

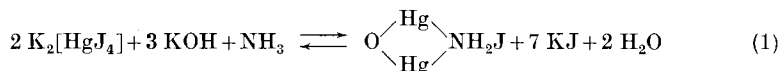
148. Über die kolorimetrische Bestimmung des Ammoniaks mit *Nessler-Reagens*¹⁾

von Ernst Geiger.

(6. X. 42.)

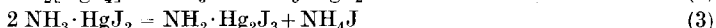
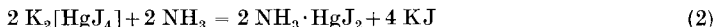
Die in der Überschrift genannte, ausserordentlich empfindliche Nachweisreaktion für Ammoniak wurde bereits 1856 von *J. Nessler*²⁾ aufgefunden und zuerst von *W. A. Miller*³⁾ für kolorimetrische Messungen verwendet. In der Folgezeit wurden dann eine ganze Reihe von Vorschriften veröffentlicht, die alle nur das eine Ziel hatten, eine zuverlässige quantitative Bestimmung des Ammoniaks auf kolorimetrischem Wege zu ermöglichen. Aber trotz dieser vielen Arbeiten konnten die mannigfachen Schwierigkeiten, die *A. Thiel*⁴⁾ mit dem Satz „Das Arbeiten mit *Nessler-Reagens* ist keine reine Freude“ charakterisierte, nicht gemeistert werden.

Beim Umsatz von Kaliumjodomercurat(II) mit Ammoniak in alkalischer Lösung findet nach *J. Nessler* die folgende Reaktion statt:



Die Tatsache, dass bei Zusatz von Kaliumjodid die Farbe verschwindet und das Ammoniak quantitativ abdestilliert werden kann, zeigt, dass eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt. Setzt man der entfärbten Lösung Quecksilber(II)-chlorid zu, tritt eine Rückbildung von Kaliumjodomercurat(II) und der farbigen Verbindung ein. Den gleichen Zweck verfolgte *R. C. Frederick*⁵⁾ indem er direkt dem *Nessler-Reagens* Quecksilber(II)-chlorid zusetzte.

Nahezu 80 Jahre später gaben *M. L. Nichols* und *C. Willits*⁶⁾ der farbigen Verbindung die Formel eines Trijodids, dessen Bildung sie die folgenden Reaktionsgleichungen zu Grunde legten:



Nach dieser Formulierung ist zur Bildung der farbigen Verbindung kein Alkali notwendig.

¹⁾ Lit. *Gmelin's* Handbuch der anorg. Ch., 8. Auflage, Syst. No. 23, S. 25, 38; *A. Rüdigsüle*, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chem. Elemente, Bern, 1923, *P. Haupt*, Bd. 6, S. 424 ff., 500 ff.

²⁾ Über das Verhalten des Jodquecksilbers zu Ammoniak, Freiburg 1856, S. 18.

³⁾ Soc. [2] **3**, 117 (1865); Z. anal. Ch. **4**, 459 (1865).

⁴⁾ Absolutkolorimetrie, Berlin 1939, *Walter de Gruyter & Co.*, S. 92.

⁵⁾ Analyst **50**, 183 (1925); *H. D. Richmond*, Analyst **50**, 67 (1925).

⁶⁾ Am. Soc. **56**, 769 (1934).

Setzt man zu Kaliumjodomercuratlösungen kleine Mengen Ammoniak, so tritt weder Färbung noch Niederschlagsbildung ein. Aus 4,3—31,05-proz. Ammoniaklösung scheidet sich farbloses $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{J}_2$ ¹⁾ ab. *W. Peters*²⁾ zeigte, dass bei der Reaktion von Ammoniak mit Quecksilber(II)-jodid 2 Mol Ammoniak reagieren. Diese Verbindung ist unbeständig. Sie verliert leicht Ammoniak, unter Rückbildung von Quecksilber(II)-jodid. *D. Strömholm*³⁾ fand, dass die entsprechende Chlorverbindung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ in Quecksilber(II)-chloridlösung bei Anwesenheit von geringen Mengen Ammoniak und Ammoniumchlorid in $\text{NH}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_3$ übergeht.

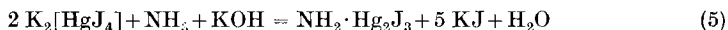
Nichols und *Willits* übertrugen nun ohne nähere experimentelle Begründung rein aus Analogie die beim Quecksilber(II)-chlorid von *Strömholm* gefundenen Reaktionsfolgen auf das Quecksilber(II)-jodid. Als Zwischenstufe nahmen sie das $\text{NH}_3 \cdot \text{HgJ}_2$ an, eine Verbindung, die in der Literatur nicht beschrieben worden ist. Von dem viel reaktionsfähigeren Quecksilber(II)-chlorid⁴⁾ haben *K. A. Hofmann* und *E. Marburg*⁵⁾ die Existenz von $\text{NH}_3 \cdot \text{HgCl}_2$ als fragwürdig hingestellt.

Den Hauptunterschied, nämlich dass sich $\text{NH}_2 \cdot \text{Hg}_2\text{Cl}_3$ ohne Anwesenheit von Alkali bildet, während die *Nessler*-Reaktion nur bei Gegenwart von Alkali eintritt, berücksichtigen sie nicht. Damit z. B. 1 mg Ammoniak in 100 cm³ Lösung nachgewiesen werden kann, muss die Lösung einen p_H Wert von 12,0 aufweisen. Bei dieser Alkalinität ist das nach Gleichung (3) sich bildende Ammoniumjodid nicht beständig, sondern setzt sich nach Gleichung (4) in Ammonhydroxyd um.



Setzt man destilliertem Wasser, welches alkalisches *Nessler*-Reagens enthält, Ammoniumjodid zu, so tritt denn auch eine dem Ammoniakgehalt entsprechende Färbung ein.

Aus Gleichung (2), (3) und (4) folgt als Summengleichung der Reaktionsfolge nach *Nichols* und *Willits*:



Vergleicht man Gleichung (1) mit Gleichung (5), so verbraucht die erstere 3 Mol KOH, bildet 7 Mol KJ und ein Monojodid, während die letztere 1 Mol KOH verbraucht und 5 Mol KJ und ein Trijodid bildet.

Die Alkalitätsänderung beim Umsatz hat gezeigt, dass 3 und nicht 1 Mol KOH verbraucht werden. Die Menge des nach dem Umsatz in der Lösung vorhandenen Jodions bewies, dass 7 und nicht 5 Ionen Jod umgesetzt wurden. Ferner spricht die Zusammensetzung

¹⁾ *H. Saha* und *K. Choudhuri*, *Z. anorg. Ch.* **77**, 45 (1912).

²⁾ *Z. anorg. Ch.* **77**, 142 (1912).

³⁾ *D. Strömholm*, *Z. anorg. Ch.* **57**, 72 (1908).

⁴⁾ *W. Peters*, loc. cit. ⁵⁾ *A.* **305**, 202 (1899).

des Niederschlages für das Vorhandensein eines Monojodides. Je nach dem Alkaligehalt und der Temperatur der Lösung, in welcher der Niederschlag erzeugt wird, ändert sich die Zusammensetzung des farbigen Niederschlages, wie die folgenden Mittelwerte zeigen:

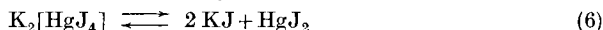
				OHg ₂ NH ₂ J	NH ₂ ·Hg ₂ J ₃
KOH Mol/Liter . . .	4—12	1	0,1	Gl. (1)	Gl. (5)
Hg	72,68%	70,65%	69,63%	71,62%	50,28%
J	22,00	24,65	26,00	22,65	47,71
N	2,54	2,39	2,33	2,50	1,75
Alkalinität ¹⁾	7,31	6,68	6,41	7,13	2,50
Jod im Filtrat ²⁾ . .	13,96	13,73		13,97	9,97
Niederschlagsmenge ³⁾	0,5450	0,5681		0,5562	0,7923
Ausfällung	vollständig	vollständig	unvollständig		
Farbe d. Niederschl. .	rotbraun	braun	graubraun		

In 0,1-n. KOH wird das Quecksilberion nicht mehr quantitativ ausgefällt. Das Filtrat ist farblos. Das beim Umsatz gebildete Kaliumjodid vermag die Bildung der farbigen *Nessler*-Verbindung hintanzuhalten. Wird die Alkalikonzentration auf n. erhöht, so fällt das noch in Lösung vorhandene Quecksilberion restlos als farbige *Nessler*-Verbindung aus. Durch starke Erhöhung der Ammoniakkonzentration gelingt es nicht, das Gleichgewicht (Gl. (1)) von links nach rechts zu verschieben. Es scheint, dass in diesem Fall die Bildung von [Hg(NH₃)₂]J₂ bevorzugt wird.

Die Niederschlagsmengen betragen 97,99% der theoretischen. Auch *Nessler*, loc. cit., erhielt aus 100 T. HgJ₂ nur 60,2 T., d. h. 97,68% der Theorie. Die kleinere Ausbeute führt zu den um ca. 1% höheren Quecksilbergehalten. In n. KOH ist die Ausbeute um 2,1% höher als die Theorie verlangt. Der Quecksilbergehalt geht zurück.

Wird die Ausfällung statt bei 18° bei 75° vorgenommen, so erhält man einen rotbraunen Niederschlag, der denen, welche man in 4- bis 12-n. KOH bei gewöhnlicher Temperatur erhält, in der erzielten Menge und in seiner Zusammensetzung gleicht.

Kaliumjodomercurat(II) steht in Lösung mit seinen Komponenten Kaliumjodid und Quecksilber(II)-jodid im Gleichgewicht.



Je verdünnter die Lösung und je geringer ihr Alkaligehalt, umsomehr verschiebt sich das Gleichgewicht von links nach rechts. Es ist deshalb zu erwarten, dass in diesen verdünnten Quecksilbersalz-

¹⁾ cm³ 0,1-n. H₂SO₄ pro 0,1 g Substanz.

²⁾ cm³ 0,1-n. AgNO₃ pro 1 cm³ Reagens (0,1330 g KJ und 0,1820 g HgJ₂).

³⁾ Pro 5 cm³ Reagens.

lösungen mit der *Nessler*-Verbindung noch Quecksilber(II)-jodid ausfällt.

Im *Soxhlet*-Apparat kann dasselbe mit Benzol und Chloroform nicht extrahiert und im Trockenschrank bei 105° nicht wegsublimiert werden. Die Farbe der Niederschläge verschiebt sich nach Graubraun und nicht nach Rot, der Farbe des Quecksilber(II)-jodids. Daraus muss geschlossen werden, dass das Quecksilber(II)-jodid nicht frei im Niederschlag vorliegt, sondern dass es in der *Nessler*-Verbindung gebunden ist. Die *Nessler*-Verbindung ist das Jodid der *Millon*'schen Base. Quecksilber(II)-jodid bildet mit Jodiden Doppeljodide: mit Kaliumjodid $K_2[HgJ_4]$ und mit dem Jodid der *Millon*'schen Base (R) wahrscheinlich $R_2[HgJ_4]$. Diese letztere Verbindung dissoziiert in wässriger Lösung. Wird sie mit Wasser ausgewaschen, so kann im Waschwasser Quecksilberion und Jodion nachgewiesen werden. Im *Soxhlet*-Apparat kann mit Methylalkohol das Quecksilber(II)-jodid extrahiert werden. Erhitzt man diese Niederschläge mit 4-n. KOH und Ammoniak auf 50—60°, so wird das gebundene Quecksilber(II)-jodid in die *Nessler*-Verbindung verwandelt.

Kocht man die Quecksilber(II)-jodid-freien Niederschläge in Quecksilber(II)-jodid-haltigem Benzol, so lagert sich Quecksilber(II)-jodid an das Jodid der *Millon*'schen Base. Diejenigen Niederschläge, welche am meisten Jod enthielten, ergaben bei der Analyse 27,7% Jod. Vergleicht man diese Werte mit

	I OHg_2NH_2J	II $(OHg_2NH_2J)_2HgJ_2$	III $NH_2 \cdot Hg_2J_3$
Hg .	71,63%	63,69%	50,28%
J . .	22,66	32,24	47,71

so zeigt sich, dass ein Gemisch von I und II vorliegen muss.

Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass der *Nessler*-Färbung die Reaktionsgleichung (1) zu Grunde liegt. Das „Oxydimercuriammoniumjodid“ vermag mit Quecksilber(II)-jodid Doppeljodide zu bilden. Das von *Nichols* und *Willits* angegebene Reaktionsschema konnte in keinem Punkt bestätigt werden.

Neben der endgültigen Abklärung des Reaktionsmechanismus der *Nessler*-Reaktion hatte die vorliegende Arbeit zum Ziel, einen Bereich optimalster und stabilster Reaktionsbedingungen zu finden.

Die Verhinderungen von Trübungen, maximale Sensibilität, kleiner Blindwert und sichere Reproduzierbarkeit der Resultate sind die Erfordernisse, welche an eine gute kolorimetrische Bestimmungsmethode gestellt werden.

