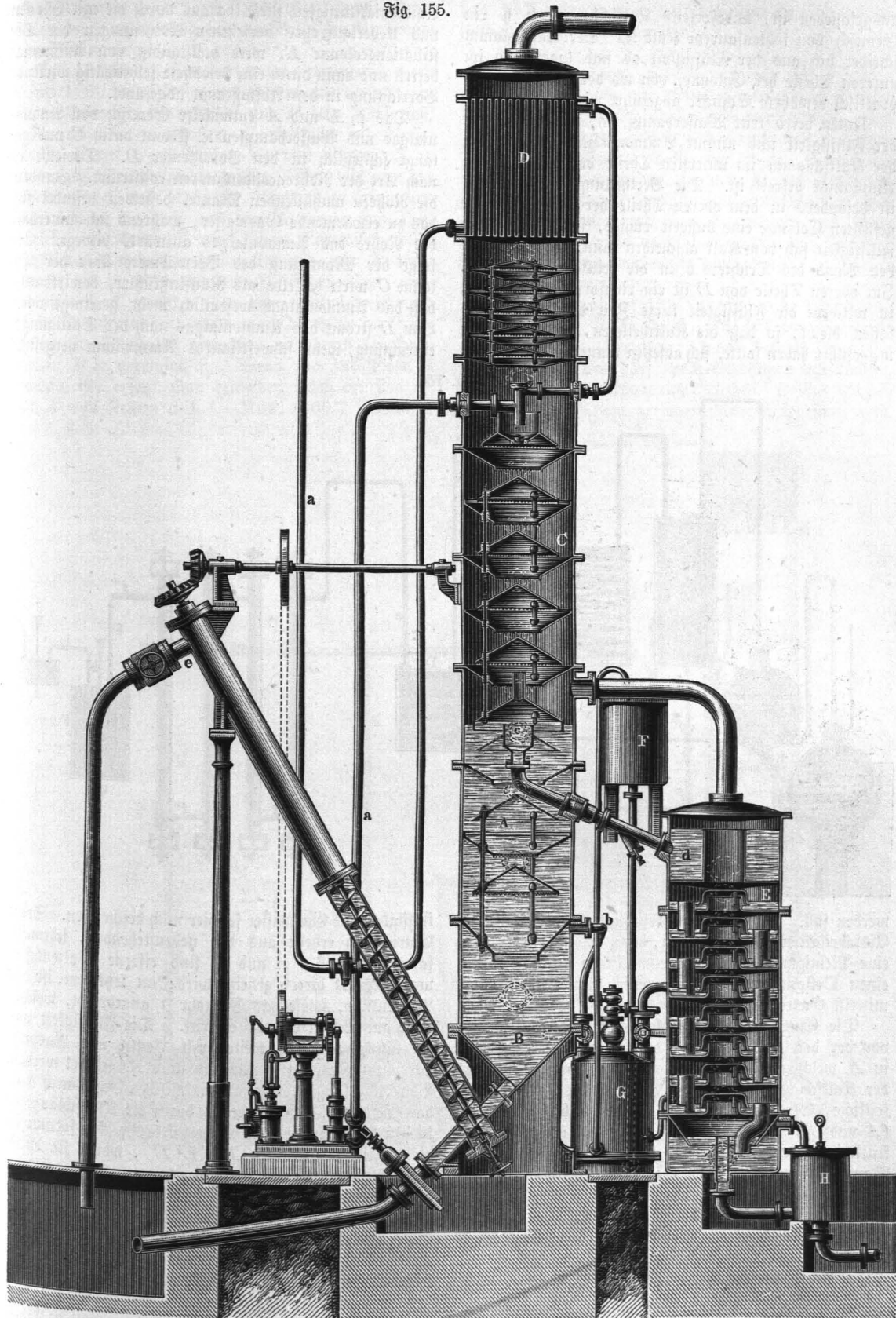
Der durch Fig. 155 veranschaulichte Ammoniakdestillirapparat der Halle'schen Maschinenfabrik, von F. Pamppe construirt, ist ein zweckmäßig eingerichteter Colonnenapparat, welcher continuirlich arbeitet und bis zu 10000 l Ammoniakwasser in der Stunde bewältigen kann.

Dieser Apparat besteht in seinen Haupttheilen aus der unteren Destillationscolonne *A* mit der Einrichtung zur Abscheidung des Kalkschlammes *B*, der oberen Colonne *C* mit dem darüber montirten Vorwärmer *D*, der seitlichen Colonne *E* mit der selbstthätigen Abführung des von Ammoniak befreiten Wassers *H* und endlich dem Dampfdruckregulator *F* und *G*.

Das Ammoniakwasser wird von einem Reservoir unter constantem Druck, also in stets gleicher Menge, dem Vorwärmer *D* zugeführt, fließt aus diesem durch die Rohrleitung *a* in die Destillationscolonne darunter und mischt sich dabei mit der durch eine kleine Druckpumpe in entsprechender Menge zugeführten Kalkmilch. Das Gemisch beider vertheilt sich auf der Oberfläche einer Anzahl vertiefter und kegelförmig erhöhter Böden, von denen die vertieften Böden am inneren Rande, die erhöhten am äußeren Rande mit Zacken versehen sind, um die Vertheilung der Flüssigkeit zu erleichtern. Durch die von unten aufsteigenden heißen Dämpfe und Gase wird die Flüssigkeit allmähig bis zu der Grenze erwärmt, bei der die Zerlegung der Ammoniaksalze erfolgt und das Ammoniak in den Gaszustand übergeht. Der untere Theil dieser Colonne ist ebenso construirt, wirkt jedoch nicht durch Oberflächenverdampfung, sondern ist bis zu einer gewissen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt und enthält einestheils Ammoniakflüssigkeit, in der bereits das Ammoniak aus seinen Verbindungen

<sup>1)</sup> A. W. Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Ind. u., I. Abtheilg., S. 195 (Braunschweig 1875).

Fig. 155.



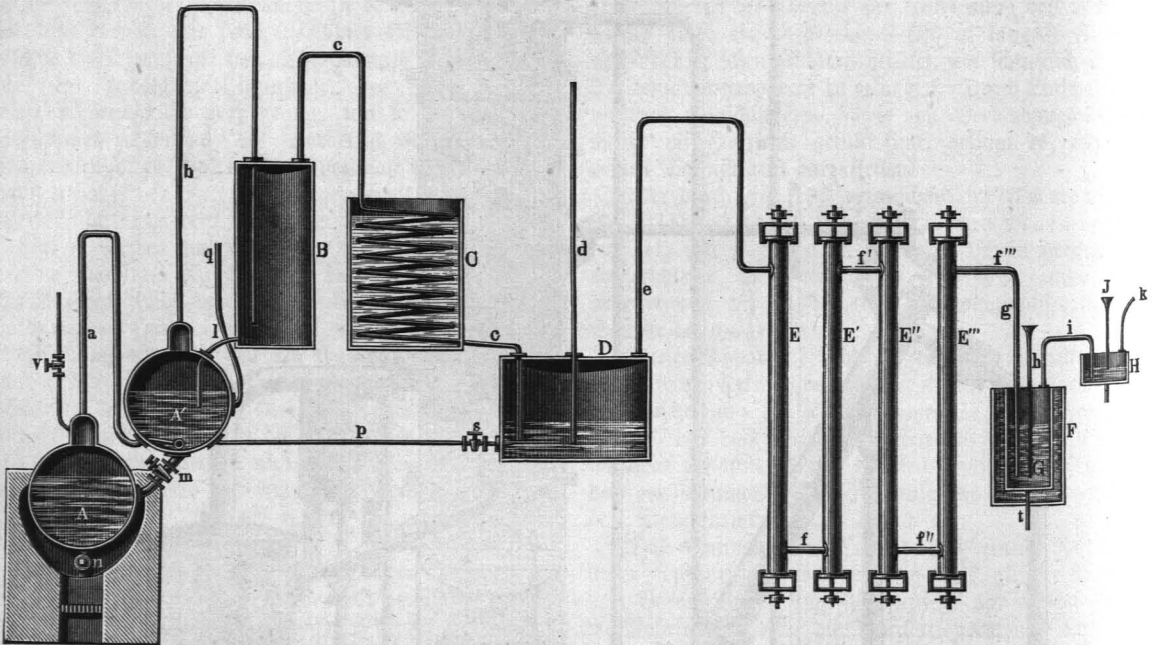
ausgeschieden ist, andererseits Kalkschlamm, d. h. ein Gemisch von kohlensaurem Kalk zc. Der Kalkschlamm scheidet sich aus der Flüssigkeit ab und lagert sich im unteren Theile der Colonne, von wo derselbe durch eine praktisch bewährte Schnecke abgeführt wird.

Unten bei *b* tritt Wasserdampf ein, vertheilt sich in der Flüssigkeit und nimmt Ammoniakgas auf, so daß der Kalkschlamm im untersten Theile der Colonne von Ammoniak befreit ist. Die Vertheilung des Dampfes ist besonders in dem oberen Theile der mit Flüssigkeit gefüllten Colonne eine äußerst ruhige, so daß die klare Flüssigkeit sich vom Kalk abscheiden kann; sie fließt über den Rand des Trichters *c* in die seitliche Colonne *E*. Im oberen Theile von *E* ist ein ringförmiger Raum *a*, in welchem die Flüssigkeit kurze Zeit der Ruhe überlassen bleibt, so daß die Kalktheilchen, welche dieselbe mitgeführt haben sollte, sich absetzen können. Die geklärte

Ammoniakflüssigkeit fließt darauf durch die mit Glocken und Ueberlaufrohre versehenen Abtheilungen der Destillationscolonne *E*, wird vollständig von Ammoniak befreit und dann durch eine bewährte selbstthätig wirkende Vorrichtung in den Abflußcanal abgeführt.

Das in *E* und *A* entwickelte Gemisch von Ammoniakgas und Wasserdämpfen zc. strömt durch *C* und gelangt schließlich in den Vorwärmer *D*. Derselbe ist nach Art der Röhrencondensatoren construirt. In dem die Röhren umhüllenden Mantel desselben befindet sich das zu erwärmende Gaswasser, während sich innerhalb der Röhre das Ammoniakgas aufwärts bewegt. Infolge der Montirung des Vorwärmers über der Colonne *C* wirkt derselbe als Rückflusfühler, bewirkt also, daß das Ammoniakgas wesentlich mehr gereinigt wird. Von *D* strömt das Ammoniakgas nach der Sättigungseinrichtung, wenn schwefel-saures Ammonium hergestellt

Fig. 156.



werden soll. Ist dagegen beabsichtigt, Salmiakgeist für Eisfabrikation zc. zu erzeugen, dann erfolgt vorher noch eine Reinigung von emphyreumatischen Stoffen durch einen Delscrubber und von wenig Schwefelwasserstoff mittelst Gasreinigungsmasse.

Die Einrichtung der Colonne *A* unterscheidet sich von der der Colonne *C* nur durch die größeren Böden in *A*, welche auch mehr geneigt sind als die in *C*, damit der Kalkschlamm sich nicht daran festsetzen kann. — Die seitliche „Glockencolonne“ (*E*), sowie die beiden anderen (*A* und *C*), haben sich überhaupt als Theile von Destillirapparaten gut bewährt. Das Gleiche gilt von dem Dampfdruckregulator (*F*, *G*), dessen Construction im Art. Alkohol, S. 511, beschrieben ist.

Ein von Elvers und Müller-Pač<sup>1)</sup> construirter Apparat zur directen Gewinnung von Ammoniak-

flüssigkeit aus Gaswasser sei hier noch beschrieben. Seine Einrichtung erhellt aus der nebenstehenden, schematischen Fig. 156. *A* und *A'* sind eiserne Walzenkessel, von denen *A* direct geheizt wird; an letzterem ist das Luftventil *v*, sowie das Gasrohr *a* angebracht, welches nahe am Boden von *A'* eintritt. Die Flüssigkeit von *A'* kann durch das weite, mit Ventil und Auspuffvorrichtung versehene Rohr *m* nach *A* geleitet werden. Von *A* gelangen die ammoniakalischen Gase durch *b* in das Gefäß *B*, von da weiter durch die Kalkschlange *C* in den Behälter *D* (mit Sicherheitsrohr *d*), sodann in die gußeisernen Röhren *EE'E''E'''*, worin sie durch Holzkohlen von kleinen Mengen emphyreumatischer Stoffe befreit werden, um dann in das bleierne Absorptionsgefäß *G* zu treten; der geringe Theil nicht absorbirter Gase passirt noch das kleine Gefäß *H*. Noch sei bemerkt, daß die in *B* und in *D* condensirten Flüssigkeiten in den Kessel *A'* abgelassen werden können. In

<sup>1)</sup> Vergl. namentlich Lunge, a. a. O. S. 304.

diesem Apparate wird durch Dephlegmation und Rectification die Anreicherung des Productes an Ammoniak vortrefflich erreicht.

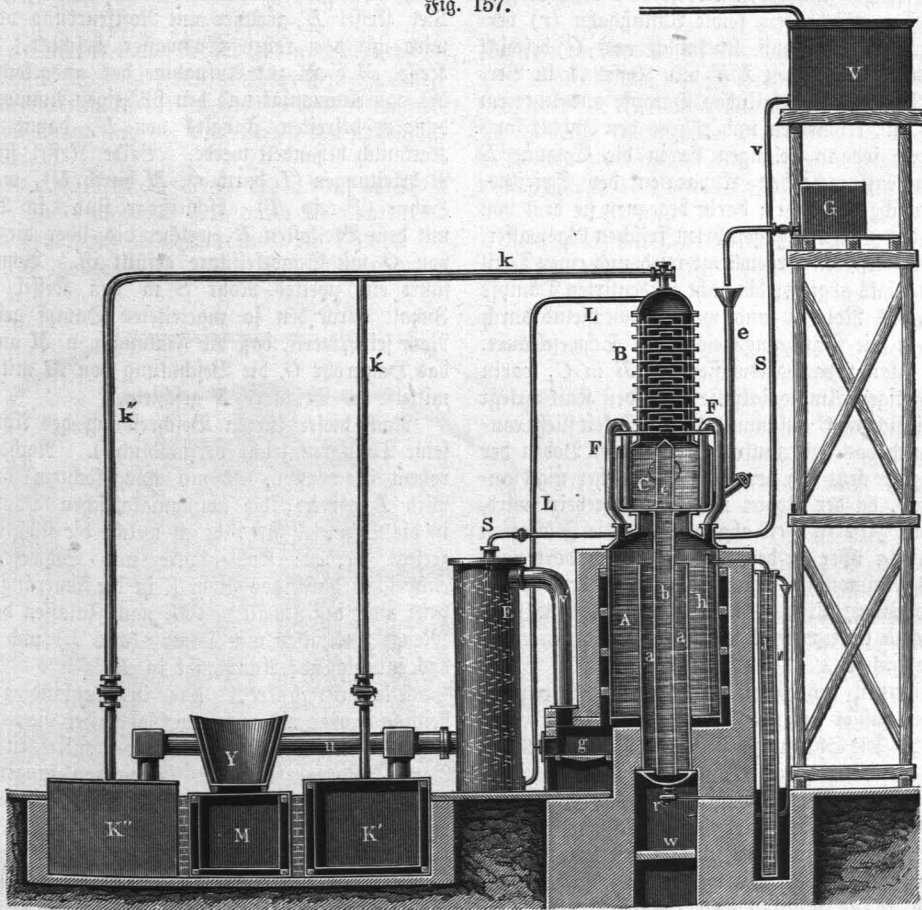
Soll derselbe in Function treten, dann wird zuerst A' mit 1000 l Gaswasser und zugleich mit der nöthigen Menge Kalkmilch beschickt; C und F' (ein Kühlgefäß) werden mit kaltem Wasser, G ebenfalls mit Wasser (65 l), H mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser, die vier Röhren E zc. mit ausgeglühter Holzkohle gefüllt. Man läßt nun den Inhalt von A' nach A fließen, fängt an zu heizen und füllt, nachdem die Luft aus dem Apparate zum Theil vertrieben ist, Kessel A' mit frischem Gaswasser; dieses wird durch hindurchstreichende Dämpfe von A ange-reichert; die in B condensirte Flüssigkeit fließt continuirlich nach A' zurück. Der reine Salmiakgeist wird erst in G aufgefangen, nachdem er durch die in D ange-sammelte Flüssigkeit gewaschen und durch die Holz-kohle in E zc. gereinigt ist. Wenn der Inhalt von A erschöpft ist, ersetzt man denselben durch den von A', füllt A' von Neuem u. s. f. Aus 1000 l Gaswasser

von 3° B. erhält man 100 bis 110 kg Ammoniak-flüssigkeit von 0,92 spec. Gew.

Der Salmiakgeist, welcher auf diese Weise bereitet wird, ist nahezu rein. In anderen, weniger complicirten Apparaten dargestellt, ist derselbe gelb gefärbt, und riecht empyreumatisch, enthält auch in wechselnden Mengen Schwefelammonium. Soll eine solche Ammoniak-flüssigkeit gereinigt werden, so wird sie mit Kalkmilch destillirt; die Dämpfe durchstreichen einen Behälter mit Kalkhydrat (ähnlich wie die Kalkreiniger der Gas-fabriken), werden darin von Schwefelwasserstoff, Theer zc. befreit und sodann zweckmäßig condensirt<sup>1)</sup>.

Die Ammoniakflüssigkeit des Handels, technisch reiner Salmiakgeist, soll frei von Schwefel-ammonium sein (Bleipapier, damit betupft, darf sich nicht bräunen) und darf, nach Verdünnen mit Wasser, nicht zu sehr nach Empyreuma riechen. Solcher Geruch rührt namentlich von geringen Mengen Pyridin, resp.

Fig. 157.



Pyrrrol<sup>1)</sup> her und tritt deutlicher nach partiellem Neutralisiren des Salmiakgeistes mit Schwefelsäure oder Salpetersäure hervor. Hierbei zeigt sich oft eine intensiv rothe Färbung. — Der reine Salmiakgeist soll, mit

Silberlösung und überschüssiger Salpetersäure versetzt, keine Trübung geben (Abwesenheit von Chlor- und Cyanammonium).

<sup>1)</sup> Vergl. Ost, Jahresber. d. chem. Technol. 1883, 289.

<sup>1)</sup> Bezüglich des Apparates siehe Lunge, a. a. O. S. 327.

Gewinnung von Ammoniumsalzen, insbesondere schwefelsaurem Ammonium aus Gaswasser.

Die bei weitem größte Menge des aus Gaswasser ausgetriebenen Ammoniaks wird direct mit Schwefelsäure zusammengebracht, um damit das technisch wichtigste Ammoniumsalz zu liefern. Der zu diesem Zweck von Grüneberg construirte, mehrfach verbesserte Apparat erfreut sich in Deutschland einer großen Verbreitung; derselbe sei zuerst besprochen. Seine Einrichtung, wie sie in dem D. R. P. Nr. 9392 angegeben ist<sup>1)</sup>, wird durch die nebenstehende Fig. 157 (a. v. S.) erläutert. Durch diesen Apparat wird, wie bei anderen ähnlichen, Anreicherung der aus dem Gaswasser ausgetriebenen Dämpfe bezweckt, welche sodann zu Schwefelsäure geleitet werden. Natürlich läßt sich derselbe Apparat zur Gewinnung von kauftischem Ammoniak benutzen.

Der stehende Kessel *A* dient zur Aufnahme des Gaswassers und wird von *G* aus durch Ringzüge geheizt; im Inneren desselben findet sich ein verticales Rohr *aa*, welches unter den Boden von *A* herabgeht und durch einen Siebboden, sowie Abflughahn (*r*) verschlossen ist. *C* wird mit Kalkmilch aus *G* beschickt und steht durch die Röhren *FF* mit Kessel *A* in Verbindung. Die ammoniakalischen Dämpfe aus letzterem treten in *C* ein, erwärmen und rühren den Inhalt fortwährend um; sodann gelangen sie in die Colonne *B* (welche den entsprechenden Apparaten der Spiritusdestillation nachgebildet ist); darin begegnen sie dem von oben durch das Rohr *L* zugeführten frischen Gaswasser, welches durch dieselben vorgewärmt wird und einen Theil seines Ammoniaks abgiebt; die nicht condensirten Dämpfe gehen durch das Rohr *k* und weiter abwechselnd durch *k'* und *k''* in die Sättigungsgefäße mit Schwefelsäure. Inzwischen gelangt das Gaswasser aus *B* in *C*, worin die nicht flüchtigen Ammoniaksalze durch den Kalk zerlegt werden. Die sich in *C* ansammelnde Flüssigkeit fließt continuirlich durch das Ueberlaufrohr *cb* auf den Boden der Röhre *aa*; hier setzt sich der Kalk ab, welcher nicht anbrennen kann, da der Boden nicht direct geheizt wird, und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Die Flüssigkeit steigt durch *aa* über in den Kessel *A*, wird dort vollständig des Ammoniaks beraubt, welches den vorher geschilderten Weg durch *C* und *B* nimmt, und wird sodann durch *h* in ein tiefes Gefäß *J*, von da in einen Abzugscanal geleitet.

Der Vortheil des Grüneberg'schen Apparates besteht darin, daß er continuirlich in Betrieb erhalten werden kann. Die Speisung desselben mit vorgewärmtem Gaswasser geschieht durch *L*, nachdem das aus dem Reservoir *V* abfließende Gaswasser *S* und das Schlangrohr des Behälters *E* passiert hat, welcher durch den bei der Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Ammoniak in *K'* resp. *K''* frei werdenden Wasserdampf geheizt wird. Die Sättigungsgefäße *K'* und *K''* sind mit Bleiplatten ausgelegte Holzbehälter, welche oben geschlossen, durch das weite Rohr *u* mit *E* (siehe oben) in Verbindung stehen. Während in *E*, wie schon bemerkt, die Reactionswärme nutzbar gemacht wird, sollen

zugleich die schädlichen Gase, welche sich in *K'* und *K''* entwickeln, namentlich Schwefelwasserstoff, unschädlich gemacht werden; dieselben treten durch *v* in die Feuerung *g*.

Wenn sich in dem einen Sättigungsbehälter, etwa *K'*, reichlich schwefelsaures Ammonium ausgeschieden hat, so wird derselbe ausgeschaltet und *K''* in Betrieb gesetzt. Das Salz wird aus *K'* ausgesogt und in das mit doppeltem Boden versehene Abtropfgefäß *Y* gebracht; die nach *M* abfließende Mutterlange wird der frischen Schwefelsäure einer folgenden Beschickung zugefetzt. — Bezüglich einiger Verbesserungen, welche der oben beschriebene Apparat in letzter Zeit erfahren hat, sei auf die neueren Patente (D. R. P. Nr. 15 446 und 18 852) verwiesen<sup>1)</sup>.

Ein anderer von G. Wunder in Leipzig construirter Apparat<sup>2)</sup> zur Gewinnung von schwefelsaurem Ammonium aus Gaswasser hat vor dem Grüneberg'schen den Vorzug der Einfachheit und ist für den Großbetrieb geeigneter als dieser. Die Einrichtung des Wunder'schen Apparates ergibt sich aus den nebenstehenden Skizzen, Fig. 158 und 158 a, welche denselben in Vorderansicht und im senkrechten Durchschnitt zeigen. Der Kessel *L*, welcher mit Kostfeuerung versehen ist, wird mit dem rohen Gaswasser beschickt, der tiefere Kessel *M* dient zur Aufnahme des ausgekochten, d. h. des von Ammoniak und den flüchtigen Ammoniakverbindungen befreiten Inhalts von *L*, damit dieser mit Kalkmilch behandelt werde. Beide Kessel stehen durch Rohrleitungen (*L* durch *Q*, *M* durch *U*), welche durch Hähne (*P* resp. *T*) abschließbar sind, in Verbindung mit dem Bleitasten *R*, welcher bis über die Mündung von *Q* mit Schwefelsäure gefüllt ist. Vom Kessel *L* führt ein zweites Rohr *S* in den Kessel *M*, dessen Inhalt durch den so zugeleiteten Dampf geheizt wird. Noch sei bemerkt, daß die Füllung von *M* aus *L* durch das Hahnrohr *O*, die Beschickung von *M* mit Kalkmilch mittelst des Trichters *N* geschieht.

Nach dieser kurzen Beschreibung des Apparates ist seine Thätigkeit leicht verständlich<sup>3)</sup>. Nachdem *L* mit rohem Gaswasser, *M* mit ausgekochtem beschickt ist, wird *L* geheizt; die ammoniakalischen Dämpfe treten in die Schwefelsäure, durch welche die flüchtigen Salze zerlegt werden; Kohlenäure und Schwefelwasserstoff entweichen durch das Rohr *V* in die Feuerung. Sodann heizt man den Inhalt von *M*, nach Zulassen der nöthigen Menge Kalkmilch mit Dampf (aus *L*) und condensirt das entweichende Ammoniak in *R*.

Die in Frankreich und in England zur Verarbeitung großer Mengen von Gaswasser dienenden Apparate (es seien der von Mallet construirte, in La Villette-Paris benutzte, sowie die in London fungirenden genannt<sup>4)</sup>) unterscheiden sich hinsichtlich des Princips, nach welchem das Ammoniak ausgetrieben wird, wenig von

<sup>1)</sup> Vergl. auch Jahresber. d. chem. Technol. 1882, 278 ff.  
<sup>2)</sup> D. R. P. Nr. 17 411 (1882).

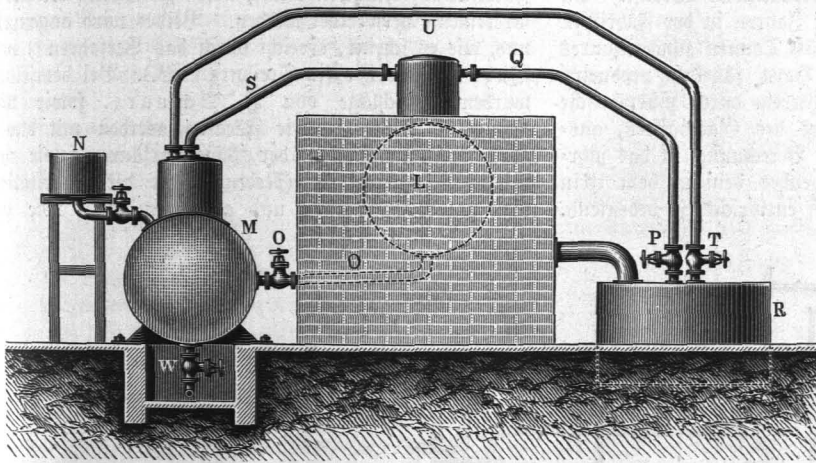
<sup>3)</sup> Nach gütiger Mittheilung des Herrn Director G. Wunder werden in dem Apparate der (zweiten) Leipziger Gasanstalt täglich vier Kochungen vorgenommen, dabei jedesmal 8 cbm Gaswasser verarbeitet, was bei dem durchschnittlichen Ammoniakgehalt (2 bis 3 Proc.) einer täglichen Ausbeute von 800 kg Ammoniak entspricht. Der Preis des gesammten Apparates stellt sich auf etwa 25 000 Mark.

<sup>4)</sup> Vergl. namentlich Lunge, a. a. O. S. 308 ff.

<sup>1)</sup> Vergl. ferner Polyt. Journ. 287, 49.

den oben beschriebenen Vorrichtungen. Ein allem Anschein nach vortrefflich construirter Apparat, welcher in

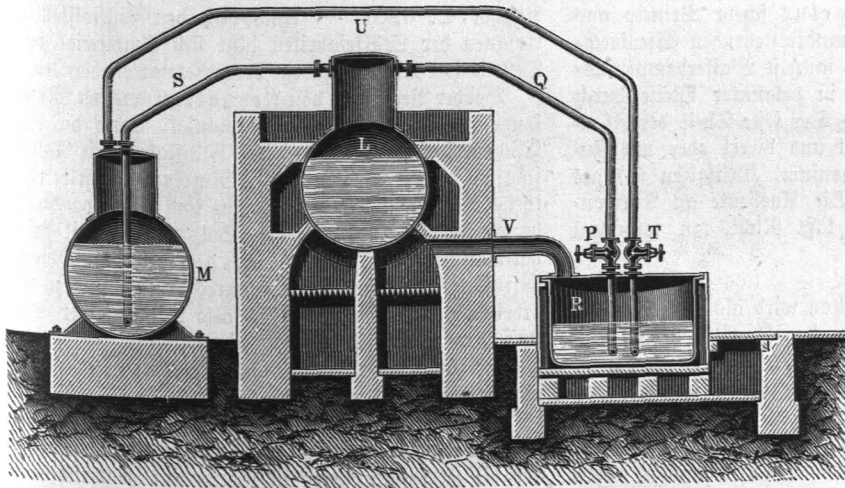
Fig. 158.



Beckton (bei London) thätig ist, sei hier noch beschrieben, besonders wegen der sinnreichen Einrichtung, welche die continuirliche Beseitigung des sich auscheidenden schwefelsauren Ammoniums und die Entfernung der schädlichen Gase gestattet.

Fig. 159 (a. f. S.) ist eine Skizze des in Rede stehenden Apparates. Das Gaswasser wird durch die Röhren des Thurmes B gepumpt, worin es durch die Dämpfe des Saturators A vorgewärmt wird; B erfüllt also den

Fig. 158 a.



gleichen Zweck, wie E des Grüneberg'schen Apparates. Das Gaswasser tritt sodann von oben in den mit Gas Kohle gefüllten Thurm C, in welchen von unten, durch a', Dampf einströmt, welcher Ammoniak und die flüchtigen Salze austreibt (durch b). Aus C gelangt dasselbe in den Kessel D und weiter in den Walzenkessel E, worin es mit Kalk vermischt und durch einströmenden Dampf erwärmt und aufgerührt wird; die ammoniakalischen Dämpfe gehen durch b', um sich mit denen in b

zu vereinigen und in das bleierne Saturationsgefäß A zu treten, in welches aus c 60 gradige Schwefelsäure in dünnem Strahle einfließt. Durch die frei werdende Wärme entwickeln sich reichlich Wasserdämpfe, welche mit den Gasen (Schwefelwasserstoff, Kohlenäure) durch f in B (s. oben) eintreten, daraus durch g in ein Waschgefäß F, in welchem sie mittelst eines Rörting'schen Gefäßes h unter Wasser gepreßt werden. Dadurch gekühlt, gelangen dieselben in die Condensatoren GGG, aus welchen die kühlen, von Wasser nahezu befreiten Gase durch i den mit Kohls geheizten Ofen H passiren. Mit dem Saturator A ist ein offener

Kasten d verbunden; die ihn von ersterem trennende Wand geht nicht bis auf den schiefen Boden, aber so tief, daß Gase nicht in d gelangen können. Das sich auscheidende schwefelsaure Ammonium wird aus d mit durchlöchernten Schaufeln hervorgeholt und auf den Holzbühnen e ausgebreitet, von denen die Mutterlauge nach d abfließt.

In gleicher Weise, wie das sogenannte Gaswasser, läßt sich das wässrige Product der Destillation aus Kohlsöfen auf Ammoniak, resp. schwefelsaures Ammonium verarbeiten. Eine Beschreibung der Einrichtungen, welche an Kohlsöfen zum Auffammeln der Destillate angebracht sind, gehört nicht hierher; es sei nur an die Oefen von Jameson, Simon-Carvés u. A. erinnert<sup>1)</sup>. — Daß an Hohlöfen, welche mit Steinkohlen beschickt werden, Vorrichtungen zum Condensiren von Theer und Ammoniakwasser angebracht werden können, sei kurz erwähnt<sup>2)</sup>. — Dergleichen hat man versucht, Ammoniak als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösen Materialien, sowie durch trockene Destillation von Torf zu gewinnen.

Ammoniak aus anderen organischen Stoffen. — Eine nicht zu unterschätzende Quelle für Ammoniak bilden die Fäcalstoffe. Man bedenke,

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresber. d. chem. Technol. 1883, 1213; 1884, 1236.

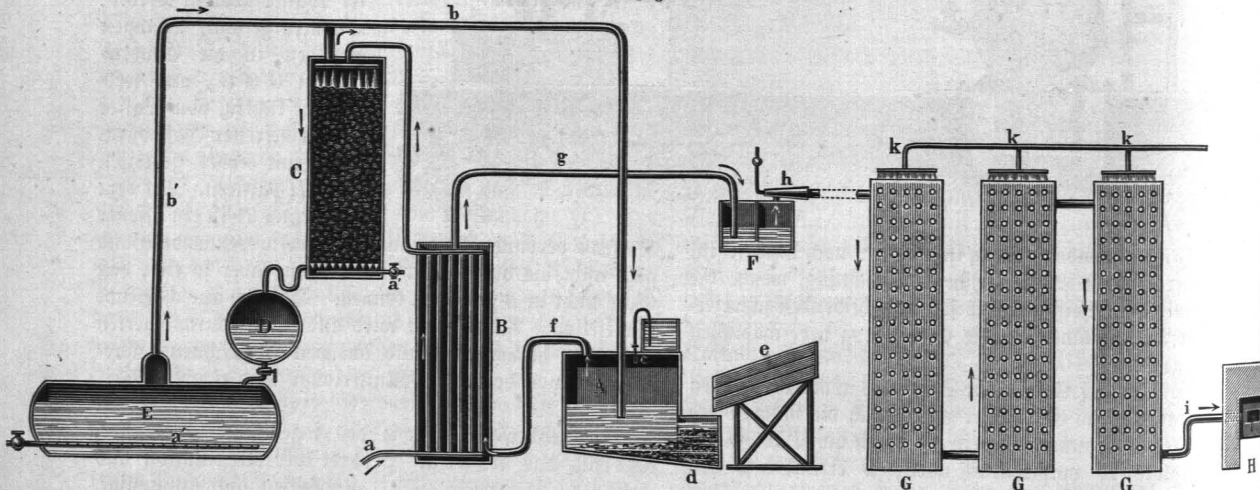
<sup>2)</sup> Daselbst 1883, 287; 1884, 313.

daß ein Mensch täglich das Material zur Bildung von circa 10 g Ammoniak im Urin abscheidet. In einer Millionenstadt entspricht daher die Menge des zu producirenden Ammoniaks einem bedeutenden Werthe. In der That wurden vor einigen Jahren in der Fabrik zu Bondy (bei Paris) circa 750 Tonnen schwefelsaures Ammonium aus gefaultem Harn jährlich producirt. Das Ammoniak wird aus letzterem durch systematische Destillation, ähnlich wie das des Gaswassers, ausgetrieben. Nach annähernder Berechnung ist das jährliche Quantum Ammoniak, welches dem in dem Urin Londons enthaltenen Harnstoff entspricht, so bedeutend.

daß etwa 40 000 Tonnen schwefelsaures Ammonium daraus gewonnen werden könnten.

Rationell gestaltet sich die Verarbeitung der flüssigen Fäcalien auf Ammoniak nur, wenn gleichzeitig die festen Excremente verwerthet werden. Beides wird angestrebt und, wie es scheint, erreicht durch das Verfahren<sup>1)</sup> von Buhl und Keller (in Freiburg i. B.). Bei demselben wurden Vorschläge von H. Schwarz, sowie von Diezell benutzt. Die Fäcalien werden mit etwas Kalksalz, zum Fällen der Phosphorsäure, sowie mit rohem Manganchlorür (Nebenproduct der Fabrication von Chlorkalk) versetzt und gut vermischt. Die ge-

Fig. 159.



klärten Flüssigkeiten wandern in den Destillationsapparat, welcher nach Pistorius'schem Princip aus drei, treppenförmig über einander stehenden Eisenblechfaßten besteht. Das daraus mittelst Wasserdampf ausgetriebene Ammoniak wird in bekannter Weise durch Schwefelsäure condensirt. — Der feste Theil der Fäcalien wird gepreßt, getrocknet und direct oder mit Zusätzen (schwefelsaurem Ammonium, Kalisalzen zc.) als Düngepulver verwandt. — Die Ausbeute an Ammonialsalz bei obigem Verfahren läßt Nichts zu wünschen übrig.

Ammoniak aus Knochen wird als Nebenproduct bei der trockenen Destillation der Knochen behufs Bereitung von Knochenkohle (neben Knochenöl) gewonnen. Das Nähere über Einrichtung der Oefen und Condensationsapparate findet man im Artikel: Knochenkohle. Das wässerige Destillat, welches wesentlich kohlen-saures Ammonium enthält, wurde früher auf Salmiak verarbeitet.

Ammoniak, als Nebenproduct bei Verarbeitung von Zuckerrüben auf Zucker zu gewinnen, sind zahlreiche Vorschläge<sup>1)</sup> gemacht worden, theils dahin zielend, die beim Eindampfen des Dünnsaftes sich entwickelnden, ammoniakhaltigen Dämpfe zu condensiren, theils darauf beruhend, die Melassenschlempe für sich oder unter Zusatz von Kalk, Kohle zc. der trockenen Destillation zu

unterwerfen und die Producte zu condensiren<sup>2)</sup> (s. Art. Alkohol S. 620). — Auch aus den stickstoffhaltigen Abfällen der Stärkfabriken läßt sich Ammoniak durch Destillation mit Kalkhydrat oder Natriumcarbonat bereiten.

Bei der Bereitung von Natriumcarbonat aus der Mutterlauge von Soda entweicht Ammoniak, wenn die durch Eindampfen stark concentrirte Flüssigkeit mit Natrium-salpeter versetzt wird (s. Artikel Natrium); dasselbe rührt theils von den anwesenden Cyan- und Ferrocyankombinationen, größtentheils von dem Salpeter her; mit Erfolg hat man begonnen, dasselbe durch geeignete Vorrichtungen aufzufangen und auf schwefelsaures Ammonium zu verarbeiten<sup>3)</sup>. Auch hier ist es also theilweise der Stickstoff der zur Sodaschmelze angewandten Steinkohlen, welcher zunächst in Cyanverbindungen, dann in Ammoniak umgewandelt wird.

Da sich Cyanmetalle aus Stickstoff, Kohlenstoff und Metallen herstellen lassen, so hat man, diese Thatsache und die Zersetzung jener in Ammoniak benutzend, ver-

<sup>1)</sup> D. R. P. Nr. 27 671 (1883). Die Angaben über dies Verfahren sind dem Werke: Die Verwerthung der städtischen Fäcalien von C. Heyden, Al. Müller u. v. Langsdorff (Hannover 1885), S. 71 ff., entnommen.

<sup>2)</sup> Nach einer ungefähren Schätzung könnten aus den jährlich in Deutschland verarbeiteten Rüben gegen 300 000 Centner schwefelsaures Ammonium gewonnen werden.

<sup>3)</sup> Nach freundlicher Mittheilung des Herrn Director Helbig in Auffig wurden in der dortigen Sodafabrik auf solche Weise i. J. 1884 1200 Centner schwefelsaures Ammonium gewonnen.

<sup>1)</sup> Vergl. Jahresber. d. chem. Technol. 1882, 283 ff.



sucht<sup>1)</sup>, das letztere indirect aus dem Stickstoff der Luft zu erzeugen. Wird z. B. über glühendes, mit Theer gemischtes Baryumcarbonat Luft und Wasserdampf geleitet, so bildet sich aus dem partiell entstandenen Cyanbaryum Ammoniak unter Regenerirung von kohlen-saurem Baryt. Ob dieser Proceß über das Versuchsstadium hinaus den Weg in die Technik gefunden hat, ist fraglich.

Noch zweifelhafter dürfte der Erfolg des Verfahrens<sup>2)</sup> sein, Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff mit Hülfe elektrischer Ströme oder poröser Körper darzustellen.

Anwendungen des Ammoniaks. Das Ammoniak wird im Laboratorium täglich bei allen analytischen Untersuchungen gebraucht, da es als eine der stärksten Basen die meisten Metalloxyde aus ihren Verbindungen abscheidet und einen großen Theil derselben in unlöslicher Form niederschlägt. Es wird in großen Quantitäten in Rattendruckereien, Bleichereien, Lack- und Farbfabriken und verschiedenen anderen Gewerbszweigen benutzt. Insbesondere sei der Verwendung des Ammoniaks statt Kalks zur Indiggewinnung sowie zur Extraction von Pflanzenfarbstoffen gedacht. Bei dem sogenannten Ammoniak-Sodaproceß, welcher dem alten Leblanc'schen Verfahren an die Seite getreten ist, ja dazu berufen scheint, denselben zu überflügeln, hat das Ammoniak eine hervorragende Bedeutung. Außerdem findet es Verwendung in der Heilkunde und in der Pharmacie. Die Eigenschaft des Ammoniaks, bei rascher Verdunstung viel Wärme zu binden, benutzt man zur künstlichen Erzeugung des Eises. Die dazu dienenden Maschinen sollen im Artikel Wasser beschrieben werden. Die Verwendung der Ammoniumsalze wird bei diesen erwähnt werden.

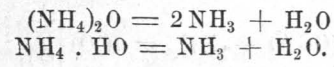
**Ammoniaksalze oder Ammoniumsalze.** In den Ammoniaksalzen ist die Verbindung NH<sub>3</sub>, Ammoniak, als solche nicht enthalten. Sie entsteht erst durch Zersetzung dieser Salze mittelst starker Basen. Wir müssen vielmehr in ihnen, nach dem Vorgange von Davy, ein zusammengesetztes Radical von den Eigenschaften eines einwerthigen Metalles annehmen, welches 1 At. Stickstoff und 4 At. Wasserstoff enthält und welches Ammonium genannt wird.

Die Ammoniumverbindungen entsprechen vollständig den Kaliumverbindungen; wie das Kalium in diesen, so fungirt das einwerthige Ammonium H<sub>4</sub>N in jenen. Wir haben:

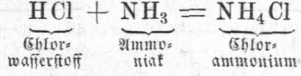
- K<sub>2</sub>O . . . . . Kaliumoxyd,
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O . . . . . Ammoniumoxyd,
- KHO . . . . . Kalihydrat,
- NH<sub>4</sub>.HO . . . . . Ammoniumoxydhydrat,
- K<sub>2</sub>S . . . . . Schwefelkalium,
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.S . . . . . Schwefelammonium,
- KHS . . . . . Kaliumsulphydrat,
- NH<sub>4</sub>.HS . . . . . Ammoniumsulphydrat,
- KCl . . . . . Chloralkalium,
- NH<sub>4</sub>.Cl . . . . . Chlorammonium,

- K.CN . . . . . Cyanalkalium,
- NH<sub>4</sub>.CN . . . . . Cyanammonium,
- K.NO<sub>3</sub> . . . . . Salpetersaures Kalium,
- NH<sub>4</sub>.NO<sub>3</sub> . . . . . Salpetersaures Ammonium,
- K<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> . . . . . Schwefelsaures Kalium,
- (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub> . . . . . Schwefelsaures Ammonium.
- K<sub>3</sub>.PO<sub>4</sub> . . . . . Phosphorsaures Kalium,
- (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.PO<sub>4</sub> . . . . . Phosphorsaures Ammonium,

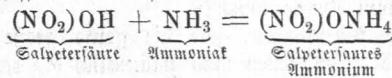
Die beiden zuerst aufgeführten Verbindungen des Ammoniaks, sein Oxyd und Oxydhydrat, existiren als solche nicht, weil sie im Moment ihrer Entstehung sofort in Ammoniak und Wasser zerfallen:



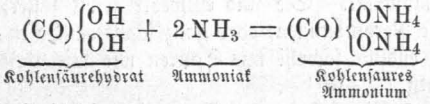
Die Ammoniaksalze entstehen durch die Verbindung von Ammoniak und Säuren, indem das Ammoniak, mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren sich unmittelbar verbindend, in Ammonium übergeht:



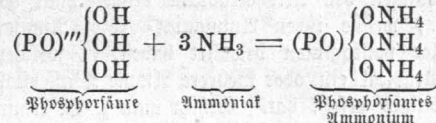
Bei den sogenannten Sauerstoffsäuren tritt dasselbe ein, es verbindet sich das Ammoniak mit dem Wasserstoff des Hydroxyls und bildet Ammonium, welches dann als einwerthiges Radical an die Stelle eben dieses Wasserstoffs tritt. Also:



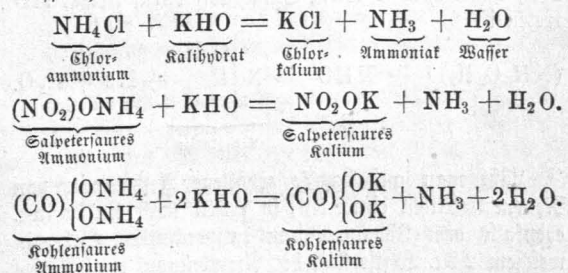
Oder bei einer Verbindung des Ammoniaks mit einer zweibasischen Säure:



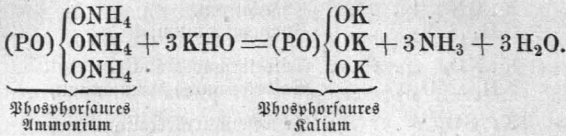
Bei der Verbindung mit einer dreibasischen Säure:



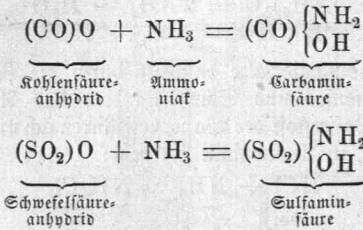
Läßt man auf diese Salze eine stärkere Basis, z. B. Kalihydrat einwirken, so werden sie zersetzt, indem das Kalium an die Stelle des Ammoniaks tritt. Da das Ammoniumoxydhydrat, welches zunächst entstehen müßte, wie oben erwähnt, im freien Zustande nicht bestehen kann, so spaltet sich dasselbe sofort in Ammoniak und Wasser und wir erhalten als Zersetzungsproduct die entsprechenden Kaliumsalze, Ammoniak und Wasser:



<sup>1)</sup> Margueritte u. Sourdeval, Polyt. Journ. 157, 73 und 316.  
<sup>2)</sup> Vergl. Jahresber. d. chem. Technol. 1882, 287.  
 Muspratt, Chemie, bearb. v. Stohmann u. Kerl. I.



