

## Nachweis und Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Harnstoff<sup>1)</sup>

Von H. MOLL †

Mit 3 Abbildungen

### Inhaltsübersicht

Es werden Methoden mitgeteilt, mit deren Hilfe es möglich ist, Ammoniak in Form von Ammoniumverbindungen, wie Ammoniumcarbonat, -carbamat u. a., oder als solches im Harnstoff qualitativ und insbesondere quantitativ mit ausreichender Genauigkeit zu erfassen. Unter den quantitativen Methoden wird die der konduktometrischen Titration näher beschrieben und ihre Anwendungsmöglichkeit an einer Reihe von Modellanalysen erwiesen.

Im handelsüblichen Harnstoff können geringe Mengen von Ammoniumverbindungen als Fremdstoffe enthalten sein, und zwar als Ammoniumcarbonat, -carbamat, Ammoniumsalze starker Mineralsäuren (Ammoniumchlorid, -sulfat oder -nitrat), Ammoniumcyanurat oder auch als Ammoniak. Im Hinblick auf die Verwendung des Harnstoffs etwa zur Herstellung von Kunststoffen sind der Nachweis und vor allem die Bestimmung solcher Ammoniumverbindungen von Bedeutung.

Es handelt sich im folgenden stets um die Ermittlung des Ammoniumions. An welche Anionen dieses gebunden ist, muß gesondert festgestellt werden. Diese Frage ist aber im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Es interessiert hauptsächlich die Erfassung des Gesamtgehaltes an Ammonium ausgedrückt in Ammoniak. Störungen der unten angegebenen Methoden durch Amine, organische quaternäre Ammoniumverbindungen o. ä. sind kaum zu erwarten, da die Anwesenheit solcher Fremdstoffe im Harnstoff unwahrscheinlich ist. Schließlich sei noch betont, daß Biuret, ein im Harnstoff stets anwesender Fremdstoff, außer bei der Ionenaustausch-Methode keine Störungen verursacht.

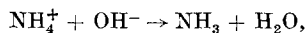
Der Nachweis von Ammoniumverbindungen neben Harnstoff kann in üblicher Weise mit NESSLERS Reagenz erfolgen, wobei im positiven Falle die bekannte Färbung bzw. ein Niederschlag erscheint. Dabei

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen auf der III. Arbeitskonferenz der analytischen Chemie am 4. Sept. 1959 in Prag.

ist aber zu beachten, daß durch das stark alkalische Reagenz bald eine merkliche Hydrolyse des Harnstoffs eintritt. Die Prüfung ist also sofort nach dem Reagenzzusatz zu beurteilen, bei längerem Stehen treten stets eine Färbung oder eine Trübung auf. Ferner sei daran erinnert, daß Harnstoff mit Quecksilberverbindungen Additionsverbindungen zu bilden vermag, die zu Komplikationen Anlaß geben können.

Wenn auch die Prüfung mit NESSLERS Reagenz bei sorgfältiger Ausführung ausreichend ist, so kann in Zweifelsfällen noch der Nachweis mit Tetraphenylbornatrium herangezogen werden. Dieses gibt bekanntlich mit Ammoniumionen sehr schwer lösliches Tetraphenylborammonium, reagiert aber nicht mit Harnstoff. Andererseits bildet es außer mit dem genannten noch mit anderen Kationen schwerlösliche Tetraphenylborate. Bei Auftreten einer Ausscheidung (Trübung oder Niederschlag) wird diese daher anschließend als Tetraphenylborammonium identifiziert. Ausführung siehe Versuchsteil. Der Vorteil dieses Nachweises ist die Indifferenz der Reagenzlösung gegenüber Harnstoff.

Zur Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Harnstoff als Ammoniak können verschiedene Methoden herangezogen werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die der konduktometrischen Titration erwiesen. Sie beruht auf der Verdrängungsreaktion



deren Verlauf konduktometrisch verfolgt wird. Die Bestimmung des Ammoniaks auf diesem Wege in anorganischen Salzen sowie auch in Gegenwart von Harnstoff haben vor einiger Zeit. G. JANDER und Mitarbeiter<sup>2)</sup> untersucht. Die Problemstellung ist allerdings eine andere, und die dort in Betracht gezogenen Mengen Harnstoff (als Komponente von Düngemitteln) sind in der Größenordnung nicht wesentlich verschieden von den zu bestimmenden Mengen Ammoniumverbindungen (z. B. 12 mg neben 4 mg Harnstoff). Es wird im folgenden nun gezeigt, daß die Bestimmung selbst sehr geringer Mengen von Ammoniumverbindungen neben großen Mengen von Harