

Nr. 31

Hauptlaboratorium.

Im April 1939.

Ammonitrat.

1. Wasser
2. Glührückstand (Asche)
3. Wasserunlöslicher Rückstand
4. Gehalt an Ammonitrat und Gesamtstickstoff
5. Sulfat
6. Chlorid
  - a) Trübungsmethode mit Silbernitrat
  - b) Maßanalytisch

---

7. Eisen und Aluminium
  - Fe bestg. a) Maßanalytisch mit  $\frac{n}{100} \text{KMnO}_4$
  - b) Kalorimetrisch mit KSCN

---

8. Nitrit
9. Reaktion
10. Abeltest
11. Siebanalyse

1. Wasser.

20 g Salz werden in einem flachen Porzellanschälchen (Ø 80, h 25 mm) vier Stunden im Trockenschrank auf 105 ° erhitzt. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt.

Berechnung.

$$\text{Gewichtsverlust in g} \cdot 5 = \% \text{ H}_2\text{O}$$

Beispiel.

Schälchen mit Salz vor d. Trocknen	=	50,8987 g
" " " nach d. "	=	50,8765 g
Gewichtsverlust	=	0,0222 g

$$\text{H}_2\text{O} = 0,0222 \cdot 5 = 0,111$$

---


$$\text{H}_2\text{O} = 0,11 \%$$

2. Glührückstand (Asche)

20 g Salz werden in einer Quarzschale mit flachem Boden (Ø 100, h 40 mm) zunächst auf einem Drahtnetz mit kleiner Flamme abgeraucht, wobei das Salz schmilzt. Erst nachdem sich der ganze Inhalt der Schale verflüchtigt hat, glüht man die Schale auf offener Flamme bis zur Gewichtskonstanz und wiegt nach dem Erkalten im Exsikkator. Die Schale wird vor der Ausführung der Bestimmung ebenfalls ausgeglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Die gefundene Gewichtszunahme der leeren Quarzschale entspricht dem Glührückstand.

Berechnung.

$$\text{Gewichtszunahme in g} \cdot 5 = \% \text{ Glührückstand.}$$

Beispiel.

Schale mit Rückstand nach d. Glühen	=	50,4007 g
" <del>erholt</del> vor "	=	50,3965 g
Gewichtszunahme	=	0,0042 g

$$\text{Glührückstand} = 0,0042 \cdot 5 = 0,021$$

$$\text{Glührückstand (Asche)} = 0,02 \%$$

3. Wasserunlöslicher Rückstand.

100 g Salz werden in etwa 750 cm<sup>3</sup> heißem dest. Wasser gelöst. Dann filtriert man die Lösung quantitativ

= 3 -

durch einen Schottischen Glasfiltertiegel 1 G 4, der an Saugflasche und Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist, und wäscht den Rückstand mit warmem dest. Wasser gut aus, worauf der Tiegel 2 - 3 Stunden im Trockenschrank bei  $105^{\circ}$  getrocknet wird. Die Gewichtszunahme des vorher ebenfalls bei  $105^{\circ}$  getrockneten und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogenen Tiegels ergibt direkt den unlöslichen Rückstand in %.

Die Filtration durch den feinporigen Tiegel 1 G 4 dauert zwar etwas länger, ist aber unbedingt erforderlich, da der etwas grobere Tiegel 1 G 3 kein ganz klares Filtrat liefert.

Beispiel.

Glasfiltertiegel mit Rückstand	=	26,2384 g
" " tariert	=	26,2262
Gewichtszunahme	=	0,0122 g

Wasserunlöslicher Rückstand = 0,012 %

4. Ammonitrat und Gesamtstickstoff.

Der Gehalt an Ammonitrat ergibt sich aus der Differenz:

$$100 - \% \text{H}_2\text{O} - \% \text{Asche} = \% \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$$

Der Gehalt an Gesamt-Stickstoff ergibt sich aus dem Gehalt an Ammonitrat durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{28,016}{80,047} = 0,34999$ .

( $\log 0,34999 = 0,54406-1$ ).

Beispiel.

Gef. $\text{H}_2\text{O}$	=	0,11 %
Glührückstand	=	0,04 %
(=Asche)		
$\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$	=	$100 - 0,11 - 0,04 = 99,85$ %
Ges. N	=	$99,85 \cdot 0,34999 = 34,95$ %

Ammonitrat = 99,85 %

Gesamtstickstoff = 34,95 %

5. Sulfat.

Grössere Konzentrationen an Nitrationen stören die quantitative Bestimmung kleiner Mengen Sulfatschwefel, indem sie die vollständige Ausfällung des Bariumsulfats verzögern oder gar verhindern. Deswegen muss man vor der Sulfatfällung die Salpetersäure weitgehend entfernen.

Zu diesem Zwecke werden 100 g Ammonnitrat drei mal mit konz. Salzsäure auf dem Sandbade oder auf der Heizplatte zur Trockene gedampft, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über den Siedepunkt der Salzsäure steigt, da sonst durch teilweise Verflüchtigung der Ammonsalze leicht Sulfatverluste entstehen können. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure aufgenommen und nach dem Aufkochen filtriert. Nach dem quantitativen Auswaschen des Filters mit heissem Wasser fällt man im Filtrat die Schwefelsäure in der üblichen Weise mittels Bariumchlorid. Die Fällung lässt man möglichst noch 1- 2 Stunden auf dem kochenden Wasserbad, sie beginnt bei kleinen Mengen an Bariumsulfat oft erst nach 2 - 3 Stunden sichtbar zu werden. Es ist unbedingt erforderlich, die Fällung 12 - 15 Stunden stehen zu lassen, da man sonst zu wenig Sulfat findet. Nach dieser Zeit wird das Bariumsulfat abfiltriert, ausgewaschen und in der bekannten Weise verascht, gegläht und gewogen.

Berechnung.

$$\text{Mol. Gew. BaSO}_4 = 233,42$$

$$\text{SO}_3 = 80,06$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 132,14$$

$$\text{Faktor } \frac{80,06}{233,42} = 0,34299 \quad (\log = 0,53528-1)$$

$$\text{" } \frac{132,14}{233,42} = 0,5661 \quad (\log = 0,75289-1)$$

$$\text{SO}_3 = \text{gef. g BaSO}_4 \cdot 0,34299 \%$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{gef. g BaSO}_4 \cdot 0,5661 \%$$

Beispiel.

Tiegel mit BaSO <sub>4</sub>	=	8,3625 g
" leer	=	8,3427 g
Gef. BaSO <sub>4</sub>	=	0,0198 g

- 5 -

$$\text{SO}_3 = 0,0198 \cdot 0,34299 = 0,006791$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 0,0198 \cdot 0,5661 = 0,01121$$

$$\frac{\text{SO}_3}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} = \frac{0,0068\%}{0,011\%}$$

Anmerkung.

Zur Nachprüfung wurden 100 g chem. reines Ammoniumnitrat in dest. Wasser gelöst und mit 5 cm<sup>3</sup> einer Auflösung von 2,610 g chem. rein. Ammonsulfat in 500 cm<sup>3</sup> dest. Wasser versetzt. Das Salz enthält dann

$$0,0158\% \text{ SO}_3 \text{ oder}$$

$$0,0261\% (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß man nur dann richtige Resultate erzielt, wenn man das Salz vorher mehrmals mit konz. HCl abraucht und die Fällung von BaSO<sub>4</sub> über Nacht, d.h. 12 - 15 Stunden stehen läßt.

$$\text{ber. SO}_3 = 0,0158\%$$

Vers.Nr.	Behandlung der Probe	Gef. BaSO <sub>4</sub>	Gef. SO <sub>3</sub>
		g	%
1	Sofort gefällt, BaSO <sub>4</sub> nach 80 Min. filtriert	0,0	0,0
	Im Filtrat nach 48 Std.	0,0318	0,0109
	Sa.	0,0318	0,0109
2	Sofort gefällt, BaSO <sub>4</sub> nach 15 Std. filtriert	0,0330	0,0113
3	Mit konz. HCl abgeraucht, nach 80 Min. filtriert	0,0368	0,0126
4	Mit konz. HCl abgeraucht, nach 15 Std. filtriert	0,0462	0,0159

6. Chlorid.a) Trübungsmethode mit Silbernitrat.

Man löst je nach dem Chloridgehalt des Salzes 10 - 50 g Ammonnitrat unter Erwärmen in chloridfreiem dest.

- 6 -

Wasser auf, <sup>filtriert</sup> und füllt das völlig klare, farblose Filtrat nach dem Auswaschen des Filters und nach dem Abkühlen im Meßkolben auf  $100 \text{ cm}^3$  auf.

Dann versetzt man in zwei gleichen  $25 \text{ cm}^3$ -Stöpselzylindern je  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ AgNO}_3$ -Lösung mit 1 Tropfen konz. Salpetersäure. In den ersten Zylinder gibt man  $1 \text{ cm}^3 \frac{n}{1000} \text{ HCl}$  und füllt mit dest. Wasser auf  $25 \text{ cm}^3$  auf. In den zweiten Zylinder fügt man soviel Ammonnitratlösung hinzu, daß nach dem Verdünnen <sup>auf</sup>  $25 \text{ cm}^3$  dieselbe Trübung wie im ersten Zylinder erscheint.

Man vergleicht die Trübung am besten gegen einen dunklen Hintergrund.

#### Berechnung.

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{1000} \text{ HCl} = 0,0000355 \text{ g Cl}$$

a = angewandte Menge Ammonnitrat in g

b = verbrauchte  $\text{cm}^3$  Ammonnitratlösung bei einer Verdünnung auf ein Volumen von c  $\text{cm}^3$ .

$$\text{Cl} = \frac{0,0000355 \cdot 100 \cdot c}{a \cdot b} \%$$

#### Beispiel.

- 1) Angewandt: a = 10 g Ammonnitrat  
Verbraucht: b = 6,6  $\text{cm}^3$  der Verdünnung auf  $100 \text{ cm}^3$

$$\text{Cl} = \frac{0,0000355 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 6,6} = 0,00538$$

$$\text{Cl} = 0,0054 \%$$

- 2) Angewandt: a = 40 g Ammonnitrat  
Verbraucht: b = 7,8  $\text{cm}^3$  der Verdünnung auf  $100 \text{ cm}^3$

$$\text{Cl} = \frac{0,0000355 \cdot 100 \cdot 100}{40 \cdot 7,8} = 0,00114$$

$$\text{Cl} = 0,0011 \%$$

#### b) Maß-analytisch.

Ammonnitrat enthält gewöhnlich so wenig Chlor, daß z.B. die filtrierte Lösung von  $100 \text{ g}$  Salz in  $250 \text{ cm}^3$  dest. Wasser auf Zugabe von Silbernitrat nach dem Zusatz von etwas

- 7 -

Salpetersäure und nach dem Erhitzen auch nach längerem Stehen nur eine schwache Trübung, aber keine Fällung zeigt.

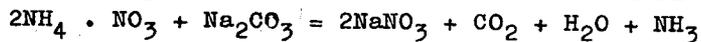
Genauere Bestimmungen mit  $\frac{n}{10}$  AgNO<sub>3</sub>-Lösung sind daher bei einem Gehalt von weniger als 0,01 % Cl nicht mehr möglich. Man titriert in solchen Fällen mit  $\frac{n}{100}$  Quecksilbernitratlösung und Diphenyl-Carbazon als Indikator.

20 g Ammonnitrat und 13,3 g chem. reine, wasserfreie Soda werden in einem 250 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben mit etwas dest. chlorfreiem Wasser erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr wahrzunehmen ist. Man filtriert dann durch ein möglichst kleines Filter in einem 100 cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben, versetzt tropfenweise mit konz. Salpetersäure, bis die Flüssigkeit eben sauer reagiert (Tüpfeln mit Lackmuspapier) und kocht einige Zeit, bis die Kohlensäure vertrieben und die Flüssigkeit auf etwa 30 - 40 cm<sup>3</sup> eingedampft ist.

Nach dem Abkühlen versetzt man mit einem Tropfen 1 %iger alkoholischer Diphenylcarbazonlösung und gibt aus einer Bürette soviel 2n-Kalilauge (aus reinstem KOH hergestellt) hinzu, daß der Farbton eben nach Rot umschlägt. Den Überschuss an Lauge nimmt man mit einigen Tropfen  $\frac{n}{5}$  HNO<sub>3</sub> zurück, bis die rote Farbe verschwindet und eben nach Gelb umschlägt, setzt noch 1 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{5}$  HNO<sub>3</sub> und 5 Tropfen Diphenylcarbazonlösung zu und titriert mit  $\frac{n}{100}$  Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung, die gegen chem. reines Natriumchlorid eingestellt ist, auf Violettfärbung.

Die Ausführung ist richtig, wenn der Farbton der Lösung beim Zurücknehmen des Überschusses an Lauge mit Salpetersäure nicht nach Violett, sondern in Reingelb umschlägt, und wenn der erste Tropfen Quecksilbernitratlösung eine deutlich sichtbare, violett gefärbte, "Wolke" in der Flüssigkeit hervorruft, die erst beim Umschütteln verschwindet. Andernfalls ist die Probe zu verwerfen. Man setzt daher am besten 2 - 3 Proben parallel an, wobei man Nitrat und Soda nur auf 0,1 g genau abzuwiegen braucht.

Um möglichst wenig an fremden Reagenzien, durch die Chlor eingebracht werden könnte, anwenden zu müssen, ist es nötig, sich an die oben angegebenen Vorschriften zu halten. Für 20,0 g chem. reines Ammonnitrat sind nach der Gleichung



13,25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erforderlich.

Man findet den Chlorgehalt des Salzes aber immer noch etwas zu hoch, da auch die reinsten Reagenzien des Handels immer noch kleine Mengen an  $\text{CHl}_2$  enthalten (z.B. chemisch reine trockene Soda 0,001 %). Für sehr genaue Bestimmungen muß man sich zunächst ganz reine, chlorfreie Salpetersäure herstellen (z.B. aus chem. rein.  $\text{KNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und mit dieser den Chlorgehalt der verwendeten Reagenzien, hauptsächlich des verwendeten Natriumcarbonats, feststellen und bei der Berechnung berücksichtigen.

#### Berechnung.

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 = 0,000355 \text{ g Cl}$$

$$\text{Cl} = \frac{\text{verbr. cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,000355 \cdot 100}{\text{angew. NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \text{ g}} \%$$

#### Beispiel.

Angewandt: 20,0 g Ammonitrat

Verbraucht: 0,95  $\text{cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$

$$\text{Cl} = \frac{0,95 \cdot 0,000355 \cdot 100}{20} = 0,00169$$

$$\text{Cl} = 0,0017 \%$$

#### Anmerkung.

Durch Vergleich mit chem. reiner Salpetersäure wurde festgestellt, daß die zur Analyse verwendete Soda 0,0009 %  $\text{Cl}$  enthielt. Man muß daher für 13,3 g Soda  $0,34 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ Hg}(\text{NO}_3)_2$  abziehen, so daß der richtige Chloridgehalt des Ammonitrats nur  $(0,95 - 0,34) \cdot 0,000355 \cdot 5 = 0,00108$  d.h.  $\text{Cl} = 0,0011 \%$  beträgt.

### 7. Eisen und Aluminium.

100,0 g Ammonitrat (auf 0,1 g genau gewogen) werden in etwa  $300 \text{ cm}^3$  dest. Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und konz. Salpetersäure gelöst, worauf zum Sieden erhitzt und in ein  $800 \text{ cm}^3$  fassendes Becherglas filtriert wird. Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser setzt man konz. Ammoniak zu, filtriert vom ausgefällten Eisen- und Aluminiumhydroxyd ab, wäscht mit heißem Wasser aus, verascht das Filter und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

Das so gefundene Gewicht entspricht der Gesamtmenge an Eisen- und Aluminiumoxyd.

Eisenbestimmung.

a) Maßanalytisch mit  $\frac{n}{100}$  KMnO<sub>4</sub>

Man schliesst das Gemisch der Oxyde durch längeres Schmelzen im Porzellantiegel mit Kaliumbisulfat auf, läßt erkalten und bringt den Inhalt des Tiegels quantitativ in einen 500 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben mit Bunsenventil, in den man 200 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, 20 - 30 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure und einige Stückchen chemisch reinen Zinks gibt. Man läßt dann den Kolben etwa 2 Stunden, evtl. unter gelegentlichem Erwärmen, stehen, bis sich die Schmelze vollkommengelöst hat und das Eisen zur zweiwertigen Stufe reduziert worden ist, gießt vom ungelösten Zink ab, wäscht mit dest. Wasser aus, und titriert das Eisen in der Wärme mit  $\frac{n}{100}$  KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zur Rotfärbung.

b) Kekrimetrisch mit Rhodankalium.

Man löst 100,0 g Ammonnitrat in etwa 250 cm<sup>3</sup> dest. Wasser, erhitzt zum Sieden und fügt etwas konz. Salpetersäure zu. Dann fällt man mit konz. Ammoniak, filtriert das ausgeschiedene Eisen- und Aluminiumhydroxyd ab und wäscht den Niederschlag quantitativ aus. Man setzt nun den Trichter ~~tex~~ samt dem Filter auf einen 2 L-Meßkolben und löst das Eisen durch öfteres Aufgießen von warmer, reiner, eisenfreier Salzsäure (1:1) vom Filter und wäscht das Filter mit heißem Wasser quantitativ aus. Nach dem Abkühlen wird mit dest. Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

Von dieser Lösung bringt man in mehrere grosse Reagenzgläser verschiedene, mit der Bürette genau gemessene Mengen, versetzt mit 2 cm<sup>3</sup> HCl (1: 1) und 10 cm<sup>3</sup> 10 %iger Rhodankaliumlösung und füllt mit dest. Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> auf. Die entstandenen Rotfärbungen vergleicht man in einem gleich grossen Reagenzglas, in dem man ebenfalls 2 cm<sup>3</sup> HCl (1:1) und 10 cm<sup>3</sup> Rhodankalium (10%ig) mit soviel einer Lösung von bekanntem Eisengehalt versetzt, daß nach dem Auffüllen mit dest. Wasser auf 50 cm<sup>3</sup> die gleiche Färbung entsteht.

Die Vergleichslösung bereitet man sich auf folgende Weise: 0,100 g reiner Eisendraht (Klavierdraht) wird in etwa 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und 20 cm<sup>3</sup> dest. Wasser in der Hitze vollständig gelöst und vorsichtig mit einigen cm<sup>3</sup> Perhydrol oxydiert. Nach dem Verkochen des überschüssigen Wasserstoffperoxyds wird abgekühlt und in einem Litermeßkolben bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Von dieser Lösung (1 cm<sup>3</sup> = 0,1 mg Fe) verdünnt man wieder 100 cm<sup>3</sup> auf 1000 cm<sup>3</sup>, so daß man eine Vergleichslösung bekommt, von der 1 cm<sup>3</sup> einem Gehalt von 0,01 mg Fe entspricht und mit der man aus einer Mikrobürette, die in 0,02 cm<sup>3</sup> eingeteilt ist, in der oben angegebenen Weise auf den betreffenden Farbton einstellt.

Aluminiumbestimmung.

Den gefundenen Eisengehalt rechnet man auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um, subtrahiert von der oben bestimmten Menge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und erhält so den Aluminiumgehalt aus der Differenz.

Berechnung.

a) Titrimetrisch mit  $\frac{n}{100} \text{KMnO}_4$

$$1 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{KMnO}_4 = 0,0005584 \text{ g Fe}$$

$$= 0,0007984 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Wenn also a = gef. g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und damit  
= % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

und b = verbr. cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{100} \text{KMnO}_4$  ist, dann ist:

$$\text{Fe} = b \cdot 0,0005584 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = b \cdot 0,0007984 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = a - b \cdot 0,0007984 \%$$

b) Kalorimetrisch mit Rhodankalium

1 cm<sup>3</sup> Eisen-Vergleichslösung = 0,00001 g Fe

a = angewandte cm<sup>3</sup> Verdünnung von 2000 cm<sup>3</sup>

b = verbr. cm<sup>3</sup> Fe-Vergleichslösung

$$\text{Fe} = \frac{b \cdot 0,00001 \cdot 2000}{a} \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{b \cdot 0,0000143 \cdot 2000}{a} \%$$

Beispiel.a) Titrimetrisch.

$$a = 0,0095 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$b = 9,50 \text{ cm}^3 \frac{n}{100} \text{ KMnO}_4$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0095 \%$$

$$\text{Fe} = 9,50 \cdot 0,0005584 = 0,0053 \%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,50 \cdot 0,0007984 = 0,0076 \%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,0095 - 9,50 \cdot 0,0007984 = 0,0019 \%$$

b) Kalorimetrisch.

Angewandt: a cm <sup>3</sup>	Verbraucht: b cm <sup>3</sup>
1) 4,0	1) 1,04
2) 5,0	2) 1,32
3) 7,0	3) 1,75
4) 11,5	4) 2,93

1) Fe = $\frac{1,04 \cdot 0,02}{4} = 0,0052 \%$	} $\bar{\varnothing} \text{ Fe} = 0,0052 \%$
2) = 0,0053 %	
3) = 0,0050 %	
4) = 0,0051 %	

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0074 \% \text{ ( im Mittel ) .}$$

8. Nitrit.

Man löst 100,0 g Ammonnitrat in etwa 250 cm<sup>3</sup> nitritfreiem Wasser, erhitzt zum Sieden und filtriert in einem 500 cm<sup>3</sup> Meßkolben. Nach dem Auswaschen des Filters und dem Abkühlen des Filtrats wird der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Dann versetzt man in 2 - 3 gleich grossen Reagenzgläsern je 50 cm<sup>3</sup> dieser Lösung (entsprechend 10 g Ammonnitrat) mit 10 cm<sup>3</sup> Nitritreagens nach P. Griesß, dessen Herstellung unten beschrieben wird, und vergleicht nach etwa einstündigem Stehen den entstandenen roten Farbton mit einer Lösung, die man in einem gleichen Reagenzglas aus 50 cm<sup>3</sup> reinem, nitritfreiem Wasser, 10 cm<sup>3</sup> Nitritreagens und soviel von der Nitritvergleichslösung(s.u.) herstellt, daß nach etwa 1-stündigem Stehen derselbe Farbton entstanden ist.

Nitritreagens nach P. Gries.

Man verdünnt 36 g Eisessig mit nitritfreiem Wasser auf 300 cm<sup>3</sup> und löst

- a) 0,5 g Sufanilsäure in 150 cm<sup>3</sup> verd. Essigsäure. (evtl. unter Erwärmen)
- b) 0,1 g ~~α~~<sup>β</sup>-Naphthylamin in 20 cm<sup>3</sup> nitritfreiem Wasser und 150 cm<sup>3</sup> verd. Essigsäure unter Erhitzen bis zum Sieden, wobei man durch ein Faltenfilter vom Ungelösten abfiltriert. Dieser Lösung kann man vor dem Filtrieren gegebenenfalls Tierkohle zusetzen, um ein möglichst farbloses Filtrat zu erhalten.

Nach dem Erkalten werden beide Lösungen zusammengegeben. Das fertige Nitritreagens wird ~~wird~~ in einer dunklen Flasche aufbewahrt. Zur Analyse verdünnt man 125 cm<sup>3</sup> dieses Reagens mit nitritfreiem Wasser auf 250 cm<sup>3</sup> und verwendet für jede Probe, wie oben angegeben, 10 cm<sup>3</sup> dieser Verdünnung.

Nitritvergleichslösung.

Man kristallisiert eine grössere Menge techn. Natriumnitrat aus möglichst wenig Wasser um (sehr leicht lösl. in Wasser), saugt das Salz im Trichter mit Filterplatte gut ab, wäscht mit wenig Alkohol nach und trocknet im Vacuumexsikator über konz. Schwefelsäure. Dann wiegt man genau 4,31 g NaNO<sub>2</sub> entspr. 4,00 g NH<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub> ab und stellt sich drei Verdünnungen mit nitritfreiem Wasser her, so daß die letzte Verdünnung eine Konzentration von 0,01 mg NH<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> hat.

- Lösg. 1. 4,31 g NaNO<sub>2</sub>/1000 cm<sup>3</sup>; 1 cm<sup>3</sup> = 4 mg NH<sub>4</sub>.NO<sub>2</sub>
- " 2. 25 cm<sup>3</sup> Lösg.1/500 cm<sup>3</sup>; 1 cm<sup>3</sup> = 0,2 "
- " 3. 25 cm<sup>3</sup> Lösg.2/500 cm<sup>3</sup>; 1 cm<sup>3</sup> = 0,01 "

Die letzte Verdünnung verwendet man zur Vergleichsbestimmung mit Hilfe einer Mikrobürette, die in 0,02 cm<sup>3</sup> eingeteilt ist. Je nach dem Nitritgehalt des <sup>zu</sup> untersuchenden Salzes muß man die eingangs angegebene Verdünnung (100 g/500 cm<sup>3</sup>) etwas variieren, so daß man einen Farbton erhält, der einem Verbrauch von 0,1 - 2,0 cm<sup>3</sup> Natriumnitritlösung (3. Verdünnung) entspricht.

Nitritfreies Wasser.

Das zu den Verdünnungen erforderliche Wasser ist vorher sorgfältig zu prüfen. Wenn das dest. Wasser den Anforderungen nicht entspricht, dann kann man ebenso gut Leitungswasser verwenden, das praktisch frei von Nitrit ist.

Berechnung.

$$1 \text{ cm}^3 \text{ NaNO}_2\text{-Lösung.} = 0,00001 \text{ mg NH}_4\text{.NO}_2$$

$$\text{NH}_4\text{.NO}_2 = \frac{\text{verbr. cm}^3 \text{ NaNO}_2\text{-Lösung.} \cdot 0,00001 \cdot 500}{50} \%$$

Beispiel.

---

Angewandt:	100,0 g Ammonnitrat
Verdünnung :	100/500/50 = 10,0 g Ammonnitrat
Verbraucht :	0,19 cm <sup>3</sup> NaNO <sub>2</sub> -Lösung.

---

$$\text{NH}_4\text{.NO}_2 = \frac{0,19 \cdot 0,00001 \cdot 500}{50} = 0,000019 \%$$

$$\text{NH}_4\text{.NO}_2 = 0,00002 \%$$

9. Reaktion.

Man löst 25 g Salz in einem 250 cm<sup>3</sup> fassenden Messkolben in dest. Wasser und füllt dann mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Nach dem Filtrieren durch einen Faltenfilter muss das klare Filtrat gegen Methylorange neutral bzw. schwach alkalisch reagieren. Man vergleicht zu diesem Zwecke 150 cm<sup>3</sup> des Filtrats in einem 250 cm<sup>3</sup> Erlenmeyerkolben mit derselben Menge dest. Wasser in einem zweiten Kolben, denen man jeweils 4 Tropfen Methylorange zugesetzt hat, und titriert nötigenfalls mit  $\frac{n}{10}$  NaOH oder  $\frac{n}{10}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf den gleichen Farbton.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration bringt man etwa 8 cm<sup>3</sup> der filtrierten Lösung in ein kleines, weißglasiertes Porzellanschälchen, versetzt mit 4 Tropfen des Merckschen Universalindikators und vergleicht den entstandenen Farbton der Lösung mit der Farbskala. Für diesen Zweck eignen sich die kleinen, eckigen Porzellanschälchen (35 x 50 mm, 10 mm hoch), wie man sie zu Aschebestimmungen benutzt, sehr gut.

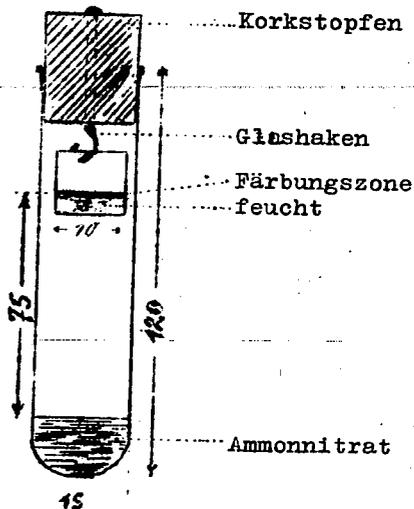
Die Farbskala enthält die PH-Werte von 4 bis 9 in Zwischenräumen von 0,5 zu 0,5 PH, so daß die Zwischenwerte geschätzt werden müssen. Dies ist bei einiger Übung bis zu einer Genauigkeit von  $\text{PH} \pm 0,1$  möglich.

### 10. Testzahl.

Die Testzahl gibt die Anzahl Minuten an, nach denen sich ein Streifen Jodkaliumstärkepapier, in einer abgeschlossenen Atmosphäre über dem zu untersuchenden Ammonitrat aufgehängt, zu verfärben beginnt und damit beginnende Zersetzung und Auftreten von Spuren von Stickstoffsauerstoffverbindungen anzeigt.

Die Testzahl soll mindestens 30 betragen, d.h. die Veränderung des Testpapiers darf nicht vor Ablauf von 30 Minuten eintreten. Die Untersuchung wird in der nachstehend abgebildeten Teströhre ausgeführt, die in ein Wasserbad von  $80^{\circ}$  getaucht wird.

2 g Ammonitrat werden vorsichtig in die Teströhre eingefüllt, so daß an den Wandungen keine Spur Salz haften bleibt (z.B. mittels Einfülltrichters aus schwarzem Glanzpapier). Dann befestigt man ein Streifchen Jodkaliumstärkepapier (2 cm lang, 1 cm breit) an einem Glashaken, der in einem auf das Testrohr



passenden Korkstopfen steckt, befeuchtet die dem Salz zugewandte Kante des Testpapiers mit einer Glycerin-Wasser-Lösung (1:1) und führt das Papier ohne Berührung mit der Wand so in das Testrohr ein, daß die Entfernung von der Salzoberfläche bis zur Feuchtigkeitsgrenze 75 mm beträgt.

Das so vorbereitete Testrohr wird in ein auf  $80^{\circ}$  erhitztes Wasserbad gestellt. Eine gelblich-braune Färbung des Testpapierses an der Feuchtigkeitsgrenze darf nicht vor Ablauf von 30 Minuten auftreten. Die Färbung ist meist nur ganz schwach und daher schwierig zu erkennen. Es empfiehlt sich, ein zweites Rohr als Blindprobe (ohne Ammonitrat) daneben zu beobachten, bzw. ein drittes Rohr daneben zu stellen, in dem man eine weitere Salzprobe mit einem Tropfen ganz verdünnter Salpetersäure befeuchtet hat. Dabei ist zu beobachten, daß ein Zusatz von  $0,03 \text{ cm}^3$  einer Verdünnung von  $10 \text{ cm}^3$  gewöhnlicher  $2n \text{ HNO}_3$  auf 1 Liter (entsprechend  $0,1 \text{ mg HNO}_3$ ) die Testzeit schon auf 5 Minuten herabdrücken kann.

#### 11. Siebanalyse:

Zur Siebanalyse verwendet man einen Siebsatz mit folgenden Siebgrößen (nach DIN 1171):

Gewebe Nr.	Maschenzahl je $\text{cm}^2$	Maschenweite in mm
3	9	2
6	36	1
12	144	0,5
30	900	0,2
60	3600	0,1
70	4900	0,088

Man trocknet etwa 300 - 400 g Ammonitrat vier Stunden im Trockenschrank bei  $105^{\circ}$ , zerdrückt vorsichtig die beim Trocknen zufällig zusammengeballten Agglomerate, ohne aber die wirkliche Struktur des Salzes zu verändern, und sibt nun die Gesamtmenge des Salzes nach einander auf den einzelnen Sieben ab.

Nach der Gleichung

$$\frac{\text{Menge der Fraktion in g} \cdot 100}{\text{Gesamtmenge in g}} = \%$$

erhält man durch Auswiegen der einzelnen Siebfractionen auch deren Anteil an der Zusammensetzung, die man in nachfolgender Weise zusammenfasst:

Siebfraction	Menge in g	Anteil in %
> 2 mm	31,7	8,2
2 - 1	44,8	11,6
1 - 0,5	23,1	6,0
0,5 - 0,2	173,3	44,6
0,2 - 0,1	91,8	23,7
0,1 - 0,088	15,5	4,0
< 0,088	7,5	1,9
	387,7	100,0 %

Gesamtmenge  
= 387,7 g

gez.: Dr. Tramm

gez.: Dr. Henke-Stark