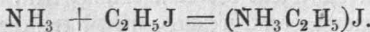
Während die gewöhnlichen Säuren mit Ammoniak die entsprechenden Salze bilden, gehen die Anhydride derselben Säuren mit dem Ammoniak Verbindungen von ganz anderer Beschaffenheit ein. Aus den Anhydriden mehrbasischer Säuren entstehen dabei Verbindungen, welche man ihrer sauren Eigenschaften wegen als Aminosäuren bezeichnet hat. Z. B.:



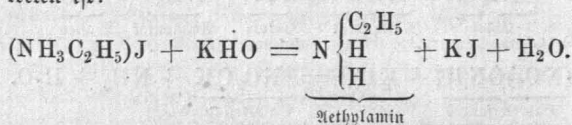
Das Ammoniak wirkt dann weiter auf die Aminosäuren ein unter Bildung der entsprechenden Ammoniumsalze, z. B. des carbaminsauren Ammoniums:  $(\text{CO}) \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{ONH}_4 \end{Bmatrix}$ , welches ein Bestandtheil des künstlichen kohlensauren Ammoniums ist.

Diese Aminosäuren, wie die ganze große Classe der Amide, von denen man namentlich die den organischen Säuren entsprechenden kennt, stehen den Säuren, aus denen sie entstanden sind, näher als dem Ammoniak. Sie sind entweder selbst sauer, oder neutrale Verbindungen, oder ganz schwache Basen, oder können endlich sowohl mit Säuren wie mit Basen sich verbinden.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Halogenverbindungen der Alkoholradicale erhält man dagegen Körper, welche ihren Ammoniak- resp. Ammoniumcharakter vollkommen bewahrt haben, in welchen das Alkoholradical ein oder mehrere Atome Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt hat. Erhitzt man z. B. Ammoniak mit Jodäthyl, so entsteht in der ersten Phase der Reaction ein Salz, welches durchaus dem Jodammonium entspricht:

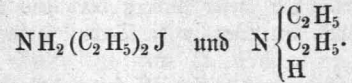


Zerlegt man ein solches Jodäthylammonium durch Kalihydrat, so verhält es sich wieder wie Jodammonium: es zerlegt sich in Jodkalium, Wasser und ein Ammoniak, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist:



Läßt man auf das so erhaltene Aethylamin von Neuem Jodäthyl einwirken, so erhält man ein zweites, ebenfalls dem Jodammonium entsprechendes Salz, in welchem 2 At. Wasserstoff des Ammoniums durch Aethyl

vertreten sind, das Joddiäthylammonium, und dieses liefert durch Zerlegung mit Kalihydrat wieder ein Ammoniak, aber ein solches, in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 Aethyl substituirt sind, das Diäthylamin. Diese Verbindungen sind:



Auf gleiche Weise ist durch fortgesetzte Einwirkung von Jodäthyl ein Ammoniumsalz zu gewinnen, in welchem auch das dritte und das vierte Atom Wasserstoff durch Aethyl vertreten sind, sowie ein Ammoniak mit 3 Aethyl an Stelle von 3 At. Wasserstoff.

Die Zahl der sich auf diese Weise vom Ammoniak ableitenden Verbindungen ist eine außerordentlich große. Sie verhalten sich dem Ammoniak durchaus analog. Viele derselben haben in der Technik eine ausgedehnte Anwendung gefunden; es sei an das Phenylamin (Anilin) und seine Salze, an die Abkömmlinge des Anilins, das Diphenylamin, Dimethylanilin u. s. w. erinnert (s. Artikel „Anilinfarben“).

**Schwefelsaures Ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .** Die Darstellung dieses Salzes ist oben (S. 875 ff.) beschrieben worden; dasselbe kann aus allen den Rohmaterialien, welche Ammoniak oder flüchtige Ammoniumsalze liefern, in ähnlicher Weise, wie aus dem Gaswasser, gewonnen werden.

Das in den Handel kommende Product ist, wenn zu seiner Bereitung arsen- und eisenfreie Schwefelsäure, sowie reines Ammoniak gedient hat, weiß; in der Regel hat es durch geringe theerige Beimengungen eine hellgraue Farbe. Ein gelb gefärbtes Product kann Schwefelarsen oder Eisensalze enthalten; man hat also auf diese Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen. Ferner ist auf die Gegenwart von Rhodanammonium mittelst Eisenchlorids zu prüfen; das giftige Salz, welches dem direct aus Gaswasser dargestellten schwefelsauren Ammonium beigemischt sein kann, beeinträchtigt den Düngewerth desselben ganz beträchtlich, da das Rhodanammonium sich als intensives Pflanzengift erwiesen hat. Zur Bestimmung des Gehalts an Ammoniak dienen die am Schlusse dieses Artikels mitgetheilten Methoden.

Das schwefelsaure Ammonium wird größtentheils zur Herstellung künstlicher Dünger verwendet. Die Production von schwefelsaurem Ammonium ist eine ganz bedeutende, in starker Zunahme begriffene. Während dieselbe im Jahre 1871 für Europa auf 42 500 Tonnen (für England auf 20 000 t) geschätzt wurde, betrug im Jahre 1882 allein die Einfuhr dieses Salzes in Deutschland circa 34 000 Tonnen, welche Ziffer auch jetzt noch annähernd gilt.

**Eigenschaften.** Im reinen Zustande bildet das schwefelsaure Ammonium wasserhelle, glasglänzende, rhombische, mit dem schwefelsauren Kalium isomorphe Krystalle. In Wasser ist es leicht, in verdünntem Weingeist schwer, in absolutem Alkohol unlöslich. 100 Th. Wasser lösen nach Alluard:

Temperatur	0°	—	71,00	Th. (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .SO <sub>4</sub> .
	10	—	73,65	
	20	—	76,30	
	30	—	78,95	
	40	—	81,60	
	50	—	84,25	
	60	—	86,90	
	70	—	89,55	
	80	—	92,20	
	90	—	94,85	
	100	—	97,50	

Es schmilzt bei 140°, bei höherer Temperatur wird es unter Abgabe von Ammoniak und Bildung von schwefliger Säure zersetzt. Es ist nicht sublimierbar. Seine Lösungen mit Kochsalz gemischt, liefern beim Verdampfen schwefelsaures Natrium und Chlorammonium; auf dieser Umsetzung beruhte ein früher geübtes Verfahren der Darstellung von Salmiak. Trocken mit kohlenstoffreichem Kalk erhitzt, liefert es kohlenstoffreiches Ammonium (s. u.).

**Chlorammonium** oder **Salmiak**, NH<sub>4</sub>Cl. Der Salmiak war bereits den arabischen Chemikern bekannt und schon im Jahre 1410 ein Handelsartikel. Frühzeitig wurde derselbe als Arzneimittel geschätzt. Ebenso wenig besitzen wir Kenntniß von der damals gebräuchlichen Darstellungsweise des Salmiaks in Aegypten. Im 16. Jahrhundert wurden manche seiner Eigenschaften bekannt, namentlich sein Verhalten zum Scheidewasser (Salpetersäure), mit welchem er das Königswasser bildet. Im 17. Jahrhundert wurde zuerst der Nachweis geliefert, daß der Salmiak aus Salzsäure und flüchtigem Alkali bestehe, und daß man ihn daher auch in Europa darstellen könne. Ein Jesuit Sicard gab 1716 eine Beschreibung einer Salmiakfabrik, welche er bei einer Reise des Nil-Delta gesehen hatte. Bis gegen Mitte des vorigen Jahrhunderts wurde in Europa fast aller Salmiak aus Aegypten eingeführt. In den Jahren 1750 bis 1756 wurden große Fabriken zur Darstellung des Salmiaks in Schottland angelegt und ungefähr zu gleicher Zeit von Cravenhorst in Braunschweig.

Schon im fünfzehnten Jahrhundert hatte man den Salmiak in einigen Producten vulcanischer Gegenden bemerkt. Man trifft ihn gewöhnlich sublimirt mit andern flüchtigen Körpern in den Spalten der Lava des Vesuv, des Aetna, auf der Insel Volcano und in den Solfatoren bei Neapel. Kleine Mengen sind auch in der Nähe brennender Kohlenlager gefunden worden, z. B. bei St. Etienne in Frankreich, in Schottland und bei Newcastle. In der Bucharei kommt eine Sorte von weißlichgrauer Farbe und muschligem Bruche vor. Der natürliche Salmiak ist gewöhnlich dicht, von faseriger Textur, manchmal federartig, in Rinden oder in kleinen octaëdrischen Krystallen. Seine Farbe ist in reinem Zustande weiß, sonst graulich oder gelblich; er ist manchmal durchscheinend, manchmal undurchsichtig; äußerlich rau oder glänzend, auf dem Bruche faserig oder glasig. Er hat einen scharfen salzigen Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, zieht aber keine Feuchtigkeit aus der Luft an. Der reine Salmiak verflüchtigt sich vollkommen in der Hitze mit weißen Dämpfen.

Zwei Exemplare des natürlichen Salmiaks vom Vesuv und aus der Bucharei hatten nach Klapproth folgende Zusammensetzung:

	Vesuv	Bucharei
Chlorammonium . . . . .	99,5	97,5
Schwefelsaures Ammonium . .	0,5	2,5
	100,0	100,0

**Darstellung.** Chemisch rein erhält man den Salmiak durch Neutralisation von wässrigem Ammoniak oder kohlenstoffreichem Ammonium mittelst Chlorwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung zur Krystallisation. Zur technischen Gewinnung desselben dient in erster Linie das Ammoniak des Gaswassers. Statt der Schwefelsäure, welche — wie schon beschrieben — in passenden Apparaten zur Condensation des Ammoniaks vorgelegt wird, beschickt man die betreffenden Behälter mit Salzsäure. In manchen (englischen) Fabriken wird das Gaswasser direct mit Salzsäure neutralisirt, eingedampft u. s. w. — Auch das aus Urin, resp. Fäcalien entwickelte Ammoniak (s. S. 879) kann zur Bereitung von Salmiak verwendet werden, ferner das durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, Knochen (bei der Bereitung der Knochenkohle), Abfällen von Horn, Klauen, Hufen, Leder, Häuten (Rohmaterialien der Blutlaugensalzfabrikation) gebildete kohlenstoffreiche Ammonium (bezüglich der Destillationsapparate vergl. die Artikel Cyan und Knochenkohle). — Die Bereitung von Salmiak aus dem Ruß, welcher durch Verbrennen von Kameelmist erzeugt wird, und aus welchem das Salz durch Sublimiren Jahrhunderte hindurch in Aegypten gewonnen wurde, ist schon lange Zeit aufgegeben.

Bei allen diesen Methoden wird zunächst ein mehr oder weniger unreiner Salmiak gewonnen. Derselbe wird durch Umkrystallisiren und meistens durch Sublimation gereinigt. Der sublimirte Salmiak des Handels ist fast chemisch rein. Es haften demselben nur spurenweise fremde Beimengungen an, bestehend aus den Chlorverbindungen von organischen Ammoniumverbindungen, die aber die allgemeine Verwendbarkeit des Salmiaks nicht beeinträchtigen.

Das Eindampfen der rohen Lösungen von Salmiak, welche Salzsäure nur in geringem Ueberschuß enthalten sollen, geschieht in Bleispannen. Gefäße von Eisen würden durch die selbst sehr verdünnte Salzsäure leiden, zugleich würde der Salmiak stark durch Eisenchlorür verunreinigt. Man kann dies dadurch vermeiden, daß man die Lösung stets ammoniakalisch hält, hat aber in Folge dessen einen Verlust an Ammoniak. Sobald eine herausgenommene Probe der Lösung krystallisirt, läßt man die siedend heiße Lauge in die Krystallisationsgefäße fließen.

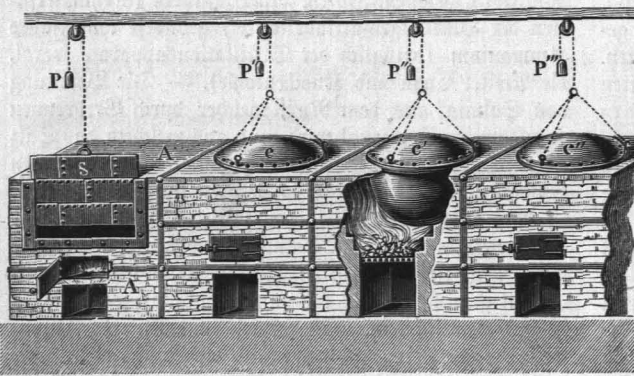
Diese bestehen aus hölzernen, mit gewalztem Blei ausgeschlagenen Kästen und haben verschiedene Dimensionen. Sie sind 2 bis 3 m lang, 1 bis 2 m breit und 50 bis 60 cm tief. Diese Krystallisationsgefäße — Schiffe — haben an der einen Seite ein Loch, welches durch einen hölzernen Zapfen dicht verschlossen werden kann. Nach beendigter Krystallisation, welche 6 bis 10 Tage dauert und welche öfters durch heftiges Umrühren zu stören ist, um kleinere Krystalle zu erhalten, wird die Mutterlauge in ein darunter gestelltes Gefäß

abgelassen. Um die Entfernung der Mutterlauge möglichst vollständig zu bewirken, neigt man das Schiff in der Richtung der Ausflußöffnung. Die Mutterlauge wird in die Pfannen zurückgebracht, um von Neuem concentrirt zu werden. Zur Fortschaffung der Laugen bedient man sich gewöhnlich Pumpen, die aus Blei, mit einem Zusatz von Antimon und Zinn, gegossen sind.

Die Salmiakkrystalle werden dann in der Regel der Sublimation unterworfen. Letztere ist in dem Falle, daß reiner Salmiakgeist mit Salzsäure neutralisirt wurde, unnöthig. Vor der Sublimation wird der rohe Salmiak „gedarrt“ auf Eisenplatten, welche von den Feuergasen der Sublimiröfen igeheizt werden. Dies geschieht, um das Salz zu entwässern und zugleich von etwaigen theerigen Stoffen zu befreien. Der so vorbereitete Salmiak bildet in der Regel eine graue Masse, welche schnell in die Sublimirgefäße gebracht wird.

Als solche dienten früher irdene Töpfe, welche neben einander aufgestellt und geeigneter Hitze ausgesetzt wurden. Auch Glasballons wurden zu diesem Zwecke verwendet. Beide Arten der Sublimation sind als zu kostspielig und mühsam verlassen. Neuerdings wird

Fig. 160.



dieselbe in runden Kesseln mit flachem Boden vorgenommen. Dieselben sind aus gußeisernen Platten zusammengeschraubt und innen mit feuerfesten Steinen ausgelegt. Die Feuerung befindet sich unter dem Kessel. Der Zug ist so gebaut, daß die Flamme und der Rauch sich mehrere Male um den ganzen Apparat herumwinden müssen. Der Salmiak sublimirt in einen Deckel von Gußeisen, der die Form eines ziemlich flachen Uhrglases hat. Seine Größe muß dem Durchmesser des Kessels genau entsprechen. Dieser variiert zwischen 1 und 3 m. Die Höhe des Deckels ist ungefähr 60 cm, sein Gewicht 500 bis 1500 kg. Auf dem Deckel sind in gleichen Entfernungen drei Ringe angebracht, in die man die Haken eines Krahnes hängen kann, um dann mittelst dieses Krahnes den ganzen Deckel abheben zu können. Während der Sublimation ist ein ziemlich starker Druck im Apparate, daher die Deckel entweder noch mit Gewichten beschwert oder auf eine andere Weise auf dem Kessel befestigt werden müssen. Im Mittelpunkte des Deckels ist ein kleines Loch, welches durch eine Eisenstange verschlossen wird. Letztere wird während der Operation häufig herausgezogen, um nicht verdichtbaren Dämpfen einen Ausweg zu lassen.

Fig. 160 giebt eine Ansicht des Trockenofens und der Sublimationsapparate.

Im Anfange giebt man ein ziemlich starkes Feuer, bis die Sublimation beginnt; dann schwächt man es etwas ab, erhält die Gefäße aber während des späteren Verlaufs der Operation auf einer möglichst gleichförmigen Temperatur. Der Erfolg der Arbeit hängt größtentheils von der Regulirung der Hitze ab. Bei einer zu hohen Temperatur würden die theerartigen Substanzen, welche bei der Darre des Salmiaks noch nicht vollständig verkohlt waren, weitere Zersetzungen erleiden und flüchtige Körper bilden, die den Salmiak verunreinigen. Ferner ist es auch nicht möglich, den Salmiak zu condensiren, wenn die Gefäße zu heiß sind. Ist die Temperatur dagegen zu niedrig, so wird man kein festes, durchscheinendes, sondern ein lockeres, schwammiges, undurchsichtiges Product erhalten. Während der Sublimation hält man die Temperatur so hoch, daß ein Tropfen Wasser auf dem Deckel des Apparates kocht und ziemlich rasch verdampft. Bei einiger Erfahrung wird es dem Arbeiter leicht gelingen, den richtigen Punkt auf diese Weise zu finden. Der Deckel wird stets mit einem die Wärme schlecht leitenden Körper bedeckt, damit keine plötzliche Abkühlung eintreten kann und die Wärme so viel wie möglich zusammengehalten wird.

So verschieden wie die Größe der Kessel, ist auch die Quantität der Beschickung, welche man in dieselben bringt. In einen Kessel von 1 m innerem Durchmesser bringt man 500 kg, in einen von 1,5 m 750 bis 900 kg und endlich in einen von 2,8 m 2000 bis 2500 kg Salz. Es ist am vorteilhaftesten, große Sublimationsapparate anzuwenden, da diese weit weniger Arbeitskräfte in Anspruch nehmen und da bei der gewöhnlichen Construction so viel Hitze verloren geht, daß man mit dem Brennmaterial, welches einen Kessel von 1 m Durchmesser heizt, auch

fast einem dreimal so großen den nöthigen Hitzeegrad ertheilen kann. Die zur Sublimation nöthige Zeit ist ebenfalls nahezu gleich, wenn der Apparat 1, 1,5 oder 3 m Durchmesser hat, obwohl die mit einem großen Kessel erzielte Ausbeute außerordentlich von der eines kleinen Apparates abweicht. In der Fabrik von Kurz, Kropfer u. Comp. in Liverpool sind diese Apparate mit gutem Erfolg benutzt worden. Sie würden indessen ihrem Zwecke sicher noch besser entsprechen, wenn ihr Boden, statt flach zu sein, nach innen gewölbt wäre. Die Hitze würde sich dann besser der ganzen Salzmasse mittheilen, wodurch die zur Sublimation erforderliche Zeit bedeutend abgekürzt werden würde.

Die ersten Schichten des Salzes sind gewöhnlich etwas bräunlich gefärbt. Dies rührt von einem geringen Feuchtigkeitsgehalt des Salmiaks her. Die Wasserdämpfe verdichten sich dann an dem Deckel, erweichen den Krost, mit dem solche Apparate stets bedeckt sind, und dieser vermischt sich mit dem sublimirten Salz. Ein anderer Grund der Färbung kann in einer weiteren Zersetzung der theerartigen Substanzen liegen.

Die Sublimation ist in 5 bis 9 Tagen beendet. Man öffnet indessen die Apparate gewöhnlich nach

7 Tagen, nachdem man das Feuer einige Stunden vorher entfernt hat. Man sublimirt nie die ganze Menge des Salzes, sondern läßt stets einen Theil im Kessel zurück, weil die zur Verflüchtigung der letzten Mengen Salmiak erforderliche Hitze hinreichend hoch sein würde, um die weitere Zersetzung der theerartigen Substanzen zu veranlassen, wodurch die Schönheit des Productes sehr verringert werden würde. Man vermischt den Rückstand mit neuen Mengen frischen Salzes und entfernt ihn nur, wenn sich die Unreinigkeiten zu sehr darin angehäuft haben. Er wird dann mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zu der Kohllauge gefügt. Im Deckel findet man bei gut geleiteter Feuerung eine Kruste von 5 bis 10 cm Dicke eines schönen, durchscheinenden, festen Salzes. Diese wird losgebrochen und dann in einen anderen Theil der Fabrik geschafft, wo die äußeren Schichten abgeschabt werden und der fertige Salmiak zerbrochen und verpackt wird. Die genannte Fabrik stellt während der Wintermonate wöchentlich circa 15 000 kg rohen Salmiak dar. Von diesem wird ein Theil sublimirt, so daß wöchentlich ungefähr 6000 bis 8000 kg reiner Salmiak von ihnen auf den Markt gebracht werden. Der Rest wird zur Darstellung des schwefelsauren und kohlen-sauren Ammoniums verwandt.

In der Salmiakrohlauge ist stets etwas Eisen in Form von Eisenchlorid enthalten, dieses rührt theils aus der Salzsäure her, die nie eisenfrei im Handel vorkommt, theils aber auch aus den Gefäßen, in denen die Abdampfung geschieht. In dem sublimirten Salze findet sich das Eisen aber stets als Chlorür, und kommt sowohl in braunen, als auch in farblosen Salmiak vor. Wurz unterwarf diesen Gegenstand einer genauen Untersuchung und fand, daß die Reagentien, welche die geringsten Spuren von Eisenoxydverbindungen anzeigen, das Ferrocyankalium und das Schwefelcyan-kalium, nie eine Andeutung von diesem geben, ehe man Salpetersäure hinzugefügt hat, wo dann aber die Reaction stets eintritt. Man hielt früher den farblosen Salmiak für eisenfrei; erst durch Wurz wurde man über die Unrichtigkeit dieser Annahme belehrt. Die Verwandlung des Eisenchlorids in Eisenchlorür kann entweder bei der Sublimation durch Reduction, wobei eine entsprechende Menge Salmiak zersetzt wird, oder durch Einwirkung auf die eisernen Gefäße herbeigeführt werden.

Für manche Zwecke bedarf man eines eisenfreien Salmiaks. Durch wiederholte Krystallisationen kann man zwar das Eisen entfernen, da das Eisenchlorid weit leichter löslich als der Salmiak ist, und daher in der Mutterlauge bleiben würde; es würde dieses aber einen großen Aufwand an Brennmateriale und Zeit erfordern und einen Verlust an Material verursachen. Den Eisengehalt der Kohllauge kann man leicht beseitigen, wenn man die Lauge, nachdem sie bis zum Krystallisationspunkt verdampft ist, in ein hölzernes Gefäß fließen läßt und in dieselbe, so lange sie noch siedend heiß ist, etwas Chlorkalk einströmen läßt, oder eine geringe Menge Chlorkalk hinzufügt. Das Eisenchlorür wird dadurch in Eisenchlorid verwandelt und dieses kann als Eisenoxydhydrat durch Ammoniak oder durch eine geringe Menge Gaswasser gefällt und durch Filtration beseitigt

werden. Die Einwirkung des Chlorgases darf aber nicht weiter verlängert werden, als gerade zur Eisenchloridbildung erforderlich ist, weil sonst ein Theil des Salmiaks unter Bildung von Stickgas und Chlornasserstoffsäure zersetzt werden würde. Ebenso darf die Behandlung mit Chlor auch nur in der ganz heißen Flüssigkeit vorgenommen werden, weil in der Kälte unter Zersetzung des Salmiaks Chlorstickstoff, eine sehr gefährliche explosirende Substanz, gebildet werden würde.

Leichter erreicht man die Beseitigung des Eisens nach Grace Calvert dadurch, daß man der heißen Kohllauge, unmittelbar bevor man sie in die Krystallisationsgefäße abläßt, auf je 100 Th. des darin enthaltenen Salmiaks 5 Th. in wenig Wasser gelösten sauren phosphorsauren Kalk zusetzt. Alles Eisen, sei es als Chlorür oder Chlorid in der Lauge enthalten, verbindet sich dabei mit der Phosphorsäure und scheidet sich als unlösliches Eisenphosphat aus. Das Gleiche, aber nicht so vollständig, läßt sich auch erreichen, wenn man den trockenen Salmiak vor der Sublimation innig mit 5 Proc. seines Gewichtes trockenem saurem phosphorsaurem Kalk, oder mit 3 Proc. phosphorsaurem Ammonium mischt.

Die Kosten der Sublimation des Salmiaks lassen sich bedeutend verringern, wenn man darauf verzichtet, denselben in der gewöhnlichen Form darzustellen und ihn statt dessen durch rasche Abkühlung in ein feines Krystallmehl verwandelt. Calvert sublimirt zu dem Behufe aus thönernen Retorten, die mit großen Condensationsräumen in Verbindung stehen. Drei oder fünf solcher Retorten liegen in einem gemeinsamen Ofen, ähnlich wie bei der Destillation der Knochen und der Bereitung des Leuchtgases. Die Retorten haben die Gestalt abgestumpfter Kegels von 2 m Länge und sind an beiden Enden offen. Die eine Mündung, welche zum Beschießen dient, hat einen Durchmesser von 38 bis 45 cm, die andere ist 20 cm weit. Die weitere Oeffnung ist durch einen eisernen, innen mit einer Schicht von alaugetränktem Gips überzogenen Deckel, in welchem sich eine 4 cm weite Oeffnung befindet, verschlossen. Diese Oeffnung dient theils als Schauloch, theils um einen, die Fortführung der Salmiakdämpfe begünstigenden Luftzug zu ermöglichen. Das andere Ende der Retorte ragt bis in die erste der durch eine Mauer von dem Ofen getrennten Condensationskammern.

Der Condensationsapparat besteht aus drei gemauerten, inwendig sauber mit Cement verputzten Kammern von folgenden Dimensionen. Die erste ist 6 m lang, 3,6 m breit und 3 m hoch; die zweite 4,5 m lang, 3 m breit, 3 m hoch; die dritte 3 m lang, 2,4 m breit, 3 m hoch. Von der letzten Kammer geht ein weites Rohr ins Freie, um einen beständigen Luftstrom durch die Retorten und den Condensationsapparat zu bewirken. Die drei Kammern stoßen unmittelbar an einander und communiciren durch je eine Oeffnung von 1,8 m im Quadrat. Außerdem hat jede Kammer in der Seitenwand eine durch eine Thür dicht verschließbare Oeffnung, durch welche man die Räume betreten und den zu einer schneeartigen Masse verdichteten Salmiak herausnehmen kann.

Den Betrieb regulirt man so, daß er ohne Unterbrechung fortgesetzt werden kann. Sobald eine der Retorten nahezu leer geworden ist, öffnet man den Dedel derselben und füllt sie mit frischem, scharf getrocknetem Rohsalmiak. Vollständige Trocknung ist aus den oben angeführten Gründen erforderlich, hier aber noch mehr, weil im entgegengesetzten Falle das Innere des Condensationsapparates naß werden würde, wodurch ein sehr unansehnliches Fabrikat producirt werden würde.

Im Handel kommen außer dem sublimirten Salmiak, welcher Hauptproduct ist, noch zwei andere Sorten vor, der krySTALLisirte und der Salmiak in Hutform — Ammonium muriaticum in metis mancher Pharmakopöen. — Das Rohmaterial zu beiden ist der rohe krySTALLisirte Salmiak. Man reinigt ihn durch wiederholte KrySTALLisationen und filtrirt dabei die Lauge vor der KrySTALLisation jedesmal durch Holz- oder Knochenkohle, um sie zu entfärben. Wenn das Salz ganz farblos geworden ist, trocknet und verpackt man es. Der Salmiak wird von einer Fabrik in Hamburg in sehr großen, schön ausgebildeten KrySTALLen in den Handel gebracht, deren Darstellung aber geheim gehalten wird. Das Ammonium muriaticum in metis ist ein krySTALLisirter Salmiak, der in zuckerhutähnliche Formen gepreßt ist. Um ihm Festigkeit zu geben, rührt man die KrySTALLe mit siedend heißer gesättigter Lösung zu einem dicken Brei an und stampft diesen dann in Formen von glasirtem Steingut oder Porzellan, die unten eine Oeffnung haben, durch die der nicht erstarrende Theil der Flüssigkeit abtropfen kann. Nach einigen Tagen kehrt man die Formen um, entfernt den Hut davon durch gelindes Anklopfen und bringt ihn in eine Trockenstube, um den Rest der Feuchtigkeit zu entfernen. Er bildet dann eine etwas bröckliche Masse von an einander gelagerten KrySTALLen.

**Eigenschaften des Salmiaks.** Der Salmiak bildet dem Kalkspath ähnliche KrySTALLe, selten in einzelnen wohl ausgebildeten Individuen, sondern meist federfahnenartig zusammengewachsen. Er enthält kein KrySTALLwasser, verändert sich an der Luft nicht. Schmeckt stechend salzig, reagirt nicht auf Pflanzenfarbstoffe. Sein spezifisches Gewicht im krySTALLisirten Zustande ist nach Kopp 1,52. Durch starkes Erhitzen verwandelt er sich unter theilweiser Zersetzung in Dampf, welcher aus unverändertem Salmiak, Ammoniak und freier Salzsäure besteht; die Bestandtheile des Dampfes vereinen sich bei niedriger Temperatur wieder und verdichten sich zu sublimirtem Salmiak, welcher aus zusammengesinterten, faserig krySTALLinischen Massen besteht. Erhitzt man Salmiak in einem porösen Gefäße bis zur Dampfbildung, so entweicht ein Theil des leicht diffundirbaren Ammoniaks, im Dampfe verbleibt freie Chlorwasserstoffsäure. Ähnliche Zersetzung erleiden die wässerigen Lösungen bei anhaltendem Sieden, unter Entweichen geringer Mengen von Ammoniak nehmen sie saure Reaction an.

In Wasser ist der Salmiak leicht löslich unter bedeutender Erniedrigung der Temperatur der Flüssigkeit. Beim Vermischen von 1 Th. Salmiak und 4 Th. Schnee sinkt die Temperatur der Mischung auf  $-15^{\circ}$ . Die

siedend heiß gesättigte Lösung kocht bei  $115,8^{\circ}$  unter 718 mm Druck. 100 Th. Wasser lösen nach Alluard folgende Mengen Salmiak bei verschiedenen Temperaturen:

Bei	$0^{\circ}$ —	28,40 Th. $\text{NH}_4\text{Cl}$ .
	10 —	32,84
	20 —	37,28
	30 —	41,72
	40 —	46,16
	50 —	50,60
	60 —	55,04
	70 —	59,48
	80 —	63,92
	90 —	68,36
	100 —	72,80
	110 —	77,24

Das spezifische Gewicht der Lösungen von verschiedenem Gehalt ist nach Gerlach bei  $15^{\circ}$ :

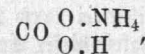
Salmiakgehalt	5	Proc.	1,0158
	10	"	1,0308
	15	"	1,0452
	20	"	1,0593
	25	"	1,0730
Gesättigte Lösung	26,197	"	1,0760

In wässerigem Alkohol ist der Salmiak viel schwerer löslich als in Wasser, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

In der Kälte mit Chlorgas zusammengebracht, wird der Salmiak (in wässriger Lösung) zerlegt und bildet explodirenden Chlorstickstoff. In Berührung mit unterchlorigsauren Salzen oder den entsprechenden Bromverbindungen zerfällt der Salmiak in freien Stickstoff, Wasser und Chlormetall.

**Kohlensaures Ammonium.** Constitution. Die zweibasische Kohlenensäure,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , bildet mit dem Ammoniak verschiedene Salze:

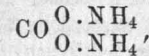
1. Saures Salz, 1 At. Wasserstoff ist durch 1 At. des einwerthigen Ammoniaks vertreten:



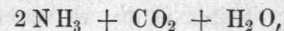
worin die Elemente von



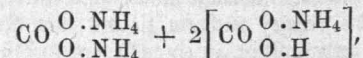
2. Neutrales Salz; beide Wasserstoffatome sind durch je 1 At. Ammonium ersetzt:



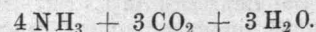
worin die Elemente von



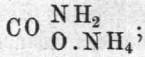
3. Halb-saures Salz, eine Verbindung von 1 Mol. neutralem und 2 Mol. des sauren Salzes:



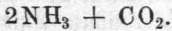
worin die Elemente von



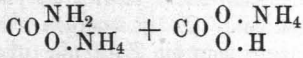
4. Carbaminsaures Ammonium, abzuleiten aus dem sauren Salze, worin das Hydroxyl OH durch  $\text{NH}_2$  vertreten ist:



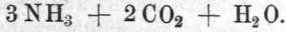
es enthält die Elemente von



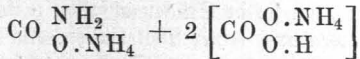
5. Verbindung von 1 Mol. carbaminsaurem Ammonium mit 1 Mol. saurem Salz:



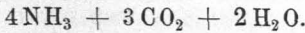
mit den Elementen von



6. Verbindung von 1 Mol. carbaminsaurem Ammonium mit 2 Mol. saurem Salz:

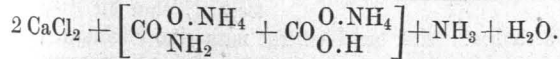
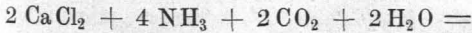
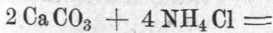


enthaltend die Elemente von

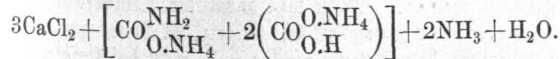
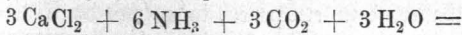
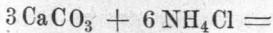


Die beiden letzteren Verbindungen bilden das sogenannte anderthalbfach kohlen-saure Ammoniak oder das kohlen-saure Ammoniak des Handels. Es ist der Ausgangspunkt der Darstellung der übrigen Verbindungen und entsteht stets beim Erhitzen von Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium mit kohlen-saurem Kalk, oder anderen kohlen-sauren Salzen. Unter welchen Umständen die eine oder die andere Verbindung dabei entsteht, ist unbekannt, es ist nicht unwahrscheinlich, daß Temperatureinflüsse dabei maßgebend sind.

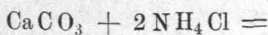
Carbaminsaures Ammonium mit 1 Mol. saurem kohlen-saurem Salz entsteht nach folgender Gleichung:



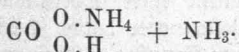
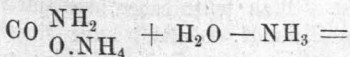
Carbaminsaures Ammonium mit 2 Mol. saurem kohlen-saurem Salz bildet sich folgendermaßen:



Möglicher Weise verdichten sich die Producte der Zersetzung des Salmiaks und des kohlen-sauren Kalks zunächst zu carbaminsaurem Ammonium und Wasser, welche beide sich partiell unter Austritt von Ammoniak zu saurem Salz vereinigen:



und



Darstellung. Das neutrale Salz entsteht dadurch, daß man das käufliche Salz mit concentrirter

Ammoniakflüssigkeit übergießt, durch Erwärmen auf 20° bis 25° löst, von Neuem mit Ammoniak sättigt und weitere Mengen von gepulvertem käuflichen Salz einträgt. Bei Erniedrigung der Temperatur scheidet sich das Salz in Form kleiner Krystalle aus, die, von der Mutterlauge getrennt und durch Abpressen von der anhängenden Flüssigkeit befreit, eine seidenglänzende Masse bilden. Um das Salz entstehen zu lassen, ist ein großer Ueberschuß von freiem Ammoniak erforderlich; in diesem ist es weniger löslich als in Wasser und scheidet sich beim Erkalten einer vollkommen mit Ammoniak gesättigten Flüssigkeit in größeren Krystallen aus. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser; sie sind in Wasser ungemein leicht, in Alkohol schwer löslich. In Berührung mit der Luft wird das Salz zerlegt und unter Abgabe von Ammoniak in saures Salz verwandelt. Bei einer Temperatur von 58° wird es in Ammoniak, Kohlen-säure und Wasser zerlegt. Die wässrige Lösung zerlegt sich bei 70° bis 75° in Kohlen-säure und Ammoniak.

Das saure Salz entsteht aus dem neutralen unter Verlust von Ammoniak, aus dem käuflichen durch Verdunsten des carbaminsauren Ammons, wenn das eine oder das andere in schlecht verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, oder durch Behandeln des käuflichen Salzes mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen Wasser, wobei das carbaminsaure Salz ausgezogen wird, während das saure als schwerer löslich zurückbleibt. So dargestellt, bildet es ein weißes mehliges Pulver. In Form von großen, wohl ausgebildeten Krystallen wurde es bei zufälligen Bildungen, als Sublimat in Gasleitungsröhren von Schrötter, Rüdorf u. A., als krystallinische Massen im Perugano von Wicke beobachtet. Es ist in 8 Th. kaltem Wasser löslich. Die Lösung läßt beim Stehen an der Luft Kohlen-säure entweichen, sie zerlegt sich bei 60° theilweise in Ammoniak und Kohlen-säure; die Flüssigkeit enthält neutrales Salz.

Das carbaminsaure Salz entsteht immer, wenn trockenes Ammoniak und Kohlen-säuregas, in welchem Verhältniß sie auch gemischt werden, zusammentreten. Auch die feuchten Gase vereinigen sich zu diesem Salze, wenn auf 1 Vol. Kohlen-säure mindestens 2 Vol. Ammoniak kommen. Es ist am leichtesten zu erhalten, indem man in mit Ammoniak gesättigten wasserfreien Alkohol unter Abkühlung der Flüssigkeit Kohlen-säure einleitet. Es scheidet sich dabei das Salz in kleinen glänzenden Krystallen aus. Zur Erzielung größerer Krystalle spült man dieselben mit dem Alkohol in starke Glasröhren und erhitzt dieselben zugeschmolzen auf 100° bis 110°. Bei langsamem Erkalten scheidet sich das Salz in großen dünnen Blätchen ab. Man preßt dieselben zwischen Papier und trocknet sie über geschmolzenem Alkali, ohne zu erwärmen. Das Salz zerfließt an der Luft, verflüchtigt sich bei längerem Liegen vollständig. Bei 59° bis 60° im offenen Gefäß erhitzt, zerlegt es sich in Kohlen-säure und Ammoniak. Im zugeschmolzenen Glasrohr auf 130° erhitzt, verwandelt es sich zum Theil unter Abgabe von 1 Mol. Wasser in Harnstoff.

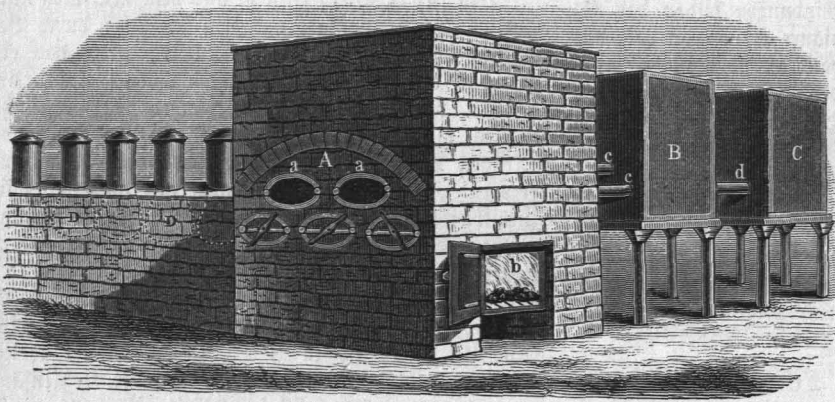
Die Verbindungen von carbaminsaurem mit saurem kohlen-saurem Ammoniak, das kohlen-

saure Ammoniak des Handels erhält man durch Erhitzen von Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium mit kohlenstoffsaurem Kalk.

Bei der fabrikmäßigen Darstellung des Salzes wird ein Gemisch von 1 Th. fein krystallisirtem Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium und 2 Th. Kreide in eiserne Retorten gebracht und erhitzt. Das Sublimat wird in bleiernen Kammern verdichtet, deren Boden oder Deckel theilweise beweglich ist, damit man das Salz später daraus entfernen kann. Dieses ist aber nicht immer gleich ganz rein. Es wird daher einer zweiten Sublimation in eisernen Töpfen mit bleiernen Deckeln unterworfen. Die aus dem Retortenofen entweichende Wärme ist hinreichend, eine Reihe von letzteren zu erhitzen. Bei der zweiten Sublimation fügt man etwas Wasser hinzu, da das Präparat dadurch ein besseres Ansehen bekommt und durchscheinend wird.

Die folgende Zeichnung, Fig. 161, giebt eine Ansicht eines zur Darstellung des kohlenstoffsauren Ammoniak's

Fig. 161.



dienenden Apparats. Fünf eiserne Retorten *a* liegen in einem gemeinschaftlichen Gewölbe des Ofens *A* und werden von *b* geheizt. An der vorderen Seite sind dieselben mit Deckeln versehen, die durch Schrauben und Bügel gehalten werden. An der entgegengesetzten Seite leitet ein kurzes weites Rohr *c* die Dämpfe des sublimirenden Salzes aus jeder Retorte in die Kammer *B*, welche von Bleiplatten construirt ist und worin sich der größte Theil des Salzes in Form einer festen Kruste an den Wänden verdichtet. Um jeden Verlust zu vermeiden, ist noch eine zweite ähnliche Kammer *C* durch das Rohr *d* mit *B* verbunden, damit bei zu raschem Gange der Operation ein Theil des kohlenstoffsauren Ammoniums, welcher der Verdichtung entgangen sein könnte, hier zurückgehalten wird. Man muß dafür Sorge tragen, daß die Röhren *c* und *d* sich nicht durch kohlenstoffsaures Ammonium verstopfen. Die zweite Kammer ist endlich noch mit einem großen cylindrischen Behälter verbunden, in welchen die Gase unten einströmen und dort durch eine hohe Schicht von Bimsstein oder Kohls, welche mit verdünnter Schwefelsäure befeuchtet sind, passiren, um das freie Ammonium abzugeben.

Die mit der Mischung von Salmiak oder schwefelsaurem Ammonium und Kreide gefüllten Retorten werden anfangs gelinde, nach und nach aber zum vollen Roth-

glühen erhitzt, wobei sich das Salz verflüchtigt und sich in den Kammern an den Wänden absetzt. Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben ist, öffnet man die Retorten, läßt sie erkalten und beschickt sie von Neuem, nachdem man das zurückgebliebene Chlorcalcium, resp. den schwefelsauren Kalk herausgeschafft hat. Die Kammern brauchen nicht nach jeder Sublimation entleert zu werden, man kann das Salz darin lassen, bis dieses eine dicke Kruste gebildet hat. Es ist dagegen aber auch nicht vortheilhaft, wenn man die Salzkruste allzu stark werden läßt, weil sie sonst bei ihrer großen Härte sich nicht gut herauschaffen lassen würde, und weil das Salz als schlechterer Wärmeleiter die Abkühlung der Dämpfe zu sehr erschweren würde. Bei mäßig starken Salzkrusten genügen gewöhnlich einige Schläge an die Außenwände der Kammer, um sie in Stücken abfallen zu lassen.

Bei Anwendung reiner Materialien, also von Salmiak, dem kaum noch theerige Stoffe anhängen, erhält man meist ein reines weißes Sublimat. Dasselbe wird dann nur an den Stellen, welche mit der Bleiwand in unmittelbarer Berührung waren, etwas abgeschabt und sofort in den Handel gebracht.

Sollte das Salz aber nicht genügend rein sein, so muß es zum zweiten Male sublimirt werden. Dieses geschieht in den eisernen Töpfen *D*, auf welche kurze, unten und oben offene Bleichlöcher gesetzt werden, die aus einer Platte zusammengebogen werden, ohne die Fuge zu

verlöthen. Auf dieselben legt man eine Bleiplatte oder einen schwach gebogenen Deckel und verklebt dann die Fugen mit Papier. Die Töpfe werden durch das abgehende Feuer des Retortenofens entweder direct geheizt, oder zweckmäßiger verwendet man die Hitze dazu, ein Wasserbad zu erwärmen, in welches die Töpfe eingehängt werden. Man läßt dann die Temperatur des Wassers nicht über 70° C. steigen, da dieses zur Verflüchtigung des Salzes genügt und man bei langsamer Sublimation ein schöneres Präparat erhält und dabei den geringsten Verlust erleidet. Nach beendigter Operation läßt man die Apparate erkalten, schabt die Papierstreifen, welche die Fugen dichteten, ab und kann dann leicht die Bleiplatten aus einander rollen, um das Salz herauszunehmen.

Bei jeder Sublimation des kohlenstoffsauren Ammoniums findet eine Zersetzung statt, indem Ammoniak entweicht, welches bei der Anwendung der Töpfe nicht condensirt werden kann. Man sollte daher, wenigstens bei Benutzung von Salmiak, möglichst reine Rohmaterialien anwenden, um in einer Operation eine verkäufliche Waare zu erhalten oder durch Zuleiten überschüssiger Kohlenensäure dem Verlust von Ammoniak vorbeugen, wie jetzt öfter (z. B. in der Fabrik von Kunheim in Berlin) geschieht.



Statt der Kreide hat man die Anwendung von kohlen-saurem Baryt (Wittherit) empfohlen, um zugleich Chlorbaryum als werthvolles Nebenproduct zu gewinnen.

Bei der Destillation der Knochen gewinnt man einen Theil des kohlen-sauren Ammoniums in fester Form, welches sich als Sublimat in dem Inneren der Kühltässer anlegt; es ist aber höchst unrein und enthält namentlich große Mengen von theer- und ärtartigen Substanzen. Man kann dieses auf zweierlei Weise verwerthen. Indem man es mit Holzkohle mischt und einer einzigen Sublimation unterwirft, erhält man das Ammonium carbonicum pyrooleosum der Pharmakopöen. Hat man für dieses keinen Absatz, so wiederholt man die Sublimation mit Holz- oder Knochenkohle so lange, bis das Salz keinen emphysematischen Geruch mehr hat, es ist dann reines kohlen-saures Ammonium.

**Eigenschaften.** Das kohlen-saure Ammoniak des Handels ist eine weiße, spröde Masse von sehr feinkörnigem Bruche und kommt gewöhnlich im Handel in durchscheinenden Kuchen von ungefähr 5 cm Dicke vor. Es löst sich bei 13° C. in 4 Th. bei 17° C. in 3,3, bei 32° C. in 2,7, bei 40° C. in 2,4 und bei 49° C. in 2 Th. Wasser.

An der Luft findet eine Zerlegung der Lösung sowohl wie des Salzes statt. Es entweicht carbaminsaures Ammoniak, und saures kohlen-saures Ammoniak bleibt dann zurück. Das Salz hat, je nachdem es die Verbindung von 1 oder 2 Mol. saurem kohlen-saurem Ammonium mit carbaminsaurem Ammoniak ist, verschiedene Zusammenfügung.