Die farbige Verbindung ist bei ihrer Bildung kolloidal gelöst. Je nach den anwesenden Ionen und der vorhandenen Alkalinität kann eine Teilchenvergrößerung eintreten, die bis zu einer vollständigen

Ausflockung führen kann. Lichtabsorption und Ausschlag im Spektralphotometer¹⁾ nehmen zu. Infolgedessen dürfen nur Lösungen, die keinen sichtbaren *Tyndall*-Effekt geben, gemessen werden.

Reihenuntersuchungen haben nun gezeigt, dass nur in einem kleinen Alkalinitätsbereich praktisch optisch leere Lösungen erhalten werden. Die Alkalinität ist etwas von der Ammoniakkonzentration abhängig. Die Bereiche sind:

γ NH ₃ in 100 cm ³	g NaOH/Liter
170	3,8—4,4
17	5,0—5,8

Diese Erkenntnis erfordert eine getrennte Zugabe von Alkali und Kaliumjodomercurat(II) zur Prüflösung. Bis dahin wurden ausschliesslich stark alkalische Kaliumjodomercurat(II)-Lösungen als *Nessler*-Reagens verwendet. Setzt man Kaliumjodomercurat(II)-Lösungen Alkali zu, so fallen mit der Zeit basische Quecksilberverbindungen aus. Das in Freiheit gesetzte Kaliumjodid setzt die Empfindlichkeit der Lösung herab. Aus den vielen Vorschriften zur Herstellung des *Nessler*-Reagens muss geschlossen werden, dass man durch Variation des Alkali- und des Quecksilbergehalts anstrebe, in der Prüflösung optimale Quecksilber- und Alkali-Konzentrationen zu erreichen.

In den in der Fussnote²⁾ angegebenen *Nessler*-Reagenzien schwankt der Quecksilbergehalt von 0,0587—0,253, der OH-Ionengehalt von 2,08—5,0 Mol pro Liter und das Verhältnis von Hg⁺⁺:OH['] von 1:11,8—1:60,8.

In der Prüflösung selbst ist die Alkalinität fernerhin von der Menge des zugesetzten Reagens abhängig. Für die Stabilität der Lösung spielt nicht nur die Alkalinität eine grosse Rolle, sondern auch die Gegenwart fremder Anionen. Ja selbst Jodionen können Trübungen hervorrufen.

	Hg Mol/Liter	OH Mol/Liter	Hg ⁺⁺ :OH [']
¹⁾ Bezeichnung nach <i>G. Kortüm</i> und <i>M. Seiler</i> , Z. angew. Ch. 52 , 687 (1941).			
²⁾ <i>J. Nessler</i> , loc. cit.	0,22	5,00	1:22,8
<i>F. C. Koch</i> und <i>T. L. Meekin</i> , Am. Soc. 46 , 2066 (1924)	0,127	2,08	1:16,4
<i>O. v. Friedrich</i> , Arch. Pharm. 259 , 162 (1921)	0,0767	3,00	1:39,1
<i>Treadwell</i> und <i>Hall</i> , „Analytical Chemistry“, 6th ed., <i>Wiley</i> (1927)	0,253	3,00	1:11,9
<i>Ringer</i> und <i>Klingen</i> , Ind. Engin. Ch., Anal. Ed. 5 , 294 (1933)	0,0587	3,57	1:60,8
<i>M. L. Nichols</i> und <i>C. O. Willits</i> , Am. Soc. 56 , 769 (1934)	0,119	3,00	1:25,2

Um nun die bei der Reaktion sich bildende Kaliumjodidmenge zu vernichten, wurden Kaliumjodomercurat(II)-Lösungen verwendet, die überschüssiges Quecksilber(II)-jodid enthielten. Dieses setzt sich dann mit dem bei der Reaktion sich bildenden Kaliumjodid wieder zu Kaliumjodomercurat um. Die Verschiebung des Gleichgewichtes (Gl. (1)) von rechts nach links wird verringert und bei grossen Quecksilbersalzüberschüssen aufgehoben. Das von mir verwendete *Nessler-Reagens*¹⁾ bzw. die verwendete Kaliumjodomercurat(II)-Lösung enthielt auf 1,795 Mol KJ 1 Mol HgJ₂. Es erwies sich nicht als zweckmässig, die im Überschuss gelöste Menge Quecksilber(II)-jodid noch weiter zu erhöhen. Damit Lösung eintritt, muss die Konzentration der Lösung gesteigert werden, wodurch das Abmessen der kleinen Reagenszusätze ungenau wird. Beim Umsatz von 1 Mol Ammoniak treten 2 Mol HgJ₂ in Reaktion und 7 Mol KJ werden gebildet. 0,41 Mol KJ werden von dem im Reagens gelösten Quecksilber(II)-jodid zu Kaliumjodomercurat (II) umgesetzt. Um 7 Mol KJ umsetzen zu können, muss mit einem 17,1-fachen Quecksilbersalzüberschuss gearbeitet werden, der beim Kolorimetrieren von Ammoniakmengen bis zu 20γ in 100 cm³ Lösung vorhanden ist.

Die Kaliumjodomercurat(II)-Lösung ist gelblich-grün gefärbt. Der Quecksilbersalzüberschuss wird so bemessen, dass bei möglichst kleinem Blindwert eine genügende Empfindlichkeit erreicht wird.

γ NH ₃ in 100 cm ³	Kaliumjodomercurat(II)- ¹⁾ Lösung	Hg ⁺⁺ -Überschuss nach Gleichung (1)	Blindwert in % des Gesamtaus- schlages
170	0,1 cm ³	4	1,2
17	0,05 cm ³	20×	8,3
5,1	0,25 cm ³	333×	27,5

Die Mengen *Nessler-Reagens*, welche üblicherweise pro 100 cm³ Lösung zugegeben werden, schwanken zwischen 0,5 und 2,0 cm³. Bei einer Alkalinität des Reagens von 3-n. NaOH wird in der Prüflösung eine Alkalinität von 0,015—0,06-n. NaOH erreicht. Die erstere Konzentration liegt sehr nahe derjenigen Alkalinität, welche gerade noch eine Färbung zu erzeugen vermag. Wird z. B. zum Verdünnen kohlen säurehaltiges destilliertes Wasser verwendet, so kann die OH⁻-Ionenkonzentration so weit zurückgehen, dass zufolge zu geringer Alkalinität die Reaktion ausbleibt. Durch die Einstellung der Alkalinität je nach dem Ammoniakgehalt auf 0,105—0,135-n. NaOH wird nicht nur diese Möglichkeit ausgeschlossen, sondern die Reaktionsfähigkeit bzw. die Empfindlichkeit des Reagens sehr weitgehend erhöht. Gleichzeitig geht der Blindwert, wie folgende Reihe zeigt, zurück.

