



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Ammonium

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

durch Abreiben mit Schmiergelpapier, so tritt die Reaktion in der Kälte schon auf. Es bleiben beim Abreiben des Silberblechs mit dem eisenhaltigen Schmiergel stets Spuren von Eisenoxyd am Bleche haften, die stark katalytisch wirken, wie auch noch viele andere Oxyde. Ätzt man reines Silber mit Salpetersäure an, so reagiert dieses nach dem Trocknen ebenfalls in der Kälte auf Ozon.

Bezüglich der spektroskopischen Prüfung von Luft auf Ozon durch Bestimmung der Absorption der ultravioletten Quecksilberlinie 2536 Å, vgl. R. J. Strutt.¹⁾ Die Löslichkeit von Ozon in Wasser beträgt bei Zimmertemperatur nur 0.98 g pro Liter.²⁾

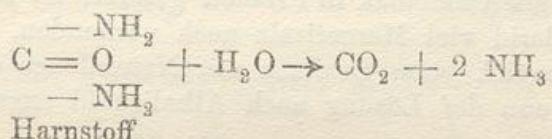
Flammenfärbung des Natriums.

Die Natriumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme monochromatisch gelb. Im Natriumlicht erscheinen daher orange gefärbte Körper, wie z. B. ein Kristall von Alkalibichromat, rein gelb.

Flammenspektrum: Im Gelb sehr lichtstark die erste Doppellinie der Hauptserie des Spektrums 589.6 μμ und 589.0 μμ. Das zweite Doublett bei 3302 liegt bereits im Ultravioletten. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich; der 10⁻⁷ te Teil eines Milligramms Natrium kann noch im Spektrum erkannt werden.

Ammonium = NH₄. Mol.-Gew. = 18.040.

Vorkommen. In kleiner Menge als Karbonat und Nitrit in der Luft; als Chlorammonium (NH₄Cl) findet es sich in den Spalten tätiger Vulkane. Ferner findet sich das Ammoniak in vielen Mineralien, so in Karnallit, Ammoniakalaun, Apophyllit und fast allen kristallinischen Gesteinen in geringer Menge und gelangt durch Auslaugung derselben in Mineralquellen. Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen: der Eiweißstoffe, des Harnstoffs etc., bilden sich Ammoniumderivate:



ebenso bei der trockenen Destillation vieler stickstoffhaltiger Substanzen, wie Steinkohle, Horn, Haar usw.

Obgleich das Ammonium nur in Form seines Amalgams bekannt ist, so sind wir berechtigt, das Ammonium als Metall auf-

¹⁾ Proc. of the Roy. Soc. 94 A 260 (1918).

²⁾ Weitere physikalische Eigenschaften des Ozons siehe bei E. H. Riesenfeld und G. M. Schwab B. B. 55, 2088 (1922). Über Ozon aus Flammen siehe H. v. Wartenberg, Z. phys. Ch. 110, 285 (1924), E. H. Riesenfeld, ibid., S. 801.

zufassen, einmal, weil die Ammonsalze bei der Elektrolyse in das Kation NH_4^+ und das zugehörige Anion zerfallen, und ferner, weil die Ammoniumsalze denen des Kaliums isomorph sind.

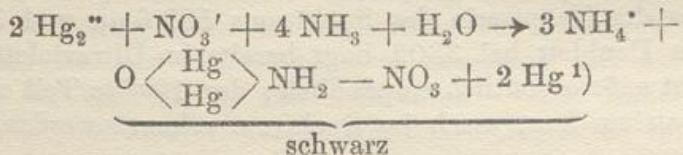
Reaktionen auf nassem Wege.

Die Ammonsalze zeigen in vielen Reaktionen die größte Analogie mit den Kaliumsalzen (vgl. 2 und 3).

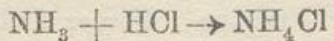
1. Starke Basen (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ usw.). Alle Ammoniumverbindungen werden durch Erhitzen mit starken Basen in wässriger Lösung zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak



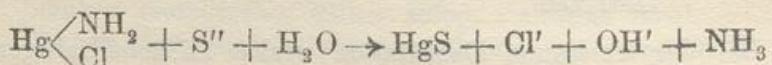
das erkannt werden kann am Geruch und an der Fähigkeit Mercuronitratpapier zu schwärzen,



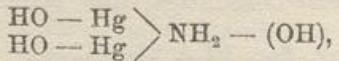
rotes Lackmuspapier zu bläuen und ferner daran, daß es mit Chlorwasserstoff (Glasstab mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet) dichte Nebel von Salmiak gibt:



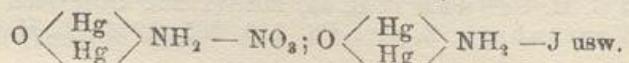
Bemerkung. Einige Amido- und komplexe Ammoniakverbindungen geben unter Umständen beim Erhitzen mit Natronlauge kein oder nur einen Teil des Ammoniaks ab. Erhitzt man z. B. das reine Mercuriamidochlorid mit Natronlauge, so wird ein Teil des Stickstoffes als Ammoniak in Freiheit gesetzt; ist aber neben dem Mercuriamidochlorid viel Mercurisalz noch vorhanden, so wird keine Spur von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge entwickelt, dagegen sofort, wenn der Lösung noch Alkalisulfid zugesetzt wird:



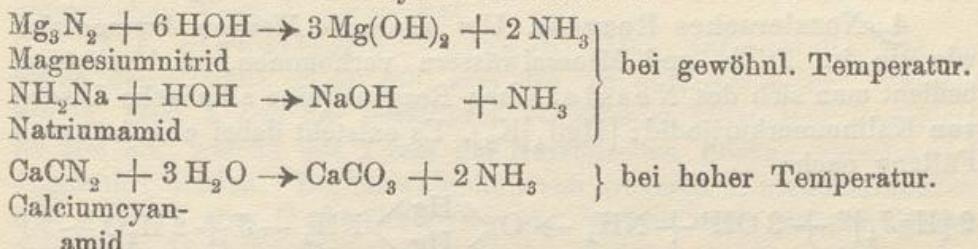
¹⁾ Läßt man NH_3 auf $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ einwirken, so entsteht die Millonsche Base:



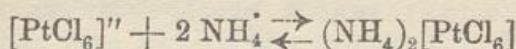
welche durch Behandeln mit Säuren Salze liefert, wie z. B.:



Durch Wasser werden unter Entwicklung von Ammoniak viele Nitride, Metallamide und Cyanamide zersetzt.

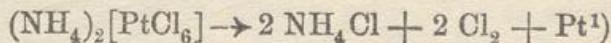


2. Platinchlorwasserstoffsäure gibt eine gelbe, kristallinische Fällung:

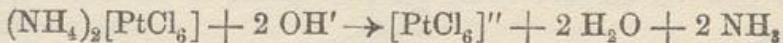


die in konzentrierter Chlorammoniumlösung und Alkohol ganz unlöslich ist. Dieses Salz unterscheidet sich von dem entsprechenden Kaliumsalz

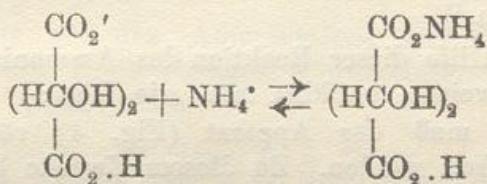
a) durch sein Verhalten beim Glühen; es hinterläßt nur Platin:



β) durch sein Verhalten beim Behandeln mit starken Basen, wobei der Geruch des Ammoniaks auftritt:

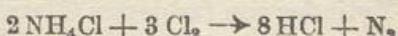


3. Weinsäure oder besser Hydrotartrat erzeugt wie beim Kalium eine weiße, kristallinische Fällung von Ammoniumhydrotartrat. Zusatz von Natriumacetat bis zum Umschlagspunkt von Methylorange und Reiben der Gefäßwände begünstigen die Bildung des Niederschlags:



Das Ammoniumhydrotartrat ist wie das entsprechende Kaliumsalz löslich in Alkalien und Mineralsäuren. 100 ccm Wasser lösen bei 18° 2·606 g des Salzes. Von dem Kaliumsalz unterscheidet es sich durch sein Verhalten beim Glühen: es hinterbleibt

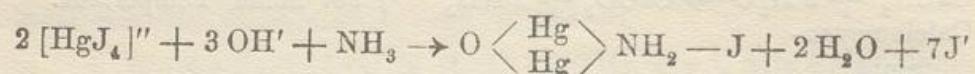
¹⁾ Hierbei wird das NH_4Cl durch das Chlor teilweise nach der Gleichung:



in Chlorwasserstoff und Stickstoff zersetzt.

nur Kohle, der Rückstand braust mit Salzsäure nicht auf; ferner entwickelt es Ammoniak beim Erhitzen mit Natronlauge.

4. Nessler'sches Reagens. Um minimale Mengen Ammoniaks, wie sie in Trink- und Mineralwässern vorkommen, nachzuweisen, bedient man sich des Nessler'schen Reagens (eine alkalische Lösung von Kaliummerkurijodid: $[HgJ_4]K_2$). Es entsteht dabei eine braune Fällung nach:



von enorm färbender Kraft, so daß die geringsten Spuren von

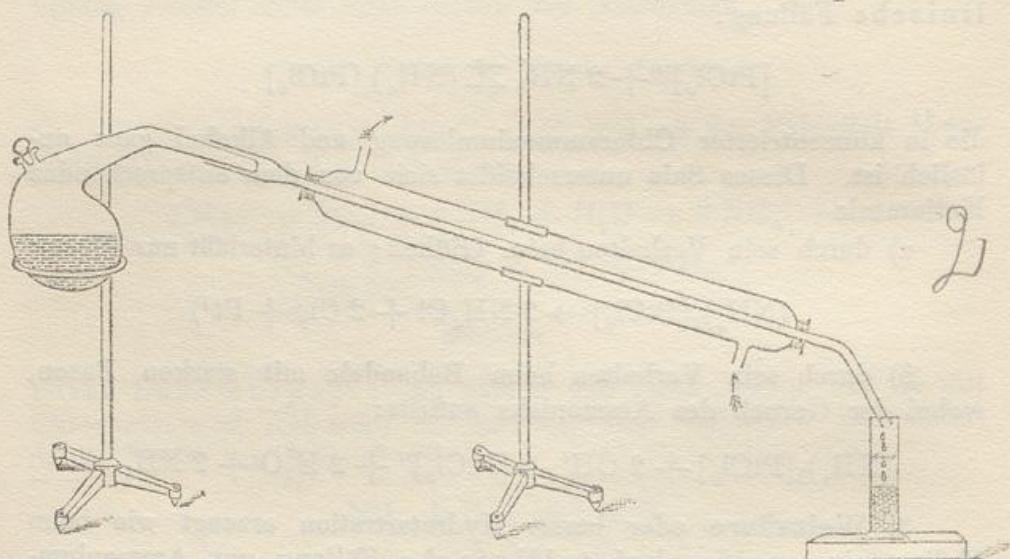


Fig. 4.

Ammoniak durch eine deutliche Gelbfärbung der Flüssigkeit erkannt werden.¹⁾

Um mit Hilfe dieser Reaktion das Ammoniak in einem Trinkwasser nachzuweisen, verfährt man wie folgt:

Zunächst muß der Apparat (Fig. 4) völlig von etwaigem Ammoniak befreit werden. Zu diesem Zwecke bringt man 500 ccm Brunnenwasser in eine Retorte mit aufwärts gebogenem Halse, fügt 1 ccm gesättigter, ausgekochter Sodalösung hinzu und destilliert. (Das Ende des Retortenhalses wird in die Kühlröhre geschoben; man verdichte nicht mit Gummi, da das sich bildende Kondensationswasser vollständig genügt.)

Die Destillation setzt man so lange fort, bis 50 ccm des Destillats, das in kleine 50 ccm-Zylinder von farblosem Glase aufgefangen wird, mit

¹⁾ Ähnliche Reaktionen mit Alkylaminen. Vgl. noch S. 192.

1 ccm der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt, nach $1/4$ Stunde keine Spur einer Gelbfärbung zeigt. Nun ist der Apparat für den eigentlichen Versuch vorbereitet.

Der eigentliche Versuch. Man entleert die Retorte durch den Tubus, gießt 500 ccm des zu untersuchenden Wassers hinein, setzt 1 ccm der gesättigten Sodalösung hinzu und destilliert 50 ccm ab, welche mit 1 ccm der Nesslerschen Lösung versetzt und umgerührt werden. Bei Anwesenheit von größeren Ammoniakmengen tritt sofort eine Gelbfärbung ein, welche nach einigem Stehen orange wird; bei sehr großen Ammoniakmengen entsteht eine braune Fällung. Sind nur Spuren vorhanden, so wird die Flüssigkeit erst nach einigem Stehen schwach gelb.

Die hiezu zu verwendende Nesslersche Lösung¹⁾ wird wie folgt bereitet: Man löst 6 g Mercurichlorid in 50 ccm ammoniakfreiem Wasser²⁾ von 80° C in einer Porzellanschale, fügt 7·4 g Jodkalium, in 50 ccm Wasser gelöst, hinzu, läßt erkalten, gießt die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht dreimal durch Dekantation mit je 20 ccm kalten Wassers, um alles Chlorid möglichst zu entfernen. Nun fügt man 5 g Jodkalium hinzu, wobei auf Zusatz von wenig Wasser das Mercurijodid in Lösung geht. Die so erhaltene Lösung spült man in einen 100 ccm Kolben, fügt 20 g NaOH, in wenig Wasser gelöst, hinzu und verdünnt, nach dem Erkalten der Lösung mit Wasser auf 100 ccm . Hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt, so hebert man sie sorgfältig in eine reine Flasche ab und bewahrt im Dunkeln auf.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Ammonsalze beim Erhitzen im Glührohr (kleines Reagenzglas).

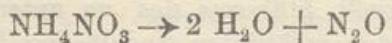
Alle Ammonsalze sind flüchtig, teils mit, teils ohne Zersetzung.

Zersetzung tritt bei den Ammonsalzen mit feuerbeständigen Säuren ein. (Borsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure und Vanadinsäure.)

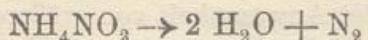
¹⁾ Vgl. L. W. Winkler, C. B. 1899, II, S. 320.

²⁾ Ammoniakfreies Wasser erhält man durch Destillation von gewöhnlichem, destilliertem Wasser oder gutem Brunnenwasser, nach Zusatz von etwas Soda. Das zuerst übergehende Destillat, welches immer Ammoniak enthält, wird so lange beseitigt, bis die Nesslersche Reaktion negativ ausfällt, was eintritt, wenn ungefähr $1/4$ des ursprünglichen Wassers destilliert ist. Was nun übergeht, ist frei von Ammoniak und wird zur Bereitung der Nesslerschen Lösung verwendet. Die Destillation muß aber unterbrochen werden, wenn etwa 5% des anfänglichen Wasserquantums destilliert sind, weil der Rest wiederum Ammoniak enthalten kann. (Zersetzung stickstoffhaltiger, organischer Substanzen, die im Wasser vorkommen können und ihren Stickstoff erst dann als Ammoniak abgeben, wenn die Lauge stärker konzentriert wird.)

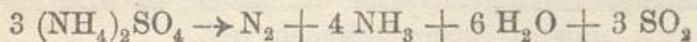
Ohne Zersetzung flüchtig sind allein die Halogenverbindungen; sie geben ein weißes Sublimat. Alle Ammonsalze, welche beim Erhitzen Zersetzung erleiden, spalten Wasser ab; so gibt das Nitrat: Wasser und Stickoxydul:



das Nitrit: Wasser und Stickstoff:

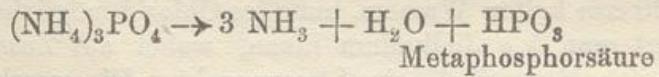


das Sulfat: Wasser, Stickstoff, Ammoniak und Schwefel-dioxyd:



das Oxalat: Wasser, viel Ammoniak, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Dicyan, letzteres erst gegen Ende der Reaktion, am besten durch den Geruch zu erkennen.

In bezug auf Ammonsalze, welche feuerbeständige Säuren enthalten, sei noch das Verhalten des Phosphats und Bichromats erwähnt:

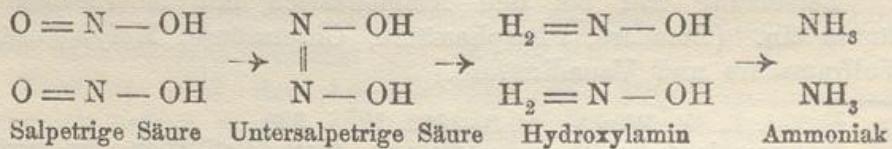


Das Chromoxyd bleibt als voluminöse teeblätterartige Masse zurück. Ammonsalze färben die Flamme nicht sehr charakteristisch; beim Verflüchtigen wird die Flamme grünlich gesäumt.

Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH})$; Mol.-Gew. = 33.034.

F. P. = 33°; S. P. = 58° bei 22 mm Druck.

Bildung. Bei der Reduktion der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) mit naszierendem Wasserstoff entsteht zunächst undersalpetrige Säure, die bei weiterer Einwirkung des Wasserstoffes in Hydroxylamin und schließlich in Ammoniak übergeht:



Im großen wird das Hydroxylamin nach dem Verfahren von Raschig (B. B. 1888, Ref., S. 116) durch Reduktion des Natriumnitrits mittels Natriumbisulfit dargestellt:

