

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE
MAASTRICHT.

**Een methode ter bepaling van ammoniak-stikstof
met formaldehyd**

DOOR

G. H. C. VAN BERS.

Nu de tijdsomstandigheden het noodzakelijk maken in alles de grootst mogelijke zuinigheid te betrachten, zal ook bij het scheikundig onderzoek omgezien moeten worden naar methodes, welke zooveel mogelijk leiden tot besparing in het gebruik van grondstoffen en gas.

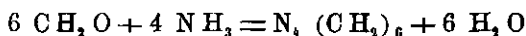
Aan de Rijkslandbouwproefstations wordt, in zwavelzuren ammoniak, de stikstof in den vorm van ammoniak als volgt bepaald:

5 gram er van wordt opgelost in water, de oplossing tot 500 c.M³. aangevuld, hiervan 50 c.M³. in een destillatiekolf gebracht en daarna met 250 c.M³. water en 3 gram magnesiumoxyde overgedestilleerd. Het destillaat, dat minstens $\frac{1}{3}$ der te destilleeren, vloeistof moet bedragen, wordt opgevangen in een kolf waarin zich een bekende, ter neutraliseering van den te verwachten ammoniak ruim voldoende hoeveelheid getitreerd zwavelzuur bevindt. Als indicator gebruikt men methyloranje (1 = 1000). Wanneer men gebruik maakt van lacmoïd als indicator, wordt de vloeistof ongeveer 2 minuten gekookt in een kolf van Jenaglas en na bekoeling teruggetitreerd.

Voor het uitdrijven van den ammoniak is een belangrijke hoeveelheid gas noodig, wat vroeger niet zoo zwaar woog, doch thans, bij het groote gebrek aan gaskolen, als een ernstig bezwaar is op te vatten.

Deze overweging gaf ons aanleiding na te gaan in hoeverre met formaldehyd kwantitatief stikstof in den vorm van ammoniak bepaald zou kunnen worden, omdat daardoor een aanzienlijke besparing aan gas verkregen zou kunnen worden.

Volgens M. Gaillot¹⁾ zal de omzetting:



of:



¹⁾ Ann chim analyt. 1913, 18, 15—17.

dienstbaar gemaakt kunnen worden aan een kwantitatieve bepaling van ammoniakstikstof, doordat men b.v. een oplossing van 1 gram ammoniumsulfaat juist neutraliseert en na toevoegen van 5 c.M³. eener neutrale formaldehydoplossing van 40 pct. het in vrijheid gestelde zwavelzuur met kaliloog titreert. Als indicator wordt phenolphthaleïne aangewezen.

Nagegaan werd of deze methode zou kunnen voldoen.

Van verschillende oplossingen van zwavelzuren ammoniak werden telkens 50 c.M³. = 0,5 gram, na toevoegen van 3 c.M³. eener formaldehydoplossing van ongeveer 35 pct., getitreerd. Een zuurcorrectie voor de gebruikte hoeveelheid formaldehyd werd vastgesteld.

De titraties leverden geen zekere resultaten op, ook niet in oplossingen van ammoniumsulfaat, verkregen door indirecte titratie van ammoniakoplossingen met zwavelzuur, noch in oplossingen van ammoniumsulfaat, dat 2-maal omgekristalliseerd en uit alcohol neergeslagen was. De bepaling van het neutrale punt bij het neutraliseeren der zwavelzure ammoniakoplossingen, die altijd min of meer zuur reageeren, gaf reeds onzekerheid, al werd er voor gezorgd, dat de vloeistoffen koolzuurvrij waren. Hetzelfde viel op te merken bij de titratie na toevoeging der formaldehydoplossing: de indicator kleurde zeer zwak en de roode kleur, die het eindpunt der titratie aangaf, verdween telkens zóó spoedig en zóó vaak, dat dit niet meer kon worden toegeschreven aan opname van koolzuur uit de lucht, bespoedigd door het omschudden onder het titreeren.

Het is overigens bekend, dat phenolphthaleïne niet als indicator bij aanwezigheid van ammoniumzouten gebruikt kan worden.

Na toevoeging van formaldehydoplossing grijpt er zeer zeker onmiddellijke omzetting plaats, doch niet kwantitatief. Bij zuiver ammoniumsulfaat werd de te titreeren hoeveelheid $\frac{1}{10}$ normaal loog, die vereischt werd, zoo de omzetting kwantitatief verliep, nog lang niet bereikt. Werd deze hoeveelheid (75,7 c.M³. 0,1 norm. loog voor $\frac{1}{2}$ gram in oplossing) in eens toegevoegd, dan kleurde de indicator intens rood. De kleur verdween na geruimen tijd staan: na $\pm 1\frac{1}{2}$ dag was 0,2 c.M³. 0,1 norm. loog noodig om de kleur weer terug te roepen.

De omzetting tot hexamethyleentetramine was blijkbaar aan zekeren tijd gebonden.

Daarom werden eenige bepalingen verricht, waarbij, na toevoeging van formaldehydoplossing, eerst getitreerd werd na tijden staan, wisselend tusschen $\frac{1}{4}$ uur en 24 uur. Werkelijk kon dan aanvankelijk een grootere hoeveelheid 0,1 norm. loog worden toegevoegd, maar ook in deze gevallen moest de titratie bij herhaling onderbroken worden door het optreden der rose kleur, die zóó spoedig echter weer verdween, dat eene besliste aanwijzing van een eindpunt niet kon worden verkregen.

Afgezien van het feit, dat phenolphthaleïne niet de aangewezen

indicator is, bleek dus ook, dat de reactie niet spontaan verloopt; ook wezen de verkregen cijfers er op, dat nevenwerkingen niet uitgesloten waren.

Bij een onderzoek van de z.g. ammoniakmethode van Legler ter bepaling van de sterkte eener formaldehydoplossing, welke methode ook berust op de vorming van hexamethyleentetramine uit formaldehyd en ammoniak, wezen L ö s e k a n n en E s c h w e i l e r ¹⁾ er reeds op, dat deze reactie niet zoo vlug verloopt. Volgens hunne opgave is voor omzetting met een ammoniakoplossing van 1 pct. één tot twee dagen noodig; de omzetting zou vlugger geschieden, als korten tijd op 100° C. verwarmd werd. Als indicatoren gebruikte L ö s e k a n n methyloranje, cochenille of congorood; Legler geeft phenolphthaleïne of lakmoes aan.

Verwarmen van oplossingen, waarin naast formaldehyd nog ammoniumsulfaat, loog of zuur aanwezig zijn, is niet aan te raden, daar bij verwarmen van een waterige oplossing van formaldehyd met ammoniumsulfaat koolzuur ontwijkt en formaldehyd verder omgezet wordt tot aminsulfaaten; met matig verdunde loog verwarmd heeft omzetting in mierenzuur en methylalkohol plaats; terwijl eventueel gevormd hexamethyleentetramine bij koken met verdunde zuren weer uiteenvalt in formaldehyd en ammoniak.

Kippenberger ²⁾ geeft aan dat hexamethyleentetramine tegenover zuren reageert: 1°. onder vorming van hydrolytisch niet kwantitatief splitsbare zouten: 2°. onder ontleding in ammoniumzout en formaldehyd, waarbij eventueel verdere reacties optreden.

Ook Z. P e s k a ³⁾ wees er op dat hexamethyleentetramine door vrij zuur wordt omgezet.

Een verklaring voor het gedrag bij de titratie volgens Gaillot zou dan zijn, dat er een sterk naar rechts verschoven evenwichtstoestand ontstaat tusschen ammoniumsulfaat en formaldehyd aan de eene, en gevormd vrij zwavelzuur en hexamethyleentetramine aan de andere zijde, zoodat er geen kwantitatieve omzetting kan plaats grijpen. Wordt het gevormde vrij zwavelzuur door de toegevoegde loog gebonden, dan kan de omzetting weer verder verlopen, enz. Eindelijk zal zoover getitreerd zijn, dat 1 à 2 druppels loog in staat zijn de roode kleur van den indicator te voorschijn te roepen: dan zal het eindpunt bereikt wezen.

Behalve de aanmerking op het gebruik van phenolphthaleïne als indicator voor de neutralisatie der waterige oplossing, is van een vlugge uitvoering der methode geen sprake, terwijl ook de zekerheid der verkregen resultaten veel te wenschen zal overlaten.

Overigens is deze, door Gaillot aangegeven, methode als

¹⁾ Zeitschr. f. anal. chemie, 1892, 348.

²⁾ Zeitschr. f. anal. chemie, 1903, 686.

³⁾ Chem. Ztg., 1901, 743.

het ware slechts een omkeering van de reeds aangehaalde ammoniakmethode van Legler, welke reeds vroeger door meerdere onderzoekers als Romijn¹⁾, Blank en Finkenboiner²⁾, Fresenius en Grünhut³⁾ als, voor nauwkeurige bepalingen, onbruikbaar werd verklaard.

Men overvloedde werd nog de bruikbaarheid van de indicatoren methyloranje en lacmoïd getoetst. Bij de titratie met methyloranje werd er rekening mede gehouden, dat hexamethyleentetramine tegenover dezen indicator basisch reageert en gelijk staat met een equivalent alkali. Gelijk te verwachten was werden ook nu geen gunstige cijfers verkregen; methyloranje bleek zeer geschikt voor het neutraliseeren der waterige oplossing; bij de titratie met formaldehyd trad met lacmoïd een violette tusschentint op, die evenmin met overmaat zuur als met overmaat loog duidelijk werd.

Voor een kwantitatief verloop der omzetting tot hexamethyleentetramine bleek afwezigheid van vrij zuur een eerste vereischte.

Aan dezen eisch voldoet een in Schmidt⁴⁾ aangegeven methode ter bepaling van de sterkte eener formaldehydoplossing. Daartoe brengt men 5 c.M³. = 5,4 gram eener formaldehydoplossing (s.g. 1,080 = 35 pct.) in een, in een kolfje zich bevindend, mengsel van 20 c.M³. water en 10 c.M³. ammoniak van juist 10 pct. en laat dat goed gesloten een uur lang staan. Daarna voegt men 20 c.M³. normaal zoutzuur toe en titreert, met rosolzuur als indicator, na omschudden met normaal kaliloog terug.

Volgens dit voorschrift werd de sterkte der door ons gebruikte formaldehydoplossing nagegaan. Behalve met rosolzuur werden de proeven ook uitgevoerd met lacmoïd, phenolphthaleïne en methyloranje als indicatoren.

Rosolzuur gaf een zeer onduidelijken overgang in kleur; een eindpunt kon slechts worden vastgesteld na herhaald heen en weer titreeren met zuur en loog; berekend werd, dat 5 c.M³. der formaldehydoplossing 1,66 gram formaldehyd bevatte. Lacmoïd gaf weer een tusschenkleur, de vloeistof was niet te titreeren. Bij phenolphthaleïne stoorde de aanwezigheid van het ammoniumzout, zoodat ook hier geldt de opmerking als gemaakt bij het rosolzuur; berekend werd, dat 5 c.M³. oplossing 1,72 gram bevatte. Met methyloranje was het eindpunt ook niet scherp; uit de berekening bleek, dat 5 c.M³. oplossing 1,97 gram bevatte.

Met 0,1 normaal oplossingen vond op deze manier slechts geringe omzetting van ammoniak en formaldehyd plaats.

De resultaten waren niet van dien aard, dat deze methode voor ammoniumzouten werd beproefd. Intusschen, kon opgemerkt wor-

1) Zeitschr. f. anal. chemie, 1897, 24.

2) Ber. der deutsch. Chem. Ges. 31, 2979. (1898).

3) Zeitschr. f. anal. chemie, 1905, 13.

4) Lehrbuch d. Pharm. Chemie II, 316, 4e druk.

den, kwam de alkaliteit der oplossing aan de reactie ten goede; de toevoeging van zoutzuur in overmaat vóór de eindtitratie zal evenwel niet bevorderlijk zijn voor een kwantitatief verloop. Daaraan, en ten deele ook aan de ongeschiktheid van een of meerdere indicatoren, zou de minder goede overeenstemming kunnen worden toegeschreven.

Twee andere methoden, op dezelfde omzetting berustend, beoefden beter te voldoen. De eene werd voorgesteld door Felix Herrmann ¹⁾, de andere is van H. Schiff ²⁾. Een feitelijk verschil bestaat er tusschen beide methoden niet; de eerste gebruikt echter methylovanje, de laatste rosolzuur of lakmoes als indicator.

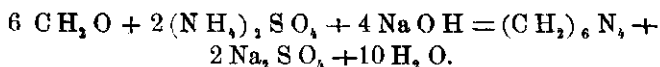
Later bleek ons, dat deze methode nog vroeger door Smith ³⁾ was aangegeven.

A. Beythien e. a. ⁴⁾, gebruik makend van die methode, stelden een vergelijkend onderzoek in tusschen de indicatoren rosolzuur, lakmoes, phenolphthaleïne, cochenille, methylovanje en congorood, waarbij zij tot de conclusie kwamen, dat rosolzuur bruikbaar was, minder cochenille en methylovanje, terwijl lakmoes, phenolphthaleïne en congorood geheel te verwerpen waren.

De methoden komen hierop neer, dat door een overmaat loog uit een ammoniumzout, b.v. ammoniumsulfaat, zooveel ammoniak in vrijheid wordt gesteld, dat daardoor een bekende hoeveelheid formaldehyd geheel kan worden omgezet. Na de omzetting, die aldus onder de gunstige voorwaarden, wat betreft reactie-warmte en langzame, gestadige ammoniakontwikkeling, verloopt, wordt de overmaat loog teruggetitreerd.

Voor een stikstofbepaling in ammoniumsulfaat is dan omgekeerd noodig, dat een voldoende overmaat formaldehyd aanwezig is om de, uit een bekende hoeveelheid ammoniumsulfaat, door overmaat loog in vrijheid gestelde ammoniak in hexamethyleentetramine om te zetten, waarna de onverbruikte loog wordt teruggetitreerd.

De vergelijking wordt:



Aanvankelijk werden de bepalingen uitgevoerd als volgt:

In kolfjes van ongeveer 200 c.M³. inhoud werd 2 gram zwavelzuren ammoniak opgelost in 20 c.M³. water, daarbij 4 c.M³. eener formaldehydoplossing van ongeveer 35 pct. gedaan en snel 25 c.M³. loog 2 × normaal uit een buret toegevoegd. Het kolfje werd onmiddellijk goed gesloten. Na minstens één nacht staan

¹⁾ Chem. Ztg., 1911, 35.

²⁾ Lunge-Berl., Chem. Techn. Unters. Methoden IV, 664, 6e druk.

³⁾ Amer. Journ. Pharm 1898 86.

⁴⁾ Zeitschr. f. Unters. Nahr. u. Genm., 1911, 21, 671.

werden ± 30 c.M³. uitgekookt gedestilleerd water toegevoegd en de overmaat loog met normaal zwavelzuur teruggetitreerd. Het procentgehalte = aantal verbruikte c.M³. norm. loog $\times 0,7$ (0,69993).

De indicatoren laemoid, methylovanje en rosolzuur gaven onzekerheid omtrent het eindpunt. Phenolphthaleïne daarentegen gaf, nu er geen ammoniumzouten storend werkten, een duidelijken omslag tot kleurloos. Maar deze indicator is ter neutralisatie der waterige oplossing van zwavelzuren ammoniak niet te gebruiken, daarvoor bleek, zooals opgemerkt werd, methylovanje goed te voldoen. Was met phenolphthaleïne tot kleurloos getitreerd, dan keerde de roode kleur weer vlug terug, o.i. een bewijs, dat er reeds nu omzetting in omgekeerde richting plaats vond. De correctie voor het vrije zuur der formaldehydoplossing werd eenmaal bepaald voor een grotere hoeveelheid met phenolphthaleïne als indicator.

De verkregen cijfers waren 0,05- 0,25 pct. hooger dan de overeenkomstige, welke de destillatie-methode opleverde: ook uitgaande van zuiver ammoniumsulfaat werden nog geen gunstige resultaten verkregen. De titraties gaven beslist te lage resultaten, wanneer het reagerend mengsel slechts 3 en 6 uur gestaan had.

Herhaaldelijk werden nu nog veranderingen, de uitvoering der methode betreffend, aangebracht, die aan de nauwkeurigheid van het eindresultaat zeker ten goed moesten komen.

Zoo werden cijfers van 80 bepalingen verkregen door de volgende handelwijze:

5 gram zwavelzuren ammoniak wordt opgelost in gedestilleerd water, de oplossing tot 100 c.M³. aangevuld en gefiltreerd. Van het filtraat brengt men 10 c.M³. in een kleine Erlenmeyerkolf en voegt daarbij achtereenvolgens 1,2 c.M³. eener ongeveer 35 procentige formaldehydoplossing (s.g. 1.083 bij 15°) en 10 c.M³. eener 0,8 normale kalilooplossing; onmiddellijk wordt nu het kolfje goed gesloten. Onder herhaald omschudden laat men minstens een nacht staan, waarna ongeveer 50 c.M³. uitgekookt gedestilleerd water wordt toegevoegd en de overmaat loog met 0,1 normaal zwavelzuur wordt teruggetitreerd onder gebruikmaking van phenolphthaleïne (1 gram op 100 c.M³. alcohol van 60 pct.) als indicator. Voor aanwezig vrij zuur in de oplossing wordt een correctie bepaald: 10 c.M³. der oplossing verdund met gedestilleerd water en 1 druppel methylovanje (1 gram op 1000 water) worden met 0,1 normaal kaliloog getitreerd. De correctiebepaling voor vrij zuur in de formaldehydoplossing werd reeds aangegeven.

(80 c.M³. 0,1 norm. KOH - x c.M³. H₂SO₄ 0,1 norm. -- beide correcties) $\times 0,2802$ = procenten stikstof.

Hoewel het gemiddeld verschil slechts een te veel aangaf van 0,06 pct. stikstof, was de overeenstemming niet zoo, dat zij tot volkomen tevredenheid stemde.

Bij onderzoek bleek een geringe vorming van mierenzuur uit formaldehyd en loog niet uitgesloten te zijn. Lieten wij n.l. een

mengsel van de voorgeschreven hoeveelheid formaldehyd en 10 c.M³. 0,8 norm. loog een nacht staan, dan bleek bij titratie dat er loog gebonden was. In het mengsel kon mierenzuur worden aangetoond. Naarmate de concentratie van de loog verminderte, bleek ook de omzetting af te nemen. Een toevoeging van 10 à 15 c.M³. uitgekookt gedestilleerd water aan de 10 c.M³. oplossing blijkt deze nevenreactie voldoende terug te dringen, als te ontleden ammoniumzout aanwezig is; de omzetting waarop de kwantitatieve bepaling berust, schijnt door deze verandering van concentratie niet te lijden.

In een oplossing bereid van zuiver ammoniumsulfaat, dat enkele procenten vocht bevatte, werd gevonden:

Tabel I.

destillatiemethode indicator:		formaldehydmethode met toevoeging van		
lacmoid.	methyloranje.	geen water.	10 c.M ³ . water.	15 c.M ³ . water.
20,72	20,73	20,82	20,78	20,76
20,80	20,73	20,82	20,73	20,76
		20,76	20,75	20,76

Tabel II.

No.	Destillatiemethode.	Formaldehydmethode.			
		15 c.M ³ . water toegevoegd.	Vershil.	10 c.M ³ . water toegevoegd.	Vershil.
263	20,45	20,50	+ 0,05		
264	20,50	20,55	+ 0,05		
265	20,35	20,35	0,00		
268	20,05	20,05	0,00		
269	19,85	19,90	+ 0,05		
273	20,55	20,50	- 0,05		
280	19,85	19,85	0,00		
289	20,15	20,20*	+ 0,05		
322	20,35	20,30	- 0,05		
323	20,35	20,20 (4)	- 0,15		
331	19,90	19,95* (4)	+ 0,05		
334	20,25	20,15	- 0,10		
336	20,00 (3)	19,95	- 0,05		

No.	Destillatie- methode.	Formaldehydmethode.			
		15 c.M ³ . water toegevoegd.	Vershil.	10 c M ³ . water toegevoegd	Vershil.
344	20,25	20,20 (3)	-- 0,05	20,30 (1)	+ 0,05
279	18,10	18,05 (3)	- 0,05	18,15	+ 0,05
346	20,55	20,50 (4)	-- 0,05	20,50 (3)	- 0,05
351	20,10	20,10	0,00	20,10	0,00
353	20,45	20,45	0,00	20,40 (3)	- 0,05
355	19,90	19,85	- 0,05	19,85	- 0,05
356	20,25	20,35	+ 0,10	20,30 (1)	+ 0,05
357	20,30	20,30 (1)	0,00	20,35 (1)	+ 0,05
360	20,25	20,30	+ 0,05	20,25 (1)	0,00
363	20,30	—	—	20,40	+ 0,10
364	20,40	—	—	20,50	+ 0,10
371	20,50	—	—	20,55	+ 0,05
372	20,10	20,05 (1)	- 0,05	20,15	+ 0,05
379	19,65	19,75 (1)	+ 0,10	19,80	+ 0,15
380	20,30	20,30 (1)	0,00	20,35	+ 0,05
381	20,35	20,45 (1)	+ 0,10	20,40	+ 0,05
382	20,00 (4)	20,00 (1)	0,00	20,00	0,00
387	20,25	20,35 (1)	+ 0,10	20,35	+ 0,10
388	20,75	20,75 (1)	0,00	20,75	0,00
389	20,35	20,35 (1)	0,00	20,35 (1)	0,00
390	20,05	20,05 (1)	0,00	20,15	+ 0,10
391	20,30	20,40 (1)	+ 0,10	20,45	+ 0,15
398	20,45	20,50 (1)	+ 0,05	20,55 (1)	+ 0,10
405	20,10	20,15 (1)	+ 0,05	20,15 (1)	+ 0,05
407	20,45	20,45 (1)	0,00	20,45 (1)	0,00
413	19,85	19,75 (1)	- 0,10	19,75 (1)	- 0,10

Tabel II geeft een overzicht van de cijfers welke in monsters zwavelzuren ammoniak verkregen werden. De cijfers zijn gemiddelden van twee bepalingen, zoo niet, dan is het aantal analyses () opgegeven. De onderlinge overeenstemming was zeer bevredigend, slechts de twee met * gemerkt vertoonden een onderling verschil van ten hoogste 0,20 procent. Het verschil met de gemiddelde cijfers der destillatiemethode bedraagt voor 65 bepalingen, verricht met 15 c.M³. water, gemiddeld per bepaling bijna - 0,02 pct.; voor 45 bepalingen, verricht met 10 c.M³. water, gemiddeld per bepaling ruim + 0,03 pct.

Een analyse van ammoniumsulfaat, dat voor titerstelling gebruikt wordt, gaf het volgende resultaat.

Tabel III.

destillatiemethode, indicator:		formaldehyd methode met toevoeging van	
Lacmoid.	Methyloranje.	10 c.M ³ . water.	15 c.M ³ . water.
21,20	21,24	21,21	21,20
—	—	21,22	21,20
—	—	21,18	21,20

De overmaat loog mag blijkbaar niet te groot zijn; dit kan het geval worden als het stikstofgehalte b.v. daalt beneden 19 pct.

De vereischte verandering in concentratie van het reageerend mengsel, in verband met de wenschelijkheid, dat de overmaat loog bij lagere stikstofgehalten te regelen zal zijn, leidt ten slotte tot het volgende algemeen voorschrift:

5 gram zwavelzuren ammoniak wordt opgelost in gedestilleerd water, de oplossing tot 100 c.M³. aangevuld en gefiltreerd. In een kleine Erlemeyerkolf brengt men nu achtereenvolgens 25 c.M³., bij lage gehalten naar evenredigheid minder, eener 0,32 normale kalilooplossing, 1,2 c.M³. eener ongeveer 35 procentige formaldehydoplossing (s.g. 1,083 bij 15° C.) en 10 c.M³. van het filtraat. Na het gesloten kolfje een nacht onder herhaald omschudden te hebben laten staan, wordt ongeveer 50 c.M³. uitgekookt gedestilleerd water toegevoegd en de overmaat loog met 0,1 normaal zwavelzuur teruggetitreerd. De te gebruiken indicatoren en de bepaling der correcties werden reeds aangegeven; ook de factor voor omrekening op procenten stikstof blijft natuurlijk onveranderd.

Conclusie:

De methode door Gaillot voorgesteld ter bepaling van ammoniakstikstof blijkt geen nauwkeurige uitkomsten te geven.

Dit moet in hoofdzaak worden toegeschreven aan de vorming van vrij zuur, hetgeen belet, dat de reactie, waarop de vorming van hexamethyleentetramine berust, kwantitatief kan verlopen en, in verband daarmee, aan een onjuiste keuze van den indicator.

Bevindingen omtrent vroegere onderzoekingen over de omzetting van ammoniak resp. ammoniumzouten met formaldehyd tot hexamethyleentetramine en water resp. vrij zuur werden bevestigd en aan een verder onderzoek onderworpen.

Tenslotte kon een voorschrift worden vastgesteld, waarnaar de verkregen resultaten in monsters zwavelzuren ammoniak een zeer gunstige overeenstemming gaven met die, verkregen volgens

de destillatiemethode, terwijl ook in ammoniumsulfaat, dat voor titerstelling wordt gebruikt het theoretisch gehalte aan stikstof werd weergevonden.

De werkwijze voor de formaldehydmethode vereischt niet meer arbeid en minder toezicht dan voor de destillatiemethode, terwijl aan het in de inleiding gestelde doel, gasbesparing, ten volle wordt beantwoord.

Eine Methode zur Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs mittels Formaldehyd.

(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen),

Die jetzigen politischen Verhältnisse nötigen auch im chemischen Laboratorium zur Erfüllung der Sparsamkeit im Gebrauche von Reagentien, Gas, u. s. w.

Zum austreiben des Ammoniakgases ist eine bedeutende Menge Gas erforderlich, dass hinsichtlich des groszen Kohlenmangels heut zu Tage als eine Schwierigkeit zu erkennen ist.

Wir prüften wieweit die schon längst bekannte Umwandlung von Ammoniak und Formaldehyd in Hexamethylentetramin ausgenutzt werden könne zu einer quantitativen Bestimmung des Ammoniak-Stickstoffs, damit man eine bedeutende Gasersparung bekommen würde.

Die Methode von Gaillet gab keine genaue Werte, dass seine Ursache fand in der Bildung einer freien Säure, welche die vollständige Umwandlung zu Hexamethylentetramin hemmte; in Zusammenhang damit war auch die Wahl des Indicators ungeeignet.

Ergebnisse in Bezug auf frühere Untersuchungen über diese Umwandlung wurden bestätigt und einer weiteren Prüfung unterworfen.

Schliesslich konnten wir eine Methode fertig stellen.

Die nach dieser Methode erhaltenen Werte in Proben Schwefelsäuren-Ammoniaks, stehen, wie die Tabelle zeigt, in vollkommenen Einklang mit denen nach der Destillationsmethode.

Auch in chemisch reinem Ammoniumsulfat, das für Titerstellung benutzt wird, wurde der theoretische Gehalt an Stickstoff gefunden.

Die Formaldehydmethode erfordert nicht mehr Arbeit und weniger Aufmerksamkeit als die Destillationsmethode, indem der Zweck, Gasersparung, völlig erreicht wird.