Die Analysen des jetzt meist im Handel vorkommenden Salzes mit 1 Mol. saurem kohlen-saurem Ammonium ergeben:

	Berechnet Proc.	Divers	Basaroff
3 Ammoniak .....	32,48	32,02	31,68
2 Kohlen-säure .....	56,05	54,86	55,24
1 Wasser .....	11,47	12,53	12,74
			13,70
			14,18

Salz mit 2 Mol. saurem kohlen-saurem Ammonium ergab bei den Analysen:

	Berechnet Proc.	J. Davy	H. Rose
4 Ammoniak .....	28,81	27,39	28,66
3 Kohlen-säure .....	55,93	54,58	50,55
2 Wasser .....	15,26	18,03	20,79
			15,9

Die Verunreinigungen des künstlichen kohlen-sauren Ammoniums bestehen aus organischen Substanzen und kleinen Mengen der Rohstoffe, aus denen das Salz dargestellt ist.

Die organischen Substanzen entdeckt man, indem man einen Theil des Salzes in Wasser auflöst, an der bräunlichen Färbung der Lösung.

Eine andere Probe löst man in Wasser, fügt darauf so viel verdünnte Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt, und prüft einen Theil derselben mit salpetersaurem Silber, den anderen mit Chlorbaryum. Eine weiße Trübung oder Niederschlag zeigt in der ersten Portion die Gegenwart von Chlorver-

bindungen, in der zweiten von schwefelsauren Salzen an.

Auf Kalk prüft man, indem man die Lösung mit oxalsaurem Ammonium versetzt. Der namentlich nach einigem Stehen eintretende Niederschlag besteht dann aus oxalsaurem Kalk.

Metalle werden in der wässrigen Lösung durch Schwefelwasserstoff angezeigt. Namentlich ist auf Blei zu prüfen, welches in dem zu Backzwecken dienenden Salze nicht vorhanden sein darf.

Unterschwefligsaure Salze, die sich namentlich leicht finden, wenn man statt Salmiak schwefelsaures Ammonium angewandt hat, werden entdeckt, indem man das Salz in verdünnter Essigsäure auflöst und mit salpetersaurem Silber vermischt. Ein weißer oder grauer Niederschlag, der in einigen Augenblicken schwarz wird, deutet auf unterschwefligsaure Salze.

Auf einem blanken Platinblech muß das kohlen-saure Ammoniak, wie alle reinen Ammoniumsalze, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen, verdampfen.

**Rhodanammonium, (NH<sub>4</sub>)SCN.** Dieses Salz, welches neuerdings in der Färberei und im Zeugdruck Verwendung gefunden hat, ist in der nach dem Austreiben der flüchtigen Ammoniumsalze aus dem Gaswasser bleibenden Lösung in wechselnden Mengen enthalten. Man fällt daraus mittelst Kupfervitriol (unter Zusatz von Eisenvitriol oder saurem schwefelsaurem Kalium) Kupfer-rhodanür, Cu<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, welches mit Schwefelammonium in Schwefelkupfer und Rhodanammonium zerlegt wird. Durch Eindampfen des Filtrats vom Schwefelkupfer erhält man das Salz in zerfließlichen Blättchen krystallisiert; es ist sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol löslich. Der Gehalt des Gaswassers an diesem Salz übersteigt selten 2 Proc. — In den Reinigern der Gasfabriken sammelt sich dasselbe in reichlichen Mengen an.

**Schwefelammonium.** Der Schwefel vereinigt sich mit dem Ammonium in verschiedenen Verhältnissen zu wenig beständigen Salzen. Besser untersucht sind:

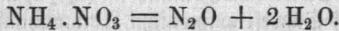
Einfach-Schwefelammonium, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, und Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, Ammoniumsulfhydrat, NH<sub>4</sub>.HS. Ueber Fünf- und Siebenfach-Schwefelammonium weiß man wenig.

Verwendung und zwar zu analytischen Zwecken findet nur das Ammoniumsulfhydrat. Man erhält es im trockenen, krystallisierten Zustande, wenn man in ein auf 0° abgekühltes, luftfreies, mit Ammoniakgas gefülltes Gefäß gleichzeitig trockenen Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas einleitet. Es verbinden sich dabei gleiche Raumtheile der beiden Gase zu farblosen Nadeln und Blättchen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampfen und in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre beim gelindesten Erhitzen unverändert sublimiren. Das Salz reagirt stark alkalisch, hat gleichzeitig den Geruch von Schwefelwasserstoff und Ammoniak. An der Luft zerlegt es sich rasch unter theilweiser Oxydation, es verwandelt sich dabei in Fünffach-Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammonium, wird dabei gelb und scheidet endlich Schwefel ab. Ammoniumsulfhydrat löst sich in jedem Verhältniß in Wasser, ist löslich in Wein-

geist. Für den gewöhnlichen Gebrauch, zu analytischen Bestimmungen, stellt man seine wässrige Lösung dar, dadurch, daß man in Ammoniakflüssigkeit so lange Schwefelwasserstoff einleitet, bis nichts mehr davon absorbiert wird und bis eine Probe der Flüssigkeit, mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia versetzt, nicht mehr getrübt wird (eine Trübung deutet auf die Anwesenheit freien Ammoniaks).

**Salpetersaures Ammonium**,  $(\text{NO}_2)\text{ONH}_4$ . Das Salz bildet sich in chemisch reinem Zustande beim Neutralisiren von reiner Salpetersäure mit käuslichem kohlen-saurem Ammonium. Man verdampft die Lösung, bis sie in heißem Zustande an der Oberfläche ein Salzhäutchen zeigt und läßt erkalten. Das Salz krystallisirt dabei in großen säulenförmigen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen von bitterem, stechend salzigem Geschmack. Die Lösung giebt, wie die der meisten Ammoniumsalze, beim Verdampfen geringe Mengen von Ammoniak ab und wird sauer. Die von der Mutterlauge getrennten Krystalle haben einen eigenthümlichen Grad von Elasticität, sie lassen sich unter Entstehung eines knisternden Geräusches biegen und nehmen nachher ihre ursprüngliche Form wieder an. Es ist in Wasser unter beträchtlicher Abkühlung der Flüssigkeit mit größter Leichtigkeit löslich, nimmt mit Begierde Wasser aus der Luft auf und zerfließt. Beim Zusammenbringen gleicher Gewichtstheile salpetersauren Ammoniaks und Wasser von  $12,5^\circ$  sinkt die Temperatur bis auf  $-20^\circ$ . Durch Vermischen von 5 Th. salpetersaurem Ammonium, 5 Th. Kochsalz und 12 Th. Schnee erfolgt eine Temperatureniedrigung bis auf  $-32^\circ$ .

Das Salz schmilzt bei etwas über  $100^\circ$  zu einer öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse des unveränderten Salzes. Bei  $190$  bis  $200^\circ$  bildet die siedende Masse Nebel unter Sublimation einer geringen Menge von Salz, gleichzeitig tritt Zersetzung ein. Das salpetersaure Ammonium zerfällt dabei geradeauf in Stickoxydul (Nachgas, Luftgas) und Wasser:



Man stellt so in neuerer Zeit größere Mengen dieses Gases dar, welches, in Ballons comprimirt, bei kurz dauernden Operationen als Anästheticum angewandt wird <sup>1)</sup>.

An oxydirbare Substanzen giebt das Salz beim Erhitzen leicht Sauerstoff ab. Mit Kohle oder Phosphor erhitzt explodirt es. Schwefel läßt sich unverändert mit salpetersaurem Ammonium zusammenschmelzen. Die meisten Metalle werden dadurch oxydirt. Mit Salmiak zusammenschmolzen, löst es Gold zu Goldchlorid.

**Essigsaures Ammonium**,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ONH}_4$ , f. Art. Essigsäure.

<sup>1)</sup> Vergl. D. Liebreich, Ueber die praktische Verwertung des Stickoxydulgases in A. W. Hofmann's Entwicklung der chemischen Industrie etc., Abtheilg. I, S. 214.

**Bromammonium**,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , durch Neutralisiren von wässrigem Ammoniak mit Bromwasserstoff oder einfacher durch Auflösen von Brom in Ammoniakflüssigkeit (wobei Stickstoff entweicht) entstehend, ist ein in Würfeln krystallisirendes, scharf schmeckendes Salz, in Wasser leicht löslich. Dasselbe hat officinelle Verwendung gefunden.

**Jodammonium**,  $\text{NH}_4\text{J}$ , durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak und Jodwasserstoff sich bildend, wird zweckmäßig, ähnlich dem Jodkalium, durch Zersetzung von Eisenjodürjodid mit kohlen-saurem Ammonium dargestellt; es krystallisirt in weißen, hygroskopischen Würfeln, welche sich an der Luft allmählig gelb färben.

**Fluorammonium**,  $\text{NH}_4\text{F}$ , in hexagonalen Prismen oder Blättern krystallisirend, wird durch Erhitzen eines trockenen Gemisches von 22 Th. Fluornatrium und 10 Th. Chlorammonium (in einem Plattingefäß) oder einfacher durch Sättigen von wässrigem Ammoniak mit Flußsäure erhalten. Da sich das Salz unter Freiwerden von Fluorwasserstoff auch in Lösung zersetzt, so kann man letztere zum Legen von Glas vortheilhaft anwenden, was auch häufig geschieht.

Anwendungen der Ammoniumsalze. — Das schwefelsaure Ammonium wird am meisten von allen Ammoniakpräparaten gebraucht, und zwar als Düngemittel, sowie als Material zur Bereitung anderer Ammoniumsalze, z. B. des kohlen-sauren Ammoniaks. Salmiak dient, wie schon bemerkt, zur Gewinnung reinen Ammoniaks, resp. kohlen-sauren Ammoniaks zu medicinischen Zwecken, wird ferner in der Zeugdruckerei, beim Pöthen, sowie beim Verzinnen und Verzinken etc. verwendet. — Das kohlen-saure Ammonium hat schon lange (als sogenanntes Hirschhornsalz) in der Bäckerei zum Treiben des Teiges Verwendung gefunden; in neuerer Zeit benutzt man dasselbe in ausgedehntem Maße bei der Herstellung von Gummiwaaren, sowie in manchen Zweigen der Färberei, bei der Wollwäscherei etc.

**Bestimmung des Ammoniaks.** Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks läßt sich nach sehr verschiedenen Methoden ausführen. Man kann das Ammoniak als Salmiak oder als Ammonium-platinchlorid wägen, oder kann es volumetrisch durch Titriren mit einer Säure von bekanntem Gehalte bestimmen, oder endlich dadurch das man die Eigenschaft der Ammoniaksalze, durch unterchlorigsaure Salze unter Entwicklung von Stickgas zerlegt zu werden, benutzt.

Reines Ammoniak, also Salmiakgeist, oder kohlen-saures Ammonium vermischt man mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und verdampft in einer gewogenen Platin- oder Porzellan-schale im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Luftbade einige Stunden lang auf  $100^\circ$  und wägt den Salmiak. 1 Mol. Salmiak oder 53,5 Gewth. entspricht 1 Mol. oder 17 Gewth. Ammoniak.

Vor der Anwendung dieser Methode hat man sich zu überzeugen, ob die Substanzen völlig frei von allen

nicht flüchtigen Bestandtheilen sind, da diese sonst im Rückstande verbleiben. Eine kleine Probe des Salmiakgeistes, resp. des kohlenfauren Ammons, auf einem Uhr- glase oder in einem Platinschälchen zur Trockne verdampft, muß sich vollkommen verflüchtigen, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen.

Die Bestimmung des Ammoniaks als Salmiak ist vollkommen genau, mit ihrer Ausführung ist jedoch die Unannehmlichkeit verbunden, daß die salmiakhaltige Flüssigkeit beim Verdampfen leicht einen Theil des Salzes effloresciren läßt, wobei, wenn man nicht sehr geräumige Schalen anwendet, Verlust eintreten kann, indem das Salz über den Rand der Schale fortkriecht. Man darf daher die Schale nur zur Hälfte mit der Flüssigkeit füllen. Hat man größere Mengen von Flüssigkeit, so verdampft man diese zuerst in einer größeren Schale bis zur Trockne, nimmt den Salmiak, so weit es geht, mit einem Platinspatel heraus, trocknet und wägt diesen Theil des Salzes für sich und spült den in der Schale gebliebenen Rückstand mit möglichst wenig Wasser in eine kleine Schale und verdampft zur Trockne. Das Gewicht dieses Rückstandes, zu dem der Hauptmenge hinzuaddirt, giebt die Gesamtmenge des Salmiaks.

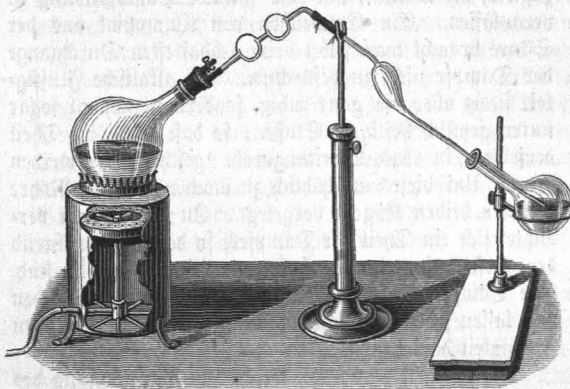
Zur Bestimmung des Ammoniaks als Ammoniumplatinchlorid macht man die Flüssigkeit mit Salzsäure stark sauer, fügt einen Ueberschuß von Platinchlorid hinzu, wodurch ein citronengelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid entsteht, und verdampft zur Trockne, weil das Ammoniumplatinchlorid (kurz Platinsalmiak) in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die trockene Masse wird mit einer Mischung von 3 Th. Alkohol (von 80 Proc.) und 1 Th. Aether übergossen und hiermit auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter gespült. Das Filtrat muß deutlich gelb gefärbt sein, zum Beweise, daß in dem trockenen Rückstande ein Ueberschuß von Platinchlorid zugegen war; das Platinchlorid löst sich leicht in der Mischung von Alkohol und Aether, während der Platinsalmiak darin unlöslich ist. Der Niederschlag wird auf dem Filter vollständig ausgewaschen, dann bei 100° getrocknet und gewogen. Die Zusammensetzung des Platinsalmiaks entspricht der Formel  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . 1 Mol. = 443,3 Gewth. entspricht daher 2 Mol. oder 34 Gewth. Ammoniak. Zur Controle der Analyse kann man den Platinsalmiak durch Glühen zersetzen, wobei reines Platin zurückbleibt. Zu diesem Zwecke bringt man das Filter mit dem trockenen und gewogenen Niederschlage in einen gewogenen Porcellantiegel, erhitzt darin anfangs bei aufgelegtem Deckel sehr vorsichtig bis zur Verkohlung des Filters, dann öffnet man den Tiegel, läßt die Kohle vollständig verbrennen und steigert darauf die Hitze so weit wie irgend möglich. Erhitzt man gleich von vornherein rasch, so würde die Zersetzung des Salzes so plötzlich vor sich gehen, daß ein Theil desselben durch die sich entwickelnden Gase aus dem Tiegel geschleudert wird. Den noch glühenden Tiegel bringt man neben Schwefelsäure oder Chlorcalcium unter eine Glasglocke und läßt ihn so in einer trockenen Atmosphäre erkalten, worauf man sein Gewicht bestimmt. 1 Mol. oder 194,3 Gewth. Platin entspricht 2 Mol. oder 34 Gewth. Ammoniak. Bei richtiger Aus-

führung der Analyse muß die nach dem Gewichte des Platinsalmiaks und die nach dem Gewichte des Platins berechnete Menge des Ammoniaks übereinstimmen.

Hat man außer dem Ammoniak noch andere Körper in Lösung, so ist die directe Bestimmung als Salmiak nie und die Bestimmung als Platinsalmiak nur selten anwendbar. Man thut dann am besten, das Ammoniak durch Destillation mit Aegnatron aus der Verbindung abzuschneiden und das gasförmige Ammoniak mit dem Wasserdampfe in Salzsäure zu leiten, um es dann als Salmiak oder als Platinsalmiak zu bestimmen.

Der in Fig. 162 dargestellte Apparat eignet sich für die Destillation des Ammoniaks sehr gut. Er besteht aus einer Kochflasche von nahezu 1 l Inhalt, die mit einer zweihalsigen Kautschukcappe verschlossen ist. Auf den einen Hals der Kautschukcappe ist ein Quetschhahn geflemmt, die andere trägt eine am oberen Ende knieförmig gebogene Kugelhöhre, mit der ein zweckmäßig in der Mitte birnförmig erweitertes Glasrohr verbunden ist. Dieses taucht in eine kleine Flasche mit Salzsäure. Man bringt zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit in

Fig. 162.



die große Kochflasche, fügt so viel verdünnte Natronlauge zu, bis dieselbe stark alkalisch reagirt und jedenfalls so viel Natron zugegen ist, daß alle Ammoniaksalze dadurch zersetzt werden. Nun fügt man rasch den Apparat zusammen und erhitzt zum Kochen. Zuerst entweicht die im Apparate enthaltene Luft, welche in Blasen durch die Säure geht, bald darauf kommen Wasserdämpfe und Ammoniakgas. Beide verdichten sich anfangs vollständig in der kalten Säure, bald wird diese aber durch den Wasserdampf so weit erhitzt, daß sie selbst siedend heiß wird. Der Wasserdampf geht dann, bei fortgesetztem starkem Kochen der Flüssigkeit in der Kochflasche, bald unverdichtet durch die Säure, während alles Ammoniak von derselben zurückgehalten wird. Nachdem die Flüssigkeit etwa eine Stunde lang ununterbrochen gekocht hat, kann man annehmen, daß alles Ammoniak ausgetrieben ist. Um sich davon zu überzeugen, öffnet man den Quetschhahn an dem einen Halse der Kautschukcappe auf einen Augenblick und läßt die Dämpfe gegen ein feuchtes geröthetes Lackmuspapier oder gegen ein mit salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier strömen; wird ersteres nicht mehr blau und letzteres nicht mehr schwarz gefärbt, so ist in den Dämpfen kein

Ammoniak mehr enthalten. Man entfernt dann den Quetschhahn ganz, nimmt die Lampe fort, zieht das in die Säure eintauchende Glasrohr aus der Kautschukverbindung und spült es mit Wasser ab, wobei man dasselbe in die Säure fließen läßt. Die Flüssigkeit, welche nach beendigter Operation noch stark sauer reagiren muß, enthält alles Ammoniak in der Form von Salmiak. Man kann darin den Salmiak entweder selbst oder in Verbindung mit Platinchlorid bestimmen.

Die Operation läßt sich mit diesem Apparate sehr gut ausführen, man hat nur dafür zu sorgen, daß die alkalische Flüssigkeit stets im starken Kochen bleibe, weil sonst leicht durch eine plötzliche Verdichtung der Dämpfe im Apparate die Säure aus der Vorlage in die große Kochflasche zurückgetrieben wird. Um ein solches Zurücksteigen verhindern zu können, ist das Rohr, welches in die Säure taucht, so weit birnförmig erweitert, daß es entweder die ganze Menge oder doch den größten Theil der vorgelegten Säure aufnehmen kann. Sobald man eine Condensation der Dämpfe durch das anfangende Zurücksteigen der Säure bemerkt, öffnet man für einen Augenblick den Quetschhahn und verstärkt dann zugleich die Wärme, um eine stärkere Dampfbildung zu veranlassen. Ein Entweichen von Ammoniak aus der Säure braucht man selbst beim lebhaftesten Durchgange der Dämpfe nicht zu befürchten. Die alkalische Flüssigkeit siedet aber nie ganz ruhig, sondern manchmal sogar unter ziemlich heftigem Stoßen, so daß leicht ein Theil derselben in das Ableitungsrohr geschleudert werden kann. Um dieses unschädlich zu machen, ist die Röhre mit den beiden Kugeln vorgelegt. In den Kugeln verdichtet sich ein Theil des Dampfes, so daß diese während der Destillation immer halb mit Wasser gefüllt sind. Die Dämpfe werden daher in diesen Kugeln gewaschen und lassen jedes Tröpfchen der mitgerissenen alkalischen Flüssigkeit darin zurück.

Die übrigen Apparate, welche zur Verdrängung des Ammoniaks aus Flüssigkeiten vorgeschlagen sind, wie der von Mohr, unterscheiden sich nicht wesentlich von dem oben beschriebenen, so daß eine eingehende Schilderung derselben nicht geboten ist.

Maßanalytische Bestimmung des Ammoniaks. — Die oben beschriebenen Methoden der Bestimmung des Ammoniaks als Salmiak, resp. Platinsalmiak, sind, wie bemerkt, mit Uebelständen behaftet und erheischen zu ihrer Ausführung viel Zeit, so daß man sie, namentlich bei oft vorkommenden Ammoniakbestimmungen, verlassen hat. Man ermittelt jetzt die Menge des Ammoniaks meist maßanalytisch, wobei man durchaus genaue Resultate erhält.

Die Methode ist darauf basirt, daß das Ammoniak auf Zusatz einer ihm äquivalenten Menge einer starken Säure sich mit dieser zu neutral reagirendem Salze verbindet. Kennt man daher die Menge von Säure, welche zur völligen Neutralisation einer unbekanntem Menge von Ammoniak erforderlich ist, so hat man die zur Bestimmung der gesuchten Ammoniakmenge nöthigen Daten. Die Menge der zur Neutralisation erforderlichen Säure ermittelt man auf die Weise, daß man eine Säure von genau bekanntem Gehalte aus einem Meßgefäße so lange zu der alkalischen Flüssigkeit fließen läßt, bis die Ver-

änderung der Farbe eines auf Säure wie auf Alkali reagirenden Farbstoffes, von dem man wenige Tropfen zu der zu untersuchenden Flüssigkeit gesetzt hat, den Eintritt der Neutralisation anzeigt. An dem Meßgefäße liest man unmittelbar das Volum der verbrauchten Säure ab und berechnet aus diesem Volum und dem ihm entsprechenden Gehalte an Säure die Menge des vorhandenen Ammoniaks.

Als Säure, nach welcher der Ammoniakgehalt gemessen wird, bedient man sich entweder der Oxalsäure, resp. des sogenannten vierfach-oxalsauren Kaliums, oder der Schwefelsäure. Die Oxalsäure von der Zusammensetzung  $C_2O_4H_2 + 2H_2O$  bietet den Vortheil, daß sie, als nicht hygroskopisch, mit großer Genauigkeit in gerade erforderlichen Quantitäten abgewogen werden kann und daß sie ziemlich leicht in reinem Zustande dargestellt werden kann. Hat man von der reinen Säure einmal die berechnete Menge abgewogen, so kann man gleich eine große Menge der Lösung darstellen und diese in gut verschlossenen Flaschen beliebig lange aufheben. Die Richtigkeit der Wägung garantirt dann für den richtigen Gehalt der Säure, — jedes Versehen bei der ersten Wägung macht aber auch alle Resultate der mit der Probesäure ausgeführten Analysen unrichtig. Aus diesem Grunde ist es sehr anzurathen, sich nicht auf die erste Wägung zu verlassen, sondern später den Gehalt der Säure auf analytischem Wege durch mehrere Controlversuche festzustellen.

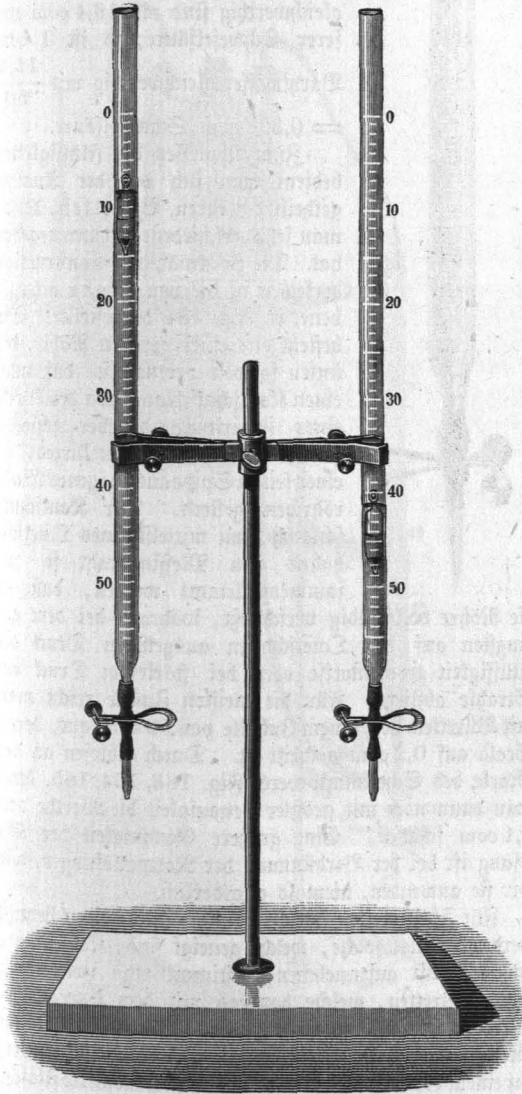
Da die Oxalsäure nur schwierig in völlig reinem, lufttrockenem Zustande zu beschaffen ist, so hat Stohmann vorgeschlagen, das vierfach-oxalsäure Kalium zur Bestimmung des Gehaltes alkalischer Lösungen zu benutzen. Dieses Salz läßt sich sehr leicht rein darstellen, ist durchaus nicht hygroskopisch und verwittert nicht.

Der Oxalsäure selbst ist die Schwefelsäure bei Versuchen, welche absolute Genauigkeit verlangen, vorzuziehen, weil keine Säure mit solcher Schärfe bestimmt werden kann.

Als passende Concentration empfiehlt es sich, auf jeden Liter der darzustellenden Probesäure 12 g reine destillirte Schwefelsäure abzuwägen. Will man gleich eine größere Menge darstellen, 20 oder 30 l, so wägt man zunächst dieses Multiplum von 12 g Säure ab. Da man aber selten Mischgefäße von solchem Inhalte hat, so kann man auch die Mischung dem Gewichte nach vornehmen, ohne dabei das specifische Gewicht zu berücksichtigen. Zu dem Zwecke tarirt man auf einer empfindlichen Decimalwaage ein Glasgefäß von entsprechendem Inhalte, belastet dann die Waage, wenn man 30 l Flüssigkeit darstellen will, mit 30 kg und gießt so viel destillirtes Wasser ein, als nahezu erforderlich ist, dann arretirt man die Waage, giebt unter starkem Umschütteln die abgewogene Menge, also in diesem Falle 360 g Schwefelsäure hinzu, spült das Gefäß, worin die Säure enthalten war, mit Wasser aus und stellt hiermit das richtige Gewicht her. Die Säure wird dann, nach nochmaligem gutem Vermischen, auf nicht zu große, mit gut eingeschlossenen Stöpseln versehene Flaschen gefüllt, die man bis auf eine, zum augenblicklichen Gebrauche dienende, an einem der Temperaturwechsel nicht allzu sehr ausgesetzten Orte verwahrt.

Da man von der Säure nur annähernd den Gehalt kennt, so ist dieser noch genau festzustellen. Zu dem Zwecke bringt man einen Theil davon zunächst auf die für solche maßanalytische Operationen allgemein angenommene Normaltemperatur von  $14^{\circ}\text{R}$ . oder  $17,5^{\circ}\text{C}$ ., mißt dann mit der Quecksilberbürette (Fig. 163) genau 50 ccm davon ab, läßt diese in ein Becherglas fließen und wiederholt dieses dreimal, so daß man drei Proben von je 50 ccm hat. Diese vermischt man mit etwas

Fig. 163.



Salzsäure, verdünnt mit Wasser und erhitzt die Flüssigkeit bis zur Siedhitze, was, wenn man gute Gläser hat, über der Gasflamme, sonst im Wasserbade oder im Sandbade geschieht. Zu der kochenden Flüssigkeit fügt man tropfenweise Chlorbaryum, bis die letzten Tropfen keinen Niederschlag mehr hervorbringen, rührt mit einem Glasstabe kräftig um und filtrirt gleich siedend heiß durch bereit gehaltene Filter von schwedischem Papier. Diese heiße Fällung des schwefel-

sauren Baryts bietet den großen Vortheil, daß der Niederschlag sich in sehr compacter Form anscheidet und sich ungemein rasch und leicht filtriren läßt. Fällt man kalt, so bleibt die Flüssigkeit lange Zeit milchig trübe und geht meistens beim Filtriren trübe durch das Filter, selbst in dem Falle, daß man den Niederschlag durch längeres Stehen ganz klar hat absetzen lassen; es ereignet sich dann gewöhnlich, daß, nachdem die klare Flüssigkeit durch's Filter gegangen ist und man dann den Niederschlag hinzufügt, die ganze Bestimmung durch das Durchfließen des Niederschlages verloren geht. Das klare Filtrat vermischt man, um sich zu überzeugen, daß die Gesamtmenge der Schwefelsäure gefällt ist, mit einem Tropfen Chlorbaryum, der darin keine Trübung mehr hervorbringen darf. Der Rest des noch im Glase befindlichen Niederschlages wird dann mit heißem Wasser auf das Filter gespült, und dieses mit kochendem Wasser so lange gewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats weder sauer reagirt, noch beim Verdampfen auf einem blanken Platinblech auch nur eine Spur zurückläßt. Die drei Filter werden dann getrocknet, und das Gewicht der Niederschläge bestimmt, indem man ein Filter mit dem Niederschlage in einem bedeckten Platintiegel so lange gelinde erhitzt, bis keine Dämpfe von dem verkohlenden Papier mehr aufsteigen, dann den Tiegel öffnet und bei Zutritt der Luft möglichst stark erhitzt, jedenfalls so lange, bis keine Spur der Filterkohle mehr zurückbleibt. Den Tiegel läßt man in einem Trockenapparate über Schwefelsäure oder Chlorcalcium erkalten und bestimmt das Gewicht seines Inhaltes, welcher aus schwefelsaurem Baryt und der Asche des Filters besteht. Bei Anwendung von schwedischem Papier wird der Aschengehalt eines mäßig großen Filters selten mehr als 0,001 g betragen, man bestimmt diesen ein für allemal, indem man ein einer gewissen Anzahl Filter von bestimmter Größe gleiches Gewicht Schnitzel des Filtrirpapieres verbrennt und die zurückbleibende Asche wägt. Das Gewicht dieser Asche, durch die Zahl der Filter, denen die angewandte Menge des Papieres entsprach, dividirt, giebt den Aschengehalt eines Filters. Dieser von dem Gewichte des Inhaltes des Tiegels abgezogen, läßt die Menge des schwefelsauren Baryts finden, welcher der in 50 ccm der Probefläure enthaltenen Schwefelsäure entspricht. Bei genauem Arbeiten müssen alle drei Bestimmungen der Schwefelsäure eine gleiche Menge schwefelsauren Baryt liefern; sollte die größte Differenz mehr als 0,003 g betragen, so sollte man die Bestimmungen lieber wiederholen, da es bei der Feststellung des Titors einer so großen Quantität von Probefläure vor Allem auf absolute Genauigkeit ankommt. Bei kleineren Differenzen nimmt man das arithmetische Mittel der drei Bestimmungen als richtig an.

Nach der gefundenen Menge des schwefelsauren Baryts berechnet man den Gehalt der Säure. 1 Mol. schwefelsaurer Baryt entspricht 1 Mol. Schwefelsäurehydrat, oder 233 Th. schwefelsaurer Baryt sind gleich 98 Th. Schwefelsäure, und diese ist mit 2 Mol. oder 34 Th. Ammoniak, mit 2 At. oder 28 Th. Stickstoff, mit 1 Mol. oder 94 Th. Kaliumoxyd, mit 1 Mol. oder 62 Th. Natriumoxyd gleichwerthig. Dieselbe Säure kann daher, wenn man einmal ihren Gehalt an

Schwefelsäure festgestellt hat, für alle Bestimmungen dieser Körper dienen. Das Gewicht des aus 50 ccm der Säure erhaltenen schwefel-sauren Baryts betrage z. B. 1,4313 g. Nach der Gleichung

$$233 : 98 = 1,4313 : x$$

findet man, daß die 50 ccm einem Gehalte von 0,602 g  $H_2SO_4$  entsprechen, oder daß 1 ccm =  $\frac{0,602}{50} =$

0,01204 g Schwefelsäure enthält. Da 98 Th. Schwefelsäure aber 34 Th. Ammoniak oder 28 Th. im Ammoniak enthaltenen Stickstoff, oder 94 Th. Kaliumoxyd, oder 62 Th. Natriumoxyd neutralisiren, so findet man den Werth eines Cubiccentimeters der Säure nach folgenden Gleichungen:

$$98 : 34 = 0,01204 : x; \quad - x = 0,00418 \text{ g } NH_3$$

$$98 : 28 = 0,01204 : x; \quad - x = 0,00344 \text{ g N}$$

$$98 : 94 = 0,01204 : x; \quad - x = 0,01155 \text{ g } K_2O$$

$$98 : 62 = 0,01204 : x; \quad - x = 0,00762 \text{ g } Na_2O$$

Außer der titrirten Säure bedarf man für die meisten Operationen einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte. Manche bedienen sich dazu der Lösungen von Natronhydrat; vielfach wird, nach dem zweckmäßigen Vorschlage von F. Stohmann, dem Barythydrat der Vorzug gegeben. In diesem Falle wägt man für jeden Liter der darzustellenden Lösung 15 g krystallisiertes Barythydrat ab, schüttet dieses, wie bei der Darstellung der titrirten Schwefelsäure beschrieben, in ein mit der erforderlichen Menge von Wasser beschicktes Gefäß und befördert die Lösung der Krystalle und die gleichmäßige Mischung der Flüssigkeit durch häufiges Umschütteln. Das künstliche Barythydrat ist niemals frei von kohlen-saurem Baryt, das destillirte Wasser, welches man zur Lösung verwandt hat, enthält Kohlensäure, die sich mit einem Theile des Baryts zu weißem, unlöslichem, kohlen-saurem Baryt verbindet. Diesen läßt man in der Ruhe sich absetzen und trennt dann das ganz klar gewordene Barytwasser mittelst eines Hebbers von dem Bodensatze, um es sofort in die unten zu beschreibende Vorraths-flasche abziehen, in welcher es, vor dem Einflusse der Kohlensäure der Luft geschützt, aufbewahrt wird.

Es handelt sich dann noch darum, den Werth dieses Barytwassers festzustellen. Dazu dient die titrirte Schwefelsäure. Man mißt mittelst einer Bürette oder Pipette ein beliebiges Volum des Barytwassers ab, z. B. 50 ccm, läßt es in eine flache Porcellanschale fließen, die man sofort unter eine mit der titrirten Schwefelsäure gefüllte Bürette bringt und so viel Lackmustrinctur zusetzt, bis die Flüssigkeit gerade schwach, aber deutlich blau gefärbt erscheint, wozu je nach der Concentration der Lackmusslösung 2 bis 3 Tropfen genügen. Unter stetem Umrühren läßt man so lange von der Schwefelsäure aus der Bürette zu dem Barytwasser fließen, bis die blaue Farbe des Lackmus gerade verschwindet und in Violettroth übergeht. Es seien dazu 16,4 ccm der Schwefelsäure erforderlich gewesen. Man wiederholt den Versuch zum zweiten Male und wird, wenn man exact gearbeitet hat, dann dieselbe Menge von Säure gebrauchen. Stimmen die Resultate der Versuche nicht

überein, so wiederholt man die Bestimmung bis zur Erzielung gleicher Resultate. Zur weiteren Controle mißt man dann so viel Schwefelsäure, wie man bei den vorhergehenden Versuchen gebraucht hat, ab, färbt diese mit Lackmus roth und läßt dann aus einer Bürette von dem Barytwasser zusfließen, bis der letzte

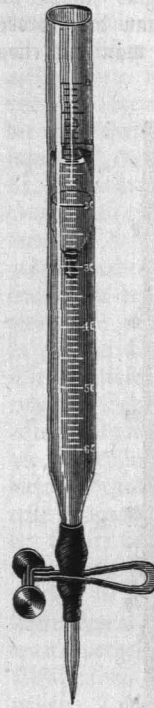
Tropfen die rothe Farbe in Violett verwandelt. Hat man richtig gearbeitet, so müssen dann 50 ccm des Barytwassers verbraucht werden. Wenn 50 ccm unseres Barytwassers gleichwerthig sind mit 16,4 ccm ungerer Schwefelsäure, so ist 1 ccm Barytwasser gleichwerthig mit  $\frac{16,4}{50}$

= 0,328 ccm Schwefelsäure.

Zum Abmessen der Flüssigkeiten bedient man sich bei der Analyse getheilter Röhren, Büretten, denen man sehr verschiedene Formen gegeben hat. Die zweckmäßigste Construction derselben ist die von Mohr angegebene, in Fig. 164 dargestellte. Sie besteht aus einer geraden Röhre, die unten so weit verengt ist, daß man einen Kautschukschlauch von der Weite einer Federspule darüber schieben kann, in letzteren ist ein kurzes, zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen gesteckt. Der Kautschukschlauch kann mittelst eines Quetschhahns von Messingdraht so zusammengeklemt werden, daß er die Röhre vollständig verschließt, während bei dem geringsten auf den Quetschhahn ausgeübten Druck die Flüssigkeit tropfenweise oder bei stärkerem Druck im Strahle abfließt. Für die meisten Zwecke reicht man mit Büretten von einem Inhalte von 50 ccm aus, deren Scala auf 0,2 ccm getheilt ist. Durch Ableasen an der Marke des Schwimkörpers, Fig. 163, 164, 165, kann man dann noch mit größter Genauigkeit die Werthe von 0,1 ccm schätzen. Eine größere Genauigkeit der Ableseung ist bei der Verdünnung der Normalösungen, wie wir sie anwenden, niemals erforderlich.

Für Flüssigkeiten, welche häufig zum Titriren benutzt werden, zumal solche, welche geneigt sind, Kohlensäure aus der Luft aufzunehmen, bestimmt man zweckmäßig eigene Büretten, welche dauernd mit dem Vorrathsbehälter in Verbindung stehen. Fig. 165 veranschaulicht eine derartige Zusammenstellung: Der Vorrathsbehälter, auf einem Gestelle stehend, ist eine vierfach tubulirte Flasche (von etwa 5 l Inhalt); durch den unteren Tubulus communicirt in leicht ersichtlicher Weise die Probeflüssigkeit mit der Bürette, an die man zu diesem Zwecke ein T-Stück befestigt hat. Durch die zunächst mit dem Vorrathsbehälter in Verbindung stehende Woulff'sche Flasche, welche halb mit Kalilauge gefüllt ist, wird dafür gesorgt, daß die eintretende Luft ihre Kohlensäure verliert. Die zweite tubulirte Flasche dient zur Aufnahme der bei Temperatursteigerung durch die sich ausdehnende Luft verdrängten Kalilauge. Die Füllung der Bürette

Fig. 164.

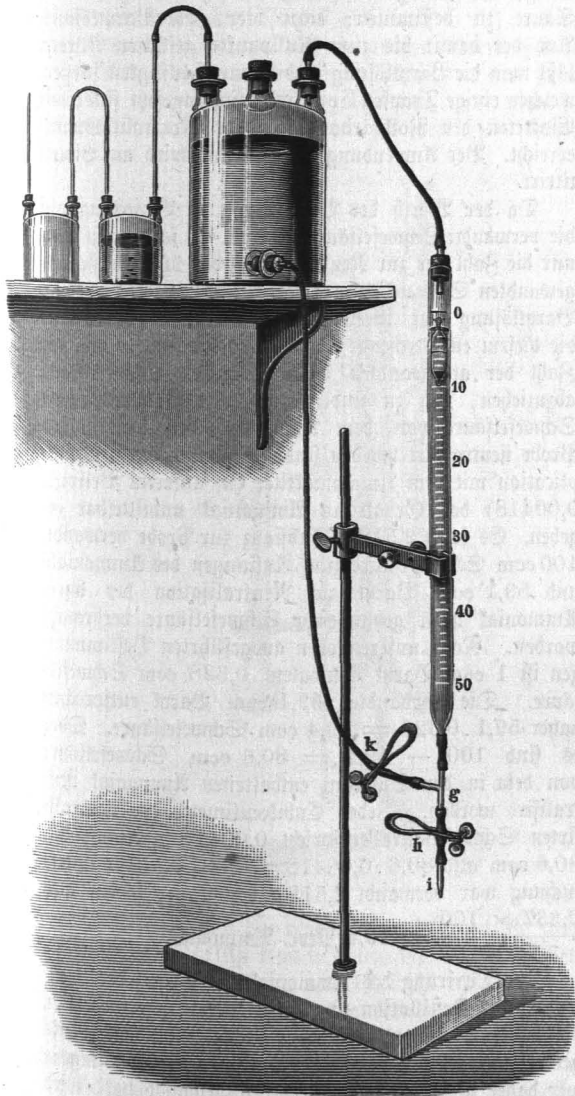


mit der Probestlüssigkeit ist wohl ohne Weiteres verständlich.

Außer den Büretten sind zu den alkalimetrischen Operationen, wie zu allen maßanalytischen Operationen, erforderlich: Pipetten von 5, 10, 20, 50, 100 ccm und Meßgläser von 100, 200, 300, 500 und 1000 ccm Inhalt.

Die zum Färben der Lösung dienende Lackmustrinctur bereitet man sich, indem man 1 Th. besten

Fig. 165.



Lackmus mit 8 Th. Wasser übergießt und nach einigen Stunden abfiltrirt. Der künstliche Lackmus enthält stets alkalische Salze, man vermischt deshalb die Lösung vorsichtig mit so viel verdünnter Säure, bis ihre tiefblaue Farbe anfängt ins Violette überzugehen. In verschlossenen Gefäßen zersetzt die Lackmuslösung sich sehr bald, man bewahrt sie deshalb am besten in einem offenen Kochglase, in welches man eine kleine Pipette zum Herausnehmen der Trinctur stellt.

Das Lackmuspigment hat als Indicator den Uebelstand, daß die Umwandlung von Blau nach Roth und von Roth nach Blau nicht plötzlich und scharf, sondern durch eine Reihe von Zwischenfarbentönen stattfindet. Das Blau der alkalischen Reaction verwandelt sich bei vorsichtigem Zusatz der Säure nach einander in Blauviolett, Violettroth, Carminroth, Zwiebelroth, in der umgekehrten Reihenfolge treten die Farbentöne beim Uebergange von der sauren zur alkalischen Reaction auf. Man hat daher durch Uebung das Auge an die Fixirung eines bestimmten Farbentones zu gewöhnen und bei jeder Operation den Zusatz von Säure oder Baryt zu unterbrechen, sobald dieser Farbenton gerade eingetreten ist. Die Erkennung desselben ist bei der Anwendung von Baryt als alkalischer Flüssigkeit weit leichter als bei der Verwendung von Natron. Bei den alkalimetrischen Operationen fügt man das Barytwasser immer nur zu einer Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit. Es entsteht dadurch ein weißer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher die Eigenschaft hat, den Farbstoff als Lack mit niederzureißen, so daß ein gefärbter Niederschlag in farbloser Flüssigkeit schwimmt. In diesem ist der Farbstoff gewissermaßen concentrirt und von einer farblosen undurchsichtigen Grundlage getragen, wodurch Verschiedenheiten der Färbung weit leichter erkannt werden als in einer Flüssigkeit, worin, wie bei der Anwendung von Natron, der Farbstoff gelöst ist.

Ungleich schärfer in seinen Indicationen, als Lackmus, ist ein anderer Farbstoff, die von Kolbe dargestellte Rosolsäure, das Corallin des Handels. Zu seiner Verwendung löst man eine geringe Menge desselben, etwa 0,5 g in 100 bis 150 ccm Alkohol und fügt tropfenweise zu der Lösung so viel Barytwasser, bis die gelbbraune Farbe der Lösung der freien Säure gerade eine rothe Farbe, die des Barytsalzes, angenommen hat. Fügt man hiervon einen oder zwei Tropfen zu einer alkalischen Flüssigkeit, so färbt dieselbe sich sofort schön rosenroth, in einer sauren Flüssigkeit verschwindet die Farbe vollständig. Titirt man eine alkalische Flüssigkeit, so setzt man so lange Säure zu, bis der letzte Tropfen die rothe Farbe plötzlich zum Verschwinden bringt; bei sauren Lösungen setzt man so lange Barytwasser zu, bis der letzte Tropfen die rosenrothe Färbung hervorbringt.

Statt des Corallins sind in neuerer Zeit als Indicatoren, gerade zur Bestimmung des Ammoniak, andere Theerfarbstoffe empfohlen worden, namentlich Phenacetolin und Dimethylanilinorange.

Will man nach dieser Methode den Ammoniakgehalt eines Salmiakgeistes bestimmen, so wägt man zunächst eine beliebige Menge desselben, etwa 5 g in einem vorher tarirten leichten Fläschchen ab, fügt einige Tropfen des Indicators, z. B. Corallin, hinzu, füllt die Bürette mit Schwefelsäure genau bis zum Nullpunkte und läßt dann von der Säure zu dem Ammoniak fließen. Wird die anfangs rothe Flüssigkeit durch einen Tropfen der Säure farblos (oder schwach gelblich), dann ist die Neutralisation erreicht.

Bei Anwendung von Lackmus hört man mit dem Zusatz von Säure auf, wenn der anfangs blaue Farbenton violett geworden ist.

Die Zahl der verbrauchten Cubiccentimeter Säure mit dem Ammoniaktitrer multiplicirt, giebt den Ammoniakgehalt der Probe in Grammen. Der Titer der Schwefelsäure sei für 1 ccm, wie oben bestimmt, gleich 0,00418 g Ammoniak, es seien 5,021 g Salmiakgeist angewandt und 114,1 ccm Säure verbraucht. Die 5,021 g Salmiakgeist enthalten daher  $114,1 \cdot 0,00418 = 0,477$  g oder 9,50 Proc. Ammoniak.

Kennt man das specifische Gewicht des Salmiakgeistes, so ist das erste Auswägen der Substanz nicht erforderlich, man kann dann mit einer Pipette eine beliebige Anzahl Cubiccentimeter der zu prüfenden Flüssigkeit abmessen und die Zahl der Cubiccentimeter mit dem specifischen Gewichte multipliciren, um das absolute Gewicht zu finden. Es sei das specifische Gewicht gleich 0,9612, man habe 5 ccm zur Prüfung verwandt, so ist das absolute Gewicht der Probe  $0,9612 \cdot 5 = 4,806$  g.

Ebenso kann man auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit der Prüfung des Gehaltes an Ammoniak verbinden. Man bringt ein Fläschchen, welches bis zur Marke am Halse genau 100 ccm faßt und mit einem guten Kork verschlossen werden kann, auf der Wage durch Tariren ins Gleichgewicht, mißt dann mit einer Pipette 20 ccm Salmiakgeist ab, läßt diesen in das Fläschchen fließen und bestimmt sein Gewicht. Dieses Gewicht, mit 5 multiplicirt, giebt daher das Gewicht von 100 ccm der Flüssigkeit. Die 20 ccm haben 19,224 g gewogen, es ist daher das Gewicht von 100 ccm  $= 19,224 \cdot 5 = 96,120$  oder das specifische

Gewicht  $= \frac{96,120}{100} = 0,9612$ . Verdünnt man die

Flüssigkeit nach dem Wägen mit Wasser bis zur Marke am Halse des Glases, also bis auf 100 ccm und vermischt durch kräftiges Umschütteln, so kann man von dieser verdünnteren Lösung mit der Pipette beliebige Mengen zur maßanalytischen Bestimmung des Ammoniakgehaltes abmessen. Nimmt man davon z. B. 10 ccm, so hat man darin 2 ccm oder  $2 \cdot 0,9612 = 1,9224$  g Salmiakgeist. Durch diese Verdünnung kann man am leichtesten und genauesten die kleineren zur Analyse geeigneten Mengen abmessen.

Handelt es sich um die Werthbestimmung eines Gaswassers, so treibt man aus einem abgemessenen Volum desselben in dem S. 902 beschriebenen Apparate das Ammoniak in vorgelegte titrirte Schwefelsäure. Oder besser, man vermischt ein bestimmtes Quantum Gaswasser mit überschüssiger Schwefelsäure von bekanntem Gehalte, kocht so lange, bis Kohlenensäure und Schwefelwasserstoff verjagt sind, und ermittelt durch Titration die Menge der noch ungebundenen Säure.

Zur Bestimmung des an eine Mineralsäure gebundenen Ammoniak's verfährt man im Wesentlichen ebenso, wie oben S. 902 angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, daß man das Ammoniak nicht in Salzsäure, sondern in einer bestimmten Menge der titrirten Schwefelsäure auffängt. Bei den meisten Bestimmungen werden, wenn man nicht allzu große Mengen der Substanz anwendet, 100 ccm der Schwefelsäure, welche in unserem Beispiele 0,418 g Ammoniak sättigen können, genügen.

Man giebt gleich von vornherein einige Tropfen Lactmustinctur zu, um sich zu überzeugen, daß Säure genug vorhanden ist. Sollte die rothe Flüssigkeit während der Destillation blau werden, so ist die Bestimmung verloren. Man wiederholt sie dann und wendet entweder mehr Säure zum Auffangen, oder weniger Substanz an. Nachdem die Destillation beendet ist, nimmt man den Apparat aus einander, gießt die rothe Flüssigkeit in eine etwas geräumige Porcellanschale und spült den Kolben und das Glasrohr sorgfältig ab. Es bleibt dann noch übrig, die Menge der im Ueberschusse angewandten Säure zu bestimmen; dazu dient die Barytlösung. Aus der damit bis zum Nullpunkte gefüllten Burette läßt man die Barytlösung in die saure Flüssigkeit fließen, welcher einige Tropfen Corallinlösung zugefügt sind; mit Eintreten der Rothfärbung ist der Neutralitätspunkt erreicht. Bei Anwendung von Lactmus wird auf Violettt titirt.

Da der Werth der Barytlösung in Beziehung auf die verwandte Schwefelsäure bekannt ist, so braucht man nur die Zahl der zur Neutralisation der überschüssig angewandten Schwefelsäure erforderlichen Cubiccentimeter Barytlösung auf ihren Säurewerth zu reduciren und die diesem entsprechende Anzahl Cubiccentimeter von der Zahl der angewandten Cubiccentimeter Schwefelsäure abzuziehen, um zu finden, wie viel Cubiccentimeter Schwefelsäure von dem Ammoniak der untersuchten Probe neutralisirt worden sind, die dann durch Multiplication mit dem Ammoniaktitrer (in unserem Beispiele 0,00418) den Gehalt an Ammoniak unmittelbar ergeben. Es seien 2,512 g Substanz zur Probe verwandt, 100 ccm Schwefelsäure zum Auffangen des Ammoniak's und 59,1 ccm Baryt zur Neutralisation der durch Ammoniak nicht gebundenen Schwefelsäure verbraucht worden. Nach unseren oben ausgeführten Bestimmungen ist 1 ccm Baryt äquivalent 0,328 ccm Schwefelsäure. Die verwandten 59,1 ccm Baryt entsprechen daher  $59,1 \cdot 0,328 = 19,4$  ccm Schwefelsäure. Oder es sind  $100 - 19,4 = 80,6$  ccm Schwefelsäure von dem in der Substanz enthaltenen Ammoniak neutralisirt worden. Jeder Cubiccentimeter der neutralisirten Schwefelsäure entspricht 0,00418 g Ammoniak, 80,6 ccm also  $80,6 \cdot 0,00418 = 0,337$  g. Zur Untersuchung war verwandt 2,512 g Substanz, hierin also  $\frac{0,337 \times 100}{2,512} = 13,4$  Proc. Ammoniak.

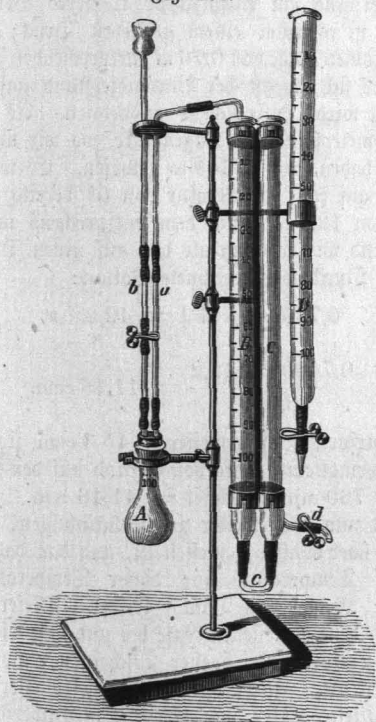
Zur Titrirung des Ammoniak's sind nach der Beendigung der Destillation nur einige Minuten erforderlich, die dabei erlangten Resultate sind wenigstens ebenso genau, wie bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen; wer daher diese Methode einmal angewandt hat, wird gewiß für alle Zukunft gern auf die Wägung des Salmiak's oder des Platinsalmiak's verzichten. Das einzige Bedingniß zur Erlangung scharfer Resultate, die richtige Darstellung der beiden titrirten Flüssigkeiten, wird man um so eher erfüllen, als dieselben bei einer Reihe von anderen analytischen Bestimmungen, bei der Untersuchung aller Alkalien und Säuren, Potasche, Soda, Aetznatron und Aetzkali, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure zc. ebenfalls gebraucht werden können.



Die azotometrische Methode von Knop<sup>1)</sup> ist darauf begründet, daß alle Ammoniumsalze durch eine alkalische bromhaltige Lösung von unterchlorigsaurem oder unterbromigsaurem Natrium zersetzt werden und dabei ihren ganzen Stickstoffgehalt als Stickgas entweichen lassen, welches in einem durch Fig. 166 dargestellten Apparate gemessen wird.

Die dazu erforderliche Lösung von unterchlorigsaurem Natrium bereitet man, indem man 500 g krystallisirte Soda in 7,5 l Wasser löst und in die mit Schnee abgekühlte Flüssigkeit so lange Chlorgas leitet, bis dasselbe unabsorbirt entweicht. Darauf giebt man so viel concentrirte Natrionlauge zu, daß ein großer Ueberschuß von freiem Alkali zugegen ist und die Flüssigkeit sich stark schlüpfrig anfühlt. Die Lösung läßt sich, wenn man sie vor der Einwirkung des directen Sonnenlichtes schützt,

Fig. 166.



lange aufbewahren. In dem Maße, als man sie zum Gebrauche nimmt, löst man in einem Liter der alkalischen Lösung 3 bis 4 g Brom, welches leicht aufgenommen wird und der Lösung eine gelbe Farbe ertheilt. Der Zusatz des Broms zum unterchlorigsauren Natrium befördert die Einwirkung auf die Ammoniaksalze so sehr, daß fast momentan der ganze Stickstoffgehalt abgeschieden wird, während bei Anwendung von unterchlorigsaurem Natrium allein häufig Erwärmung und längere Berührung erforderlich ist. Die Gegenwart des freien Alkalis ist namentlich bei der Zersetzung von Substanzen erforderlich, denen organische Verbindungen beigemischt sind, weil diese häufig durch Einwirkung des unterchlorigsauren Natriums Kohlensäure entwickeln, welche sich dem Stickstoff beimischen und sein Volum vergrößern würde,

wenn sie nicht durch das Alkali der Flüssigkeit zurückgehalten wird.

Eine noch wirksamere und leichter darzustellende Zeretzungsflüssigkeit ist eine alkalische Lösung von unterbromigsaurem Natrium, welche man erhält, indem man 200 g Natronhydrat in 1 l Wasser löst, oder dem entsprechend 660 g Natronlauge von 36° B. bis zu einem Liter verdünnt und in die möglichst kalte, am besten mit Eis abgekühlte Flüssigkeit, unter starkem Umschütteln 25 cem Brom einfließen läßt. Da die Lösung des unterbromigsauren Natriums sich allmählig zersetzt und dabei Sauerstoff abgiebt, so sollte man nie einen großen Vorrath davon bereiten, sondern sie immer in frischem Zustande verwenden.

Der Apparat besteht aus einem Kochfläschchen A, welches bis zu einem Diamantstrich am Halse genau 100 cem faßt, und einer 100 cem fassenden, in 0,2 cem getheilten Röhre B, einem durch das Rohr c damit verbundenen Rohre C von derselben Länge und Weite wie B und einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette D. Durch den Kautschukstopfen des Kolbens A gehen zwei Glasröhren, die eine, ein Trichterrohr b, welche in der Mitte an einem Quetschhahnröhrchen mittelst eines Quetschhahns abgesperrt werden kann, die andere Röhre a verbindet den Kolben mit dem Rohre B.

Die zu untersuchende Substanz wird abgewogen und in so viel Wasser gelöst, daß man genau 100 cem Flüssigkeit hat, diese bringt man in die Bürette D. Dann löst man den Kolben A aus seinem Stopfen und läßt 50 cem der Lösung hineinfließen. Das Trichterrohr b wird dann ganz mit der Lösung des unterbromigsauren Natriums gefüllt und durch Öffnen des Quetschhahns etwas Flüssigkeit daraus abgelassen, so daß alle Luft aus dem Rohre verdrängt wird; nach dem Verschließen des Quetschhahns fließt aus dem Rohre nichts aus, es bleibt aber ganz gefüllt. Nun zieht man eine der Kautschukverbindungen des Rohres a ab und gießt so viel Wasser in das Rohr C, bis dieses in B genau den Nullpunkt erreicht hat; sollte es etwas höher stehen, so regulirt man den Stand, indem man aus dem Quetschhahn auf dem Röhrenansatz d eine entsprechende Menge Wasser ausfließen läßt. Dann dreht man den Stopfen mit den beiden Röhren ba wieder in den Kolben A und zieht endlich das geöffnete Kautschukrohr über die Röhre a.

So vorgerichtet, ist der Apparat zum Gebrauche fertig, es bleibt nur noch übrig, sich durch einen Versuch davon zu überzeugen, ob alle Verbindungen genau schließen. Man öffnet zu diesem Zwecke den Quetschhahn d und läßt das Wasser aus der Röhre C abfließen. In dem Rohre B tritt zunächst eine Depression um 2 bis 3 cem ein, weil das Gewicht der in B enthaltenen Wassersäule eine Ausdehnung der Luft im Kolben A bewirkt. Bei dichtem Verschuß muß aber der Stand der Wassersäule in B constant bleiben, man bemerkt sich, bei welchem Theilstriche der Bürette das Wasser steht, und beobachtet nun nach 5 Minuten von Neuem, er darf sich bis dahin nicht verändert haben. Zeigt der Apparat den dichten Schluß aller seiner Verbindungen, so füllt man das Rohr C wieder mit Wasser, stellt es mit B genau in dasselbe Niveau und notirt den Stand der Flüssig-

<sup>1)</sup> Chem. Centralbl. 1860, S. 244, 257, 534.

keit in *B*, welche gewöhnlich 0,3 cem unter dem Nullpunkte liegt, da beim Verbinden des letzten Röhrenverschlusses eine geringe Menge Luft in den Apparat gedrängt ist.

Nun öffnet man vorsichtig den Quetschhahn an dem Trichterrohre *b* und läßt von dem unterbromigsauren Natrium zu der Flüssigkeit in *A* fließen. Es entsteht fast momentan ein Aufbrausen von entweichendem Stickstoff, der nebst der durch das unterbromigsaure Natrium verdrängten Luft in das Rohr *B* entweicht. In Folge dessen steigt das Niveau des Wassers in *C* um eben so viel, als dem Volum des Stickstoffs und der Luft entspricht; man läßt dann sofort ein beliebiges Quantum Wasser aus dem Rohre *d* durch Öffnen des Quetschhahns abfließen, um zu verhüten, daß das Wasser oben aus dem Rohre *C* herausgetrieben werde, und um keinen zu starken Druck im Apparate zu haben. In dem Maße, wie die erste Einwirkung nachläßt, öffnet man den Quetschhahn auf *b* von Neuem und läßt mehr unterbromigsaures Natrium nachfließen. Dabei hat man nur darauf zu achten, daß das Niveau der Lösung nie unter die Kugel des Trichters herabsinkt, weil sonst Luft in das Trichterrohr käme, welche von der nachfolgenden Flüssigkeit mit in den Kolben gedrückt und dann das Volum des Stickstoffs vergrößern würde. Um dieses zu vermeiden, füllt man den Trichter vor jedem Zusätze der Lösung von Neuem an. Unter kräftigem Schütteln des Kolbens *A* läßt man zuletzt so viel unterbromigsaures Natrium nachfließen, bis das Niveau der Flüssigkeit genau in dem Striche am Halse des Kolbens einsteht, läßt dann einige Minuten stehen, läßt aus *d* so viel Wasser abfließen, bis dieses in *B* und *C* genau gleich hoch steht, und bestimmt mittelst eines empfindlichen Thermometers genau die Temperatur des Wassers in *C*.

Da der Kolben *A* 100 cem faßt und man 50 cem Flüssigkeit zur Analyse verwandt hat, so sind durch das unterbromigsaure Natrium 50 cem Luft in das Rohr *B* getrieben. Hierzu addirt man das Volum der Luft, welches vor dem Versuche in der Bürette enthalten und durch das Aufschieben des Kautschukröhrchens hineingekommen war; es betrage dieses 0,3 cem, so sind also 50,3 cem Luft im Rohre enthalten, der Rest ist der aus dem Ammoniak gebildete Stickstoff. Steht nun beim Schlusse des Versuchs das Wasser in *B* bei 95,6 cem, so ist  $95,6 - 50,3 \text{ cem} = 45,3 \text{ cem}$  Stickstoff ausgehoben.

1 cem trockener Stickstoff wiegt bei 0° und bei 0,760 m Barometerstand 0,00125658 g. Um das Gewicht des entwickelten Gases bestimmen zu können, muß man zunächst das Volum desselben auf das Volum reduciren, welches es bei 0° einnehmen würde. Die Luft und die Gasarten dehnen sich für jeden Grad der Temperaturerhöhung über 0° innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen der Temperatur der Luft um 0,003665 ihres Volums aus. Um daher ihr Volum auf 0° Temperatur zu reduciren, hat man dasselbe durch  $1 + t \cdot 0,003665$  zu dividiren, wobei *t* den jedesmaligen Temperaturgrad anzeigt. Das Volum des Gases betrug in unserem Versuche 45,3 cem, die Temperatur des Wassers am Schlusse des Versuchs ist dieselbe wie die des Gases, sie betrage 20,2° C. Man hat danach zu rechnen:

$$\frac{45,3}{1 + 20,2 \cdot 0,003665} = \frac{45,3}{1,074} = 42,2;$$

45,3 cem Stickgas von 20,2° C. entsprechen demnach 42,2 cem bei 0°.

Wir kennen das Gewicht eines Cubicentimeters Stickstoff, wie solches sich stellt, wenn das Gas bei einem Barometerstande von 760 mm oder 0,760 m gemessen wird. Da wir unser Gas aber unter dem augenblicklichen, stets veränderlichen Druck der Atmosphäre gemessen haben, so müssen wir diesen Umstand berücksichtigen und das Volum ermitteln, welches unser Gas bei dem Druck von 0,76 m Quecksilber einnehmen würde. Die Volume der Gase sind umgekehrt proportional dem auf ihnen lastenden Druck; messen wir also ein Gas unter einem geringeren Druck als 0,76 m Barometerstand, so wird es unter einem Druck von 0,76 m Barometerstand ein entsprechend kleineres Volum einnehmen; ist es unter einem größeren Druck, als dem einer Barometerhöhe von 0,76 m entsprechenden gemessen, so wird es sich, wenn der Barometerstand auf 0,76 m verringert wird, entsprechend ausdehnen. Es sei nun der Barometerstand, im Augenblicke, wo wir unser Gas gemessen haben, = 0,7469 m gewesen. Es wird demnach das auf eine Temperatur von 0° bereits reducirte Volum von 42,2 cem sich dem entsprechend weiter reduciren und wir erhalten als das auf einen Druck von 0,760 m Quecksilber berechnete Volum:

$$0,760 : 0,7469 = 42,2 : x,$$

oder:

$$\frac{0,7469 \times 42,2}{0,760} = 41,46 \text{ cem.}$$

Die ursprünglich gemessenen 45,3 cem sind daher auf die Normaltemperatur von 0° und auf den Normaldruck von 760 mm berechnet = 41,46 cem.

Es ist nun aber weiter zu berücksichtigen, daß der Stickstoff über Wasser gemessen ist, und daß das Wasser bei jeder Temperatur eine dieser Temperatur entsprechende Menge von Dampf liefert. Dieser Dampf mischt sich dem gemessenen Gase bei und läßt das Volum desselben entsprechend größer erscheinen, als es in Wirklichkeit ist. Zur Bestimmung dieses Werthes hat man ermittelt, einer wie hohen Quecksilbersäule die Spannkraft des Wasserdampfes von der Temperatur des Gases das Gleichgewicht hält. Nach den hierfür von Regnault aufgestellten Tabellen (s. unten) entspricht der Temperatur unseres Versuches von 20,2° eine Spannkraft des Wasserdampfes, welche einer Quecksilbersäule von 17,608 mm oder von 0,0176 m das Gleichgewicht hält. Das ist aber dasselbe, als wenn wir unser bereits auf den Normaldruck reducirtes Gas unter einem Druck von 0,760 — 0,0176 m gemessen hätten. Wir haben daher das unter diesen Umständen veränderte Volum zu ermitteln und finden es folgendermaßen:

$$0,760 : (0,760 - 0,0176) = 41,46 : x,$$

oder:

$$\frac{(0,760 - 0,0176) \times 41,46}{0,760}$$

oder:

$$\frac{0,7424 \times 41,46}{0,760} = 40,5.$$

Unser ursprüngliches im feuchten Zustande bei einer Temperatur von 20,2° und unter einem Barometerstande von 0,7469 m gemessenes Volum von 45,3 cem Stickstoff reducirt sich daher auf 40,5 cem trockenen Stickstoff von 0° und 760 mm Quecksilberdruck, oder da nach Obigem 1 cem Stickstoff unter diesen Umständen 0,00125658 g wiegt, auf

$$40,5 \times 0,00125658 = 0,0509 \text{ g.}$$

Tafel der Spannkraft des Wasserdampfes für Temperaturen von 0 bis 29° in Metern Quecksilber:

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
0	0,0046	10	0,0092	20	0,0174
1	0,0049	11	0,0098	21	0,0185
2	0,0053	12	0,0105	22	0,0197
3	0,0057	13	0,0112	23	0,0209
4	0,0061	14	0,0119	24	0,0222
5	0,0065	15	0,0127	25	0,0236
6	0,0070	16	0,0135	26	0,0250
7	0,0075	17	0,0144	27	0,0265
8	0,0080	18	0,0154	28	0,0281
9	0,0086	19	0,0163	29	0,0293

Der größeren Deutlichkeit wegen haben wir oben die Berechnung auf die Normaltemperatur, den Normaldruck und auf wasserfreies Gas in drei Operationen zerlegt. Ungleich bequemer führt man aber die Rechnung in einer Operation<sup>1)</sup> aus, in welche man alle Factoren hineinziehen kann, nach der Gleichung:

$$V' = \frac{V \times (b - b')}{0,760 \times (1 + 0,003665 \cdot t)}$$

worin  $V'$  das gesuchte, auf 0,76 m Druck und 0° reducirte trockene Gasvolum,  $V$  das unter dem Barometerstande  $b$  und der Temperatur  $t$  gemessene Gasvolum und  $b'$  die in der Temperatur  $t$  entsprechende Spannkraft des Wasserdampfes in Metern Quecksilber ausgedrückt. Stellen wir an Stelle der Buchstaben die Zahlen unserer Beobachtungen, so erhalten wir:

$$V' = \frac{45,3 \times (0,7469 - 0,0176)}{0,760 \times (1 + 0,003665 \cdot 20,2)}$$

oder:

$$\frac{45,3 \times 0,7293}{0,760 \times 1,074}$$

<sup>1)</sup> Die größte Bequemlichkeit zur Berechnung des Gewichtes Stickstoff aus dem beobachteten Volum Stickstoff gewähren die von Frerichs aufgestellten Tabellen, in denen für jeden Druck und jede Temperatur die Zahl angegeben ist, mit der das Volumen Stickstoff (in Cubiccentimetern) multipliziert wird, um die Gewichtsmenge  $N$  zu finden (s. Rechen tafeln zur quantit. chem. Analyse von Kohlmann und Frerichs, Leipzig, J. A. Barth).

oder endlich:

$$\frac{33,037}{0,816} = V' = 40,5.$$

Die ursprünglich angewandte Substanz war zu 100 cem Lösung verdünnt, davon sind 50 cem oder die Hälfte verwandt, die Gesamtmenge der Substanz enthielt mithin  $0,0509 \cdot 2 = 0,102$  g Stickstoff, entsprechend 0,124 g Ammoniak.

Diese Methode der Ammoniakbestimmung ist höchst einfach und giebt dabei scharfe Resultate, vorausgesetzt, daß die zu untersuchenden Lösungen nur Ammoniumsalze, keine organische Stickstoffverbindungen enthalten<sup>1)</sup>; in diesem Falle wird die sonst einfache Reaction getrübt. Die azotometrische Methode eignet sich auch zur Bestimmung des Ammoniaks in Ackererden, Brunnenwassern etc., doch müssen dann einige kleine Modificationen daran angebracht werden, hinsichtlich deren wir auf die Originalabhandlung<sup>2)</sup> verweisen müssen. Man darf bei Ausführung dieser Methode nicht mehr Substanz anwenden, als höchstens 45 bis 48 cem Stickstoff entspricht, weil der Apparat nicht mehr als 50 cem außer der aus dem Kolben verdrängten Luft aufnehmen kann. Nach Beendigung der Operation hat man sich zu überzeugen, ob die Menge der Zeretzungsflüssigkeit hinreichend gewesen ist, um die vollständige Zeretzung des Ammoniaks herbeizuführen. Eine Probe der Flüssigkeit im Kolben  $A$  wird mit etwas unterbromigsaurem Natrium vermischt, sie darf dabei keine neue Gasentwicklung zeigen. Es wird dieses selten eintreten, wenigstens nicht, wenn nicht mehr als die angegebene Menge Stickstoff entwickelt war. Sollte es doch der Fall sein, so wiederholt man die Operation mit der halben Menge, also 25 cem der Lösung, welcher man doch noch 25 cem Wasser zufügt.

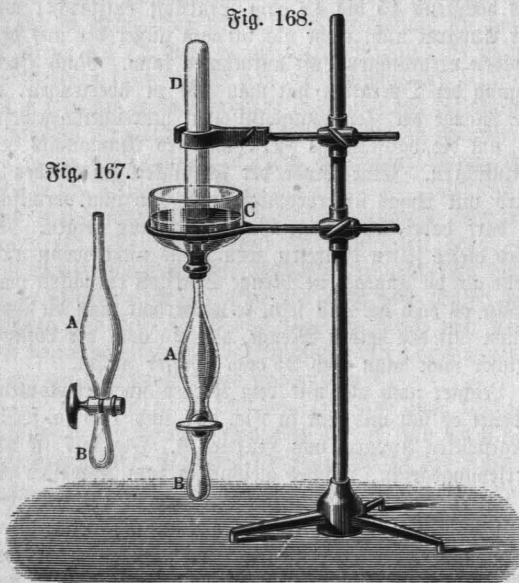
Leichter noch als mit dem Knop'schen Azotometer arbeitet es sich mit dem in Fig. 167 und 168 (a. f. S.) dargestellten Apparat von Hüfner<sup>3)</sup>. Fig. 167 ist das Zeretzungsgefäß, welches gleichzeitig zum Abmessen der zu untersuchenden Flüssigkeit dient. Es besteht aus zwei birnförmigen, gläsernen Behältern  $A$  und  $B$ , welche durch einen sauber eingeschlossenen Glashahn mit einander verbunden sind.  $A$  hat zweckmäßig einen Inhalt von ca. 100 cem.  $B$  fast annähernd 5 cem. In das trockene Gefäß gießt man zunächst so viel von der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis  $B$  vollständig, ohne daß eine Luftblase darin zurückbleibt, davon erfüllt wird, und daß die Durchbohrung des Hahnes ebenfalls vollständig gefüllt ist. Alsdann schließt man den Hahn und hat so die zur Untersuchung anzuwendende Menge von Flüssigkeit abgemessen. Den Ueberschuß der Flüssigkeit läßt man aus  $A$  ausfließen und spült dieses mit Wasser rein.  $A$  wird bis zum Ansatz der Röhre mit der Lösung des unterbromigsauren Natriums gefüllt. So vorgerichtet, befestigt man das Zeretzungsgefäß mittelst eines Kautschukstopfens in dem abwärts gerichteten Tubulus der kleinen Glasglocke  $C$ , füllt diese so weit mit Wasser, daß das Rohr des Zeretzungsgefäßes etwa 1 cm hoch mit Wasser bedeckt ist und stülpt dann, nach-

<sup>1)</sup> Vergl. Morgen, Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 37.

<sup>2)</sup> Vergl. auch Knop, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 1.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 3, 7.

dem die letzten Luftblasen im Zersetzungsgefäße durch Wasser verdrängt sind, die calibrirte, 30 ccm fassende, in 0,2 ccm getheilte und mit Wasser gefüllte Meßröhre *D* über das Rohr des Zersetzungsgefäßes, wie in Fig. 168 dargestellt ist. Oeffnet man nun den Glashahn, so mischt sich die Lösung des unterbromigsaurigen Natriums mit der in *B* enthaltenen Flüssigkeit und zersetzt das darin enthaltene Ammoniak augenblicklich. Der Stickstoff wird dabei abgeschieden und sammelt sich in dem calibrirten Rohre *D*. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung führt man einige leichte Schläge mit der Hand gegen das Zersetzungsgefäß, wodurch einzelne an den Glaswandungen haftende Gasbläschen sich lösen und in das Meßrohr aufsteigen. Dieses löst man aus der Klammer des Stativs, verschließt es mit dem Daumen der rechten Hand und senkt es in einen ganz mit Wasser gefüllten großen Cylinder. Hierin läßt man es eine Stunde lang stehen, um das Gas die Temperatur des umgebenden Wassers annehmen zu lassen, hebt dann das



Rohr so weit in die Höhe, bis das Wasser in dem Rohre und in dem Cylinder in gleichem Niveau steht und liest das Volum des Gases an der Theilung des Rohres ab. Unmittelbar nachher notirt man die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, um danach die Berechnungen für das wirkliche Gasvolum wie oben vornehmen zu können.

Den Inhalt von *B* ermittelt man ein für allemal am besten durch Auswägen mit Quecksilber. Man tarirt auf einer großen, empfindlichen Wage das Zersetzungsgefäß, gießt dann so viel Quecksilber ein, bis *B* und die Durchbohrung des Hahnes, ohne daß eine Luftblase zurückbleibt, vollständig gefüllt sind und ein Ueberfluß von Quecksilber in *A* steht. Man verschließt nun den Hahn, läßt das in *A* befindliche Quecksilber ausfließen und wägt wieder. Um ein Beispiel anzuführen: ein Apparat wog leer 96,610 g, mit Quecksilber gefüllt 164,228 g, faßte daher 67,618 g Quecksilber. 1 ccm Quecksilber wiegt 13,596 g. Das Volum des Appa-

rates ist daher  $= \frac{67,618}{13,596} = 4,973$  ccm. Wollte

man eine absolut genaue Volumbestimmung haben, so hätte man zu berücksichtigen, daß 1 ccm Quecksilber nur bei der Temperatur von 0° 13,596 g wiegt, daß aber für jeden Grad über dem Nullpunkte eine regelmäßige Ausdehnung des Quecksilbers eintritt. Diese Ausdehnung des Quecksilbers beträgt für jeden Temperaturgrad 0,0001815 seines Volums. 1 ccm bei 0° gemessen wird daher bei + 1° ein Volum von 1,0001815 ccm, bei 2° ein Volum von 1 + (0,0001815 × 2) ccm, bei *t*° ein Volum von 1 + (0,0001815 × *t*) ccm einnehmen. Es wird daher auch bei einer Temperatur *t* 1 + (0,0001815 × *t*) ccm Quecksilber dasselbe Gewicht haben, wie 1 ccm Quecksilber bei 0°. Um also von einem Gewichte Quecksilber von *t*° das diesem entsprechende Volum abzuleiten, hat man zu rechnen:

$$13,596 : 1 + (0,0001815 \times t) = g : x$$

oder:

$$x = \frac{g \times (1 + 0,0001815 \times t)}{13,596}$$

worin *g* das beobachtete Gewicht des Quecksilbers. Das Quecksilbergewicht sei wie oben 67,618 g, die Temperatur, bei welcher der Apparat ausgemessen worden, sei 18,5°, man hat dann:

$$\frac{67,618 \times (1 + 0,0001815 \times 18,5)}{13,596}$$

oder:

$$\frac{67,618 \times 1,0034}{13,596} = 4,990 \text{ ccm.}$$

Erhitzt man stickstoffhaltige organische Substanzen mit einem Gemenge von trockenem Natronhydrat und Kalkhydrat, so wird, mit Ausnahme der Stoffe, welche Salpetersäure oder Untersalpetersäure enthalten, die Gesamtmenge des Stickstoffs in Ammoniak verwandelt, während ein Theil des Kohlenstoffs in Kohlenensäure, ein anderer Theil in Kohlenwasserstoff übergeführt wird. Von diesem Verhalten hat man Gebrauch gemacht, um den Stickstoffgehalt organischer Stoffe zu bestimmen. Diese von Will und Barrentrapp ausgearbeitete Methode soll hier ausführlich dargelegt werden, weil sie sich in den chemischen Laboratorien trefflich bewährt und eingebürgert hat.

Das Gemenge von Natronhydrat und Kalkhydrat, den Natronkalk, bereitet man, indem man 4 kg frisch gebrannten Kalk gröblich pulvert und mit 6 kg Aetznatronlauge von 36° B., die keine Spur von Salpeter oder salpetrigsauren Salzen enthalten darf, in einem eisernen Kessel erhitzt. Anfangs tritt keine Reaction zwischen dem Kalk und der Aetznatronlauge ein, weil das Natron bei dieser Concentration das Wasser so fest gebunden enthält, daß es ihm vom Kalk in der Kälte nicht entzogen wird. Erst wenn die Lauge nahe bis zum Sieden erhitzt ist, geht die Verbindung des Kalkes mit dem Wasser vor sich. Es tritt dann ein plötzliches heftiges Aufwallen ein, der Kalk löst sich unter starker Wärmeentwicklung, in Folge davon verdampft ein großer Theil des Wassers, die Masse verdickt sich in wenig

Secunden, so daß der Dampf leicht Portionen davon fortschleudert und sie umherspritzt. Sobald man daher das erste Aufwallen bemerkt, legt man rasch einen eisernen Deckel auf den Kessel. Ist der Kessel von der ursprünglichen Mischung nicht mehr als ungefähr zum dritten Theil gefüllt gewesen, so kann man bei aufgelegtem Deckel die Reaction ganz ruhig verlaufen lassen, ein Ueberschäumen braucht man nicht zu befürchten; die geringe Menge Substanz, welche durch den heftig hervorbrechenden Dampf umhergeschleudert wird, wird vom Deckel vollständig zurückgehalten. Nach der Entfernung des Deckels findet man im Kessel eine fast trockene weiße Masse, die sich nun leicht mit einem eisernen Spatel zertheilen und zur völligen Trockne bringen läßt. Die trockene Masse wird noch heiß durch ein grobes Sieb geworfen, die gröberen Stücke rasch in einem warmen Mörser zerstoßen, und dann das Ganze in einem geräumigen Tiegel zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten bildet der Natronkalk eine gelbliche, etwas zusammengefügerte Masse, die sich aber leicht aus dem Tiegel entfernen läßt, sie wird rasch zerstoßen und durch ein Sieb, dessen Maschen etwa die Weite eines kleinen Stecknadelknopfes haben, gegeben und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Von der richtigen Bereitung des Natronkalks hängt der Erfolg der Stickstoffbestimmung ab. Hat man mehr Natron angewandt, so schmilzt er, bläht sich dabei auf und verstopft das Glasrohr, in welchem die Zersetzung der organischen Substanz geschieht, was nicht allein den Verlust der Analyse, sondern leicht eine Zertrümmerung des ganzen Apparates unter heftiger Explosion zur Folge hat. Bei zu geringem Natrongehalte findet dagegen keine vollständige Zersetzung der organischen Substanz statt. Wendet man eine schwächere Lauge und gelöschten Kalk an, so ist die Verdampfung und Austrocknung eine der lästigsten Arbeiten, die überhaupt im Laboratorium vorkommen können. Es entsteht dann eine dicke, schmierige Masse, die sich am Boden des Kessels festsetzt, die daher fortwährend gerührt werden muß und beim geringsten Erhitzen stark spritzt und von der ägenden, halbflüssigen Substanz umhergeschleudert, so daß man stets der Gefahr von Verletzungen ausgesetzt ist. Dieses vermeidet man gänzlich bei Einhaltung der oben angegebenen Verhältnisse.

Die Zersetzung wird in einem Rohre von schwer schmelzbarem böhmischen Glase ausgeführt. Das Rohr ist 30 bis 40 cm lang und an dem einen Ende zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogen und zugeschmolzen, die Ränder der vorderen Oeffnung werden vor der Glasbläserlampe abgerundet, um einen Kork, ohne denselben zu verletzen, luftdicht einfügen zu können. An das hintere Ende schiebt man zunächst einen Pfropf von ausgeglühtem, langfaserigem Asbest, füllt darauf eine 5 cm lange Schicht reinen Natronkalk ein, mischt dann die zu untersuchende Substanz in einem kleinen glatten Porzellanmörser mit ihrem 10- bis 20fachen Gewichte Natronkalk, schüttet dieses in das Rohr, reibt die Wände des Mörsers einige Male mit neuen Mengen Natronkalk nach, bringt dieses ins Rohr und füllt darauf das Rohr ganz mit Natronkalk an. Beim Vermischen der Substanz mit dem Natronkalk muß man die Quantität des

letzteren so reguliren, daß in dem Rohre so viel Raum frei bleibt, um nach dem Ausreiben des Mörsers wenigstens noch eine 15 cm lange Schicht reinen Natronkalk einfüllen zu können. Durch gelindes Kneteln des ganz gefüllten Rohres sinkt die Füllung so weit zusammen, daß etwa 2 cm des Rohres frei bleibt, diesen Raum füllt man mit Asbest aus, legt dann das Rohr horizontal auf den Tisch, faßt es mit beiden Händen vorn und hinten, so daß die ausgezogene Spitze aufwärts gerichtet ist, und klopft das Rohr einige Male ziemlich kräftig auf die Tischplatte, wobei man kein Zerbrecen zu befürchten hat. Es bildet sich dabei durch das Zusammen-sinken der Füllung oberhalb derselben eine freie Rinne, durch welche die entwickelten Gase entweichen können.

Zum Auffangen des durch die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz gebildeten Ammoniak wird titrirte Schwefelsäure angewandt, von der man 15 ccm in ein kleines Becherglas abmißt und diese in einen aus drei mit einander verbundenen Kugeln bestehenden Glasapparat einsaugt, indem man die Spitze in die Säure taucht und an dem anderen Ende so lange saugt, bis die Flüssigkeit in die erste Kugel, welche nicht ganz davon erfüllt werden darf, eingetreten ist. Das Glas, worin die Säure enthalten war, stellt man wohlbedeckt bei Seite, da der Rest der noch daran haftenden Säure später benutzt werden muß. Das andere Ende des Kugelapparates schiebt man in die Oeffnung eines sorgfältig durchbohrten Korkes und dreht diesen luftdicht in das gefüllte Verbrennungsrohr ein.

Das Rohr mit dem daran befestigten Stickstoffapparate legt man in einen Verbrennungssofen, so daß der Kork etwa 1½ cm weit aus dem Ofen hervorsteht. Es ist sehr zweckmäßig, das Rohr in eine Rinne von Asbestpappe zu legen. Anfangs schlägt man den Theil des Rohres, in welchem die Substanz liegt, durch zwei Schirme von Eisenblech vor der Einwirkung der Hitze, welcher das vordere Ende der Röhre ausgesetzt wird.

Sobald das Rohr vorn in volles Glühen gekommen ist, erhitzt man auch den hinteren Theil desselben, nimmt dann die Schirme weg und beginnt ganz allmählig, von vorn anfangend, die Substanz zu erwärmen. Man bemerkt sehr bald den Anfang der Gasentwicklung, wodurch die Säure aus der ersten Kugel in die zweite und dritte getrieben und dann von Gasblasen durchströmt wird. Das Ammoniak wird vollständig von der Säure zurückgehalten, während Kohlenwasserstoffe, sowie die im Apparate enthaltene Luft hindurchgehen. Je nach dem Durchströmen der Gasblasen regulirt man die Erhitzung der Substanz. Bei regelmäßigem Gange der Operation schreitet man mit der Erhitzung vor, bis endlich das ganze Rohr auf seiner vollen Länge zum Glühen gebracht ist. Die Beendigung des Processes erkennt man daran, daß zunächst die Entwicklung des Gases aufhört, dann daran, daß die Säure durch Absorption des im Apparate noch enthaltenen Ammoniak in die erste Kugel zurücksteigt und nun Luftblasen durch die Säure in den Apparat gezogen werden. Bei sehr stickstoffreichen Substanzen geschieht die Absorption des Ammoniak, welches dann fast den ganzen inneren Raum des Apparates ausfüllt, manchmal so plötzlich, daß die Säure mit großer Gewalt in die erste Kugel zurückgezogen wird. Aus

diesem Grunde darf nicht mehr als das angegebene Quantum von Säure in den Kugelapparat gebracht werden, weil sonst unfehlbar ein Theil derselben in das Verbrennungsröhr geschleudert werden würde.

Nach dem Zurücksteigen der Säure bricht man die Spitze des Verbrennungsröhres ab und saugt nun an der Spitze des Kugelapparates Luft durch das Rohr, um alles noch darin vorhandene Ammoniak in die Säure zu ziehen. Man sollte nicht weniger als etwa 500 ccm Luft in langsamem Strome durchgehen lassen und bedient sich am besten dazu eines Aspirators, den man mit der Spitze des Kugelapparates verbindet.

Der Apparat wird dann aus einander genommen. Der Inhalt des Röhrchens muß bei vollständiger Zerlegung ganz weiß gebrannt sein, eine schwarze Färbung des Natronkalks oder gar schwarze Kohlenpartikel weisen auf eine unvollständige Verbrennung hin und lassen kein genaues Resultat der Analyse erwarten. Ist die Verbrennung richtig ausgeführt, so läßt man die saure Flüssigkeit aus der Spitze des Kugelapparates in eine Porzellanschale fließen, spült das Becherglas, in welchem man die Säure abgemessen hatte, mit Wasser aus, saugt dieses durch die Spitze in den Kugelapparat, spült damit aus, läßt dieses zu der übrigen Flüssigkeit in die Porzellanschale fließen und wiederholt dieses so oft, bis das aus dem Apparate abfließende Wasser nicht mehr sauer reagirt.

Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Lachmstinctur oder besser Corallinlösung versetzt und dann mit titrirtem Baryt bis zum Eintreten der violetten, resp. rothen Farbe vermischt. Die dazu verwandten Cubicentimeter Baryt werden, nachdem man sie auf ihren Schwefelsäurewerth reducirt hat, von den angewandten Cubicentimetern Säure abgezogen; der Rest der Säure ist durch Ammoniak neutralisirt und entspricht daher dem Stickstoffgehalt der Substanz. Es seien 0,542 g Substanz angewandt, 15 ccm Schwefelsäure, von derselben Concentration wie S. 907, von der also 1 ccm 0,00344 g Stickstoff entsprechen, und zum Zurücktitriren seien 12,4 ccm Baryt verbraucht, von welchem wie oben 1 ccm 0,328 ccm Schwefelsäure correspondiren, so ist mithin  $15 - (12,4 \times 0,328) = 15 - 4,1 = 10,9$  ccm Säure durch das aus dem Stickstoff der organischen Substanz gebildete Ammoniak neutralisirt. Mithin in der angewandten Substanz  $10,9 \times 0,00344 = 0,0375$  g Stickstoff enthalten.

Statt der titrirten Säure kann man auch Salzsäure von 1,100 bis 1,120 spec. Gewicht anwenden und dann das Ammoniak als Platinsalz bestimmen. Es haften aber an dieser Methode all die oben erwähnten Schattenseiten, man wird daher in den meisten Fällen und namentlich, wenn man viele solcher Bestimmungen auszuführen hat, der Titrimethode den Vorzug geben. Man hat dabei dann nur Eins zu beachten, daß nämlich die angewandte Menge Substanz nicht mehr Stickstoff enthalte, als die Säure Ammoniak zu binden vermag, und muß danach die Quantität der angewandeten Substanz reguliren. In den meisten Fällen weiß man wenigstens annähernd, wie hoch man den Stickstoffgehalt erwarten kann. Bei einem Stickstoffgehalte von 10 Proc.

und mehr genügen schon 0,2 bis 0,3 g Substanz, bei sehr geringem Stickstoffgehalte von 1 bis 2 Proc. kann man bis zu 2 g Substanz nehmen.

Statt der Will-Barrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung in organischen Verbindungen wird neuerdings das von Kjeldahl<sup>1)</sup> ausgearbeitete Verfahren mehr und mehr angewandt. Dasselbe beruht darauf, daß die meisten stickstoffhaltigen Körper durch Erhitzen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure bis auf eine dem Siedepunkte der letzteren nahe liegende Temperatur und durch nachfolgende Oxydation der resultirenden Lösung mit übermangansaurem Kalium ihren gesammten Stickstoff in Gestalt von Ammoniak an die Schwefelsäure abgeben. Durch Erhitzen des Productes mit Natronlauge wird Ammoniak ausgetrieben und kann in schon beschriebener Weise titrimetrisch bestimmt werden.

Bei der Zerlegung der stickstoffhaltigen Körper mit Schwefelsäure müssen gewisse Bedingungen eingehalten werden, ebenso bei der Oxydation, welche dann vorzunehmen ist, wenn der Stickstoff der Substanz durch die alleinige Behandlung mit Schwefelsäure nicht vollständig in Ammoniak übergeführt wird, was bei der Zerlegung der Eiweißstoffe, Alkaloide und anderen der Fall ist. Man bringt die abgewogene Menge des Körpers<sup>2)</sup> in eine langhalsige, 100 ccm fassende Kochflasche, bringt dazu 10 ccm concentrirter Schwefelsäure (oder besser schwach rauchende, resp. unter Zusatz von wenig Phosphorsäureanhydrid) und erhitzt über einer kleinen Gasflamme, während die Flasche schräg gestellt wird. Unter vorübergehender Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung löst sich die Substanz völlig auf; die dunkle Farbe wird heller, und nach etwa zweistündigem Erhitzen kann man zur Oxydation schreiten. Diese geschieht durch Einstreuen feingepulverten übermangansauren Kaliums in die heiße, schwefelsaure Lösung; wegen der äußerst lebhaften, unter Verpuffungen sich vollziehenden Reaction entfernt man währenddem die Flamme; trotzdem hat man Verluste von Ammoniak nicht zu befürchten. Hat die zuerst farblos gewordene Lösung eine schön grüne Farbe angenommen, dann ist die Oxydation beendet. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Wasser, wodurch die Farbe in Braun übergeht, und bringt das Ganze in einen  $\frac{3}{4}$  l fassenden Kolben, aus welchem nach Zusatz von Natronlauge das Ammoniak in der oben (S. 902) beschriebenen Weise ausgetrieben wird, um in vorgelegter Schwefelsäure aufgefangen zu werden. Die Anwendung des übermangansauren Kaliums erweist sich als unnöthig, wenn bei der Zerlegung der organischen Substanz gleichzeitig etwas Kupferoxyd oder Quecksilberoxyd zugefügt wird.

E. von Meyer (Leipzig).

<sup>1)</sup> Vergl. namentlich Zeitschrift f. anal. Chem. 22, 366; 23, 553, 596; 24, 199; Rep. analyt. Chem. 5, 232; Chem. Centralbl. 1885, 17, 113, 232; 1886, 375.

<sup>2)</sup> Die Menge der Substanz, welche übrigens nicht gepulvert zu werden braucht, richtet sich nach ihrem ungefähren Stickstoffgehalte; beträgt dieser nur 1 bis 2 Proc., so genügen 0,7 g, bei 5 Proc. N sind 0,25 g ausreichend etc.