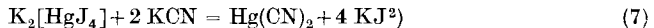
¹⁾ 1 cm³ enthält 0,2388 g KJ und 0,3640 g HgJ₂.

0,05 cm ³ Reagens in 100 cm ³	Ausschlag · Mikroampère- meter Feineinstellung
dest. H ₂ O	6,2
NaOH 4 g/Liter	3,8
NaOH 8 g/Liter	2,7

Wird keine hohe Reaktionsfähigkeit angestrebt, so kann der Quecksilbersalzüberschuss herabgesetzt und dadurch der Blindwert verringert werden.

Zur Messung liegen selten salzfreie, d. h. reine Ammoniaklösungen vor. Meistens handelt es sich um Stickstoffbestimmungen nach *C. Kjeldahl* oder um Lösungen, die selbst wieder im Apparat von *Parnas-Wagner*¹⁾ destilliert werden können.

Zur Absorption des Ammoniaks wird Schwefelsäure vorgeschaltet. Bei der Alkalisierung der Prüflösung bildet sich Natriumsulfat, so dass letzten Endes die Bestimmung auf eine Bestimmung von Ammoniak in Gegenwart von Natriumsulfat hinausläuft. Fremdsalze äussern sich in erster Linie in einer Auflockung der farbigen *Nessler*-Verbindung. Setzt man einer Lösung, welche in 100 cm³ 0,54 g NaOH, 0,05 cm³ Kaliumjodomercurat (II) und 17×10^{-6} Mol Ammoniak enthält, 1×10^{-6} Mol Kaliumrhodanid, Kaliumcyanat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumcyanid oder Natriumsulfid zu, so entstehen bei Kaliumbromid und Kaliumjodid schwache und bei den übrigen Verbindungen stärkere Trübungen, die eine Gehaltsbestimmung auf kolorimetrischem Wege nicht mehr zulassen. Ausser der Erzeugung einer Trübung verschiebt Kaliumjodid das Gleichgewicht (Gl. (1)) von rechts nach links, die Färbung stellt sich langsamer ein und erreicht nicht mehr die maximale Intensität. Werden $1,3 \times 10^{-4}$ Mol zugesetzt, so tritt innerhalb einer Stunde noch keine Färbung ein. Kaliumcyanid reagiert mit Kaliumjodomercurat (II) unter Bildung von Quecksilber(II)-cyanid und Kaliumjodid.



Das Quecksilber(II)-cyanid vermag zufolge seiner sehr geringen Dissoziation die farbige *Nessler*-Verbindung nicht zu bilden. Das Kaliumjodid verzögert ihre Bildung und in grossen Mengen verhindert es sie. Ein Zusatz von 1×10^{-3} Mol Natriumsulfat führt zu keiner Trübung. Das Destillationsverfahren mit Auffangen des Ammoniaks in verdünnter Schwefelsäure kann deshalb angewandt werden.

Wird nun im angegebenen Alkalinitätsbereich gearbeitet und das Ammoniak von den störenden Salzen abdestilliert, so sind Zusätze von

¹⁾ *J. K. Parnas*, Z. anal. Ch. **114**, 261 (1938).

²⁾ *Ph. Harth*, Z. anorg. Ch. **14**, 341 (1897).

Schutzkolloiden wie Gummi arabicum¹⁾, Ghattigummi²⁾ und Gelatine³⁾ überflüssig. Durch ihre Eigenfärbung erhöhen sie den Blindwert der Lösung und beeinträchtigen dadurch die Genauigkeit der Methode.

In einem Konzentrationsbereich von 0—2 γ Ammoniak in 100 cm³ Lösung hat nach *H. E. Wirth* und *R. J. Robinson*⁴⁾ das *Beer'sche* Gesetz keine Gültigkeit, was bestätigt werden konnte. Bei der Verwendung von monochromatischem Licht⁵⁾ oder einem *Gibson-Filter*⁶⁾ ist die Lichtabsorption proportional der Konzentration. Die Lichtstärke geht beim *Gibson-Filter* auf ca. 1/10 zurück. Infolgedessen wurde vorgezogen, mit einem *Schott'schen* Glasfilter (B. G. 7) unter Verwendung einer Eichkurve zu arbeiten.

In diesem Falle nimmt die Absorption von 10 γ Ammoniak in 100 cm³ Lösung mit zunehmender Ammoniakkonzentration ab.

Grundkonzentration γ NH ₃ in 100 cm ³ 0,1 cm ³ Reagens 5 g NaOH/Liter	Ausschlag für 10 γ NH ₃ in 100 cm ³ Mikroampèremeter, Feineinstellung <i>Schott'scher</i> Glasfilter B. G. 7
10	31,0
100	20,0
200	13,5

Bei Ammoniakmengen von 0—3 γ wird der Prüflösung 3,0 γ Ammoniak zugesetzt. Von dem Resultat wird diese Menge wieder abgezählt. Auf diese Weise kann die Messung in einem Bereich, wo das *Beer'sche* Gesetz gilt, durchgeführt werden.

Experimenteller Teil.

Reagens.

23,88 g Kaliumjodid werden in einem 100 cm³ Messkolben in möglichst wenig destilliertem Wasser aufgelöst. Dann gibt man 36,40 g Quecksilber(II)-jodid hinzu und nachdem Lösung eingetreten ist, füllt man bis zur Marke auf. 1 cm³ des Reagens setzt nach Gleichung (1) 6,80 mg NH₃ um.

Die zu prüfende Lösung wird in einen 100 cm³ Messkolben eingefüllt. Man gibt 4,2 oder 5,4 cm³ Natriumhydroxydlösung, 100g/Liter, hinzu, füllt auf 99 cm³ auf, gibt das Reagens mit einer

¹⁾ *H. M. Chiles*, Am. Soc. **50**, 217 (1928).

²⁾ *L. S. Walters*, Australian J. exptl. Biol. Med. Sci. **7**, 114 (1930).

³⁾ *M. L. Nichols* und *C. O. Willits*, Am. Soc. **56**, 773 (1934).

⁴⁾ Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. **5**, 293 (1933).

⁵⁾ *G. Kortüm*, Z. angew. Ch. **54**, 442 (1941).

⁶⁾ *K. S. Gibson*, J. Optical Soc. Am. **25**, 131 (1935).

in 1/1000 cm³ eingeteilten Kapillarstabpipette von 0,200 cm³ zu und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf.

γ NH ₃	cm ³ Reagens	cm ³ NaOH 100 g/Liter pro 100 cm ³	T
170	0,100	4,2	18°
17	0,050	5,4	18°
5,1	0,250	5,4	1°

Natronlauge, destilliertes Wasser, Prüflösung und Reagens befinden sich in einem Thermostaten; für Ammoniakmengen von 17—170 γ bei 18° und für solche von 5,1 γ bei 1°. Man lässt die Farbe sich während 30 Minuten entwickeln. Nachher giesst man die Lösung in die Messkuvette und misst in der nächsten Minute.

Alle für die Bestimmung notwendigen Gefässe müssen peinlichst genau gereinigt werden. Zum Verdünnen wird 2mal mit Schwefelsäure destilliertes Wasser verwendet.

Messapparate.

Zur Messung der Färbung wird ein lichtelektrisches Universal-kolorimeter (Spektralphotometer) von *B. Lange*¹⁾ verwendet. Bei Ammoniakmengen von mehr als 5 γ arbeitet man mit einer 100 cm³ Kuvette. Die durchstrahlte Flüssigkeitsmenge beträgt 28,5%. Unter 5 γ Ammoniak verwendet man Mikrokuvetten, bei denen nahezu die gesamte Flüssigkeitsmenge durchstrahlt wird.

Ammoniakmenge	Kuvette	Anzeigeeinstrument	Ausschlag
170 γ	100 cm ³	Mikroampèremeter Grobeinstellung	= % Absorption
17 γ	100 cm ³	Mikroampèremeter ²⁾ Feineinstellung	$\times \frac{1}{10}$ = % Absorption
5,1 γ	100 cm ³	Multiflexgalvanometer ³⁾	$\times \frac{1}{50}$ = % Absorption
1—5 γ	10 cm ³	Multiflexgalvanometer	$\times \frac{1}{50}$ = % Absorption

Wird dieselbe Lösung an verschiedenen Tagen gemessen, so wird die folgende Streuung erreicht:

170 γ in 100 cm³ Ausschlag Korr. 35,3, 35,0, 35,3, 35,4, 35,5, 35,1. $E_m = 35,25 \pm 0,036$
 17 γ in 100 cm³ Ausschlag Korr. 46,2, 46,8, 46,0, 46,6, 46,4, 46,3. $E_m = 46,38 \pm 0,12$

¹⁾ Chem. Fabr. 5, 457 (1932); 7, 45 (1934); 8, 31 (1935); Kolorimetrische Analyse, Verlag *Chemie*, Berlin (1941), S. 30.

²⁾ Empfindlichkeit 2×10^{-7} Amp. pro Skalenteil.

³⁾ Nach *B. Lange*, Modell MG 2, Widerstand 1000 Ω , Empfindlichkeit 4×10^{-9} Amp. pro Skalenteil.

Die Gehaltsbestimmung kann aus der Absorption bzw. aus dem Ausschlag auf die beiden folgenden Arten erfolgen.

a) Bestimmung des korrigierten Ausschlages durch Abzählen des Blindwertes und Ablesen des Gehaltes aus einer Eichkurve.

b) Vergleich der Prüflösung mit einer Lösung bekannten Gehaltes (B). Direkte Messung der Differenz der Absorption beider Lösungen mit einem Mikroampèremeter und der Feineinstellung.

$$\text{NH}_3 \text{ in } \gamma = \text{Gehalt von B} - \frac{\text{Ausschlag A} - \text{B}}{\text{Ausschlag pro } 1 \gamma \text{ NH}_3}$$

I. Der Einfluss der Alkalinität auf die Trübung der Lösung.

a) 17 γ NH_3 in 100 cm^3 , 0,050 cm^3 Reagens, T. 18° C.
Anzeiginstrument: Mikroampèremeter (Feineinstellung)
Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B. G. 7.

NaOH g/Liter	Ausschlag (korr.)	NaOH g/Liter	Ausschlag (korr.)
3,0	52,7 T	5,8	46,4
3,4	51,3 t	6,2	46,6
3,8	48,4 t	6,6	47,7 t
4,2	47,5 t	7,0	48,3 t
4,6	46,3	7,4	51,6 t
5,0	46,1	7,8	53,2 t
5,4	46,2	8,0	54,9 t

Bereich, in welchem keine Trübung eintrat . . . 4,6–6,2 g NaOH/Liter
Mitte des Bereiches 5,4 g NaOH/Liter
Ausschlag im Mittel 46,3

T = starke Trübung
t = schwache Trübung.

b) 170 γ NH_3 in 100 cm^3 , 0,100 cm^3 Reagens, T. 18° C.
Anzeiginstrument: Mikroampèremeter
Grobeinstellung
Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B.G. 7

NaOH g/Liter	Ausschlag (korr.) = % Absorption	NaOH g/Liter	Ausschlag (korr.) = % Absorption
2,2	38,9 t	4,6	37,4
2,6	38,8 t	5,0	37,5
3,0	38,3 t	5,4	38,5,t
3,4	37,3	5,8	38,9 t
3,8	37,2	6,2	39,5
4,2	37,2		

Bereich, in welchem keine Trübung eintrat 3,4–5,0 g NaOH/Liter
Mitte des Bereiches 4,2 g NaOH/Liter
Ausschlag im Mittel 37,3

II. Ausschlag in Funktion des Quecksilbersalz-
überschusses.

Quecksilbersalz- überschuss ¹⁾	Blindwert	Ausschlag korr.
a) 17 γ NH ₃ in 100 cm ³ , NaOH 4,2 g/Liter, T. 18° C. Anzeigeeinstrument: Mikroampèremeter Feineinstellung Hellblaues <i>Schott'sches</i> Farbglasfilter B.G. 7		
5 ×	—	1,3
10 ×	1,7	18,3
20 ×	4,2	46,3
30 ×	6,6	48,6
40 ×	8,4	49,5
50 ×	9,8	49,5
60 ×	12,0	49,1
b) 170 γ NH ₃ in 100 cm ³ , NaOH 4,2 g/Liter, T. 18° C. Anzeigeeinstrument: Mikroampèremeter Grobeinstellung Hellblaues <i>Schott'sches</i> Farbglasfilter B. G. 7		
1 ×	0,13	30,0
2 ×	0,20	36,6
4 ×	0,45	37,2
6 ×	0,70	37,0
8 ×	0,90	37,2

III. Der Einfluss der Temperatur auf die Bildungsgeschwindigkeit der farbigen *Nessler*-Verbindung.

17 γ NH₃ in 100 cm³, 0,050 cm³ Reagens, NaOH 5,4 g/Liter.

Anzeigeeinstrument: Mikroampèremeter

Feineinstellung

Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B. G. 7

Min.	Ausschlag korr.		Min.	Ausschlag korr.	
	12°	28°		12°	28°
1	32	7,0	15	43,9	27,1
2	39	7,5	30	46,2	35,8
5	42,8	11,3	60	47,1	38,8

Bei höheren Temperaturen entwickelt sich die Färbung langsamer und erreicht nicht mehr die maximale Intensität.

¹⁾ Berechnet nach Gleichung (1).

IV. Der Ausschlag in Funktion der vorhandenen Ammoniakmenge.

a) 0,85—10,20 γ NH_3 , 0,250 cm^3 Reagens, NaOH 5,4 g/Liter.

Anzeiginstrument: Multiflexgalvanometer

Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B.G. 7

Entwicklung der Farbe bei 1°. Messung bei 18° C.

γ NH_3	Ausschlag korr.	Ausschlag pro 1,7 γ NH_3
0,85	7	
1,70	29	
3,40	59	
5,10	79	20
6,80	99	20
8,50	118	19
10,20	136	18

b) 15,0—25,0 γ NH_3 in 100 cm^3 , 0,050 cm^3 Reagens, NaOH 5,4 g/Liter, T. 18°.

Anzeiginstrument: Mikroampèremeter

Feineinstellung

Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B.G. 7

γ NH_3	Ausschlag korr.	Ausschlag pro 2,0 γ NH_3
15,0	40,4	5,8
17,0	46,2	5,6
19,0	51,8	5,4
21,0	57,2	5,4
23,0	62,4	5,2
25,0	67,6	5,2

c) 130—230 γ NH_3 in 100 cm^3 , 0,100 cm^3 Reagens, NaOH 4,2 g/Liter, T. 18°.

Anzeiginstrument: Mikroampèremeter

Grobeinstellung

Hellblaues *Schott'sches* Farbglasfilter B.G. 7

γ NH_3	Ausschlag korr.	Ausschlag pro 20 γ NH_3
130	30,6	3,5
150	34,1	3,3
170	37,4	2,8
190	40,2	2,5
210	42,7	2,5
230	45,2	2,5

Ist die zu bestimmende Ammoniakmenge kleiner als 3 γ , so setzt man der zu prüfenden Lösung 3 γ Ammoniak zu und zählt diese Menge vom Resultat wieder ab.

V. Kaliumhydroxyd-Verbrauch bei der Bildung der farbigen *Nessler*-Verbindung.

In einen 100 cm³ Messkolben werden 20 cm³ Ammoniaklösung mit 1,7 mg NH₃, 5 cm³ 0,6-n. KOH (10-facher Überschuss), 2,5 cm³ Kaliumjodomercurat(II) (5-facher Überschuss) und 50 cm³ einer auf einen p_H-Wert von 5,5 eingestellten, 30-proz. Natriumsulfatlösung eingefüllt. Mit destilliertem Wasser füllt man bis zur Marke auf. Den Niederschlag lässt man über Nacht absitzen. 20 cm³ der überstehenden Lösung werden abpipetiert und mit 0,1-n. Schwefelsäure (b) titriert. Dann werden 6,2 cm³ 0,1-n. KOH und 1 g Kaliumjodid zugesetzt und auf 100 cm³ aufgefüllt. Nach 5 Minuten Schütteln war der Niederschlag aufgelöst. 20 cm³ Lösung werden titriert (c). Eine Blindbestimmung ohne Quecksilberjodid ergab den Wert (a). Als Indikator wurde Methylrot verwendet. Der Titrationsendpunkt wird im Universalkolorimeter von *Lange* durch Vergleich mit einer Pufferlösung von p_H-Wert 5,5 bestimmt.

	cm ³ 0,1-n. H ₂ SO ₄ im Mittel					
a) Blindwert ohne HgJ ₂	6,22	6,20	6,21	6,19	6,20	6,204
b) Nach der Entwicklung der <i>Nessler</i> -Verbindung	5,40	5,43	5,40	5,40	5,41	5,408
c) Nach KJ-Zusatz	6,21	6,19	6,19	6,19	6,20	6,196

Nach Gleichung (1) verschwinden 1 Mol NH₃ = 0,20 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ und 3 Mol KOH = 0,60 cm³ 0,1-n. H₂SO₄.

Verbrauch: Ber. = 0,80 cm³ 0,1-n. H₂SO₄
Gef. = 0,796 cm³ 0,1-n. H₂SO₄

VI. Nachweis der Reversibilität von Gleichung (1).

10 cm³ 0,01-n. NH₃ wurden mit 1 cm³ Kaliumjodomercurat(II)-Lösung, 2,5 cm³ n. KOH und 5 cm³ 5-proz. Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt und im Apparat von *Parnas-Wagner* destilliert.

cm³ 0,01-n. NH₃ im Destillat 0,01, 0,07, 0,00, 0,06, 0,01

Im Mittel sind 0,03 cm³ 0,01-n. = 0,3% Ammoniak überdestilliert

10 cm³ 0,01-n. NH₃ werden mit 1 cm³ Kaliumjodomercurat(II)-Lösung und 2,5 cm³ n. KOH umgesetzt. Nachher gibt man Kaliumjodid zu, bis der Niederschlag sich aufgelöst hat und destilliert im Apparat von *Parnas-Wagner*.

cm³ 0,01-n. NH₃ im Destillat 10,00, 9,98, 9,96, 9,98, 9,97

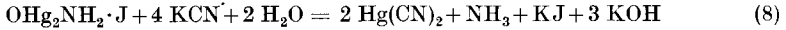
Im Mittel sind 9,98 cm³ 0,01-n. NH₃ = 99,8% überdestilliert

VII. Bestimmung von Quecksilber und Jod in der Kaliumjodomercurat(II)-Lösung.

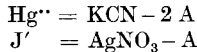
*Ph. Harth*¹⁾ zeigte, dass durch Kaliumcyanid Kaliumjodomercurat(II) quantitativ in Quecksilber(II)-cyanid umgesetzt wird.

¹⁾ Z. anorg. Ch. 14, 341 (1897).

*E. Schürmann*¹⁾ fand, dass die *Nessler*-Färbung durch Kaliumcyanid zum Verschwinden gebracht werden kann. Die Reaktion, die sich dabei abspielt, ist die folgende:



Quecksilber(II)-cyanid reagiert weder in alkalischer noch in saurer Lösung mit Silbernitrat. Das im Überschuss zugesetzte Kaliumcyanid kann infolgedessen nach *Liebig*²⁾ zur Hälfte mit Silbernitrat zurücktitriert werden (A). Gibt man dann einen Überschuss von Silbernitrat hinzu und säuert an, so fallen Silbercyanid und Silberjodid aus. Im Filtrat wird das überschüssige Silbernitrat mit Kaliumrhodanid nach *Volhard*³⁾ zurücktitriert.



Zur Herstellung der farbigen *Nessler*-Verbindung wurde eine Kaliumjodomercurat(II)-Lösung verwendet, welche Kaliumjodid und Quecksilber(II)-jodid in äquivalenten Mengen enthielt. Sie enthielt pro cm³ 0,1330 g KJ und 0,1820 g HgJ₂.

Die Titration von 2 cm³ ergab:

Hg''	Ber. 16,02	Gef. 15,95	15,90	0,1-n. KCN
J'	Ber. 32,04	Gef. 31,90	31,95	0,1-n. AgNO ₃

VIII. Analyse der farbigen *Nessler*-Verbindung, Methoden.

Quecksilber: 0,1—0,2 g Substanz werden in 50 cm³ 0,1-n. KCN gelöst. Aus der Lösung fällt man das Quecksilberion durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Quecksilber(II)-sulfid aus. Man filtriert durch einen *Gooch*-Tiegel, wäscht mit einer heissen 10-proz. Natriumsulfitlösung, wäscht das Natriumsulfit mit destilliertem Wasser aus und trocknet bei 100°.

Jod: 0,1 g Substanz werden in einem Glühröhrchen mit 1 g eines Gemisches von Zuckerkohle und Soda überschichtet, eingeschmolzen und während 6 Stunden auf 650° erhitzt. Das Glühröhrchen wird geöffnet und das Quecksilber durch Erhitzen auf 650° abdestilliert. Den Inhalt gibt man in Wasser, säuert an und bestimmt das Jodion durch Titration nach *Volhard*.

Alkalinität: Ca. 0,1 g Substanz werden mit 2 g Kaliumjodid und 8 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ versetzt und unter Verwendung von Methylrot als Indikator mit 0,1-n. NaOH titriert.

Stickstoff: Die titrierte Lösung von der Alkalitätsbestimmung wird im Destillierapparat nach *Parnas-Wagner* unter Zugabe von 5 cm³ 30-proz. Natronlauge destilliert und das Ammoniak in 0,01-n. H₂SO₄ aufgefangen.

IX. Herstellung und Analyse der farbigen *Nessler*-Verbindung.

a) Ausfällung in 4-n. KOH bei 18°.

In einen 200 cm³ Messkolben gibt man 190 cm³ 4,2-n. KOH, 2 cm³ konz. Ammoniak und 5 cm³ Kaliumjodomercurat-Lösung. Sofort fällt ein grobflockiger, rotbrauner Niederschlag aus. Man füllt bis

¹⁾ J. pr. [2] 4, 374 (1871).

²⁾ F. P. Treadwell, Kurz. Lehrbuch d. anal. Ch., 11. Aufl., Bd. 2, S. 617.

³⁾ F. P. Treadwell, Kurz. Lehrbuch d. anal. Ch., 11. Aufl., Bd. 2, S. 620.

zur Marke mit destilliertem Wasser auf, filtriert nach 2 Stunden, wäscht mit destilliertem Wasser und trocknet im Vakuum. Rotbraunes Pulver, welches sich bei 210° zersetzt. Als Zersetzungsprodukte konnten Ammoniak und Quecksilber(II)-jodid nachgewiesen werden.

Ausbeute: 0,5441, 0,5447, 0,5462 g

J' in 40 cm³ Filtrat: Ber. Gl. (1) 13,97 Gef. 13,96 cm³ 0,1-n. J

Quecksilber: 0,1515 g Subst. gaben 0,1278 g HgS = 72,73% Hg⁻

0,1518 g Subst. gaben 0,1279 g HgS = 72,64% Hg⁻

Jod: 0,1245 g Subst. verbrauchten 10,73 cm³ 0,02-n. AgNO₃ = 21,88% J⁻

0,1024 g Subst. verbrauchten 8,92 cm³ 0,02-n. AgNO₃ = 22,11% J⁻

Stickstoff: 0,1490 g Subst. verbrauchten 2,71 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 2,55% N

0,1767 g Subst. verbrauchten 3,21 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 2,54% N

Alkalinität: 0,1490 g Subst. verbrauchten 10,85 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 7,28

0,1767 g Subst. verbrauchten 12,98 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 7,35

Niederschläge in derselben Ausbeute und Zusammensetzung wurden in 2- bis 12-n. KOH erhalten. Wird die Ausfällung in 12-n. KOH bei 60° vorgenommen, so ändert sich die Zusammensetzung des Niederschlages nicht. Eine Zersetzung in warmer Kalilauge findet nicht statt, wie *Rammelsberg*¹⁾ schon früher festgestellt hat.

b) Ausfällung in 1-n. KOH bei 18°.

In einen 200 cm³ Messkolben gibt man 190 cm³ 1,05-n. KOH, 2 cm³ konz. Ammoniak und 5 cm³ Kaliumjodomercurat(II)-Lösung. Sofort fällt ein hellbrauner Niederschlag aus, der rasch nachdunkelt und dunkelbraun wird. Man füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf, filtriert nach 2 Stunden, wäscht mit destilliertem Wasser und trocknet im Vakuum. Braunes Pulver, das sich bei 210° zersetzt. Als Zersetzungsprodukte traten wieder Ammoniak und Quecksilber(II)-jodid auf.

Ausbeute: 0,5674, 0,5688 g

J' in 40 cm³ Filtrat: Ber. Gl. (1) 13,97 Gef. 13,73 cm³ 0,1-n. J

Quecksilber: 0,1327; 0,1680 g Subst. ergaben 0,1087; 0,1377 g HgS = 70,63, 70,67% Hg

Jod: 0,1345; 0,1275 g Subst. verbrauchten 13,00; 12,45 cm³ 0,02-n. AgNO₃
= 24,53; 24,78% J

Stickstoff: 0,1498 g Subst. verbrauchten 2,56 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 2,39% N

Alkalinität: 0,1498 g Subst. verbrauchten 10,02 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 6,68

Im *Sowhlet*-Apparat kann mit Benzol und Chloroform kein Quecksilber(II)-jodid extrahiert werden, hingegen mit Methylalkohol. Auch beim längeren Erhitzen auf 100° verliert der Niederschlag kein Quecksilber(II)-jodid. Dies deutet darauf hin, dass das Quecksilber(II)-jodid an die farbige *Nessler*-Verbindung gebunden ist.

Wird nun dieser Niederschlag mit ammoniakalischer 4-n. KOH auf 60° erhitzt, so wird das gebundene Quecksilber(II)-jodid in die farbige *Nessler*-Verbindung umgewandelt. Nach 3 Stunden gingen

¹⁾ Ann. Physik (*Poggendorf*) **48**, 170 (1839).

von 0,440 g Substanz 0,03 g Jodion in Lösung. Der Stickstoffgehalt stieg auf 2,49%, die Alkalinität auf 7,00. Wird die Ausfällung anstatt bei 18° bei 80° vorgenommen, so wird ein rötlicher Niederschlag erhalten.

Die Ausbeute sinkt auf 0,5485 g. Das an die *Nessler*-Verbindung gebundene Quecksilber(II)-jodid geht zurück.

c) Ausfällung in 0,1-n. KOH bei 18°.

In einen 200 cm³ Messkolben gibt man 190 cm³ 0,105-n. KOH, 2 cm³ konz. Ammoniak und 5 cm³ Kaliumjodomercurat(II)-Lösung. Die Lösung färbt sich rötlichbraun. Man füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Nach einiger Zeit fällt ein voluminöser graubrauner Niederschlag aus. Nach 24 Stunden wird er abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Graubraunes Pulver.

Niederschlag: 0,5466, 0,5488 g

Hg⁺⁺ im Filtrat: 0,0219 g

Quecksilber: 0,1790; 0,0975 g Subst. gaben 0,1448; 0,0786 g HgS = 69,75; 69,51% Hg

Jod: 0,1020; 0,1324 g Subst. verbrauchten 10,49; 13,50 cm³ 0,02-n. AgNO₃
= 26,10; 25,88% J

Stickstoff: 0,1923 g Subst. verbrauchten 3,20 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 2,33% N

Alkalinität: 0,1923 g Subst. verbrauchten 12,32 cm³ 0,1-n. H₂SO₄ = 6,41

Die Ausfällung ist nicht mehr quantitativ. Das Filtrat ist farblos. Wird die Alkalikonzentration im Filtrat auf 1-n. KOH erhöht, so färbt sich die Lösung braun und das in der Lösung vorhandene Quecksilberion fällt als farbige *Nessler*-Verbindung aus (0,0320 g). Sättigt man die 0,1-n. KOH mit Natriumsulfat, so tritt die Fällung rascher ein. Sie ist aber auch in diesem Falle nicht quantitativ. In 0,02-n. KOH fällt bei 11° ein zitronengelber Niederschlag aus, der in kurzer Zeit über Gelbbraun in Graubraun übergeht. Die Ausfällung ist unvollständig. Ausbeute 0,3739 g.

Beim Auswaschen der Quecksilber(II)-jodidhaltigen Niederschläge geht Quecksilber(II)-jodid in Lösung. Es scheint, dass die Verbindung in wässriger Lösung dissoziiert. Quecksilber(II)-jodid löst sich dann im Waschwasser und gibt nun die Reaktionen von mit Quecksilber(II)-jodid-gesättigtem Wasser.

Diejenigen Niederschläge, welche am wenigsten Quecksilber und am meisten Jod enthielten, ergaben bei der Analyse 68,3% Hg, 27,7% J, 2,26% N und eine Alkalinität von 6,2. In ihrer Zusammensetzung sind sie aber noch sehr weit entfernt von denjenigen, welche *Nichols* und *Willits*, loc. cit., erhalten haben wollen (Hg 46,32%, J 51,37%).

Zusammenfassung.

1. Ammoniak reagiert in alkalischer Lösung mit Kaliumjodomercurat(II) nach der von *Nessler* aufgestellten Reaktionsgleichung. Die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht, das durch Zusatz von

Kaliumhydroxyd nach rechts und durch Zusatz von Kaliumjodid nach links verschoben werden kann.

2. Ein Umsatz erfolgt nur in alkalischer Lösung. Unter einem p_{H} -Wert von 12,0 tritt keine Reaktion ein.

3. In Lösungen von 2- bis 12-n. KOH und einer Temperatur von 18—70° scheidet sich „Oxydimercuriammoniumjodid“ ab.

4. In Lösungen von 0,01- bis 1-n. KOH scheidet sich ausser dem „Oxydimercuriammoniumjodid“ noch eine Verbindung dieses Körpers mit Quecksilber(II)-jodid ab (Doppeljodid).

5. In 0,01- bis 0,1-n. KOH ist die Ausfällung nicht quantitativ.

6. Bei der Durchführung von kolorimetrischen Bestimmungen wird zuerst die Prüflösung auf einen Alkaligehalt von 0,105—0,135-n. NaOH oder KOH eingestellt und nachher wird die Kaliumjodomercurat(II)-Lösung zugegeben.

7. Die Kaliumjodomercurat(II)-Lösung, welche als Reagens verwendet wird, enthält einen Überschuss von Quecksilber(II)-jodid, welches mit dem beim Umsatz sich bildenden Kaliumjodid Kaliumjodomercurat(II) bildet.

Dieses Reagens gibt in dem angegebenen Alkalibereich gefärbte, praktisch optisch leere Lösungen.

Herr *Hans Georg Müller* hat mich bei den Untersuchungen unterstützt, wofür ich ihm meinen besten Dank ausspreche.

Chem. Labor. der Société de la Viscose suisse, Emmenbrücke.

149. Eine fluorometrische Methode zur Bestimmung von Tocopherol

von **M. Kofler**.

(00. IX. 42.)

Bisher sind folgende chemische Methoden zur Bestimmung der Tocopherole bekannt geworden:

1. Tocopherol wird in alkoholischer Lösung mit Gold(III)-chlorid oxydiert und der Endpunkt der Oxydation potentiometrisch festgestellt¹).

2. Die Oxydation wird mit Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von α, α' -Dipyridyl²) bzw. Kaliumhexacyanoferrat(III)³) durchgeführt. Die dabei entstandenen Eisen(II)-ionen geben mit α, α' -Dipyridyl bzw. Kaliumhexacyanoferrat(III) farbige Komplexverbindungen. Es wird die Extinktion der farbigen Lösungen gemessen.

¹) *Karrer, P.* und Mitarbeiter, *Helv.* **21**, 939, 1161 (1938); **22**, 253, 617 (1939).

²) *Emmerie, A.* und *Engel, Ch.*, *R.* **57**, 1351 (1938); **58**, 283 (1939).

³) *Meunier, P.* und *Vinet, A.*, *C. r.* **211**, 611 (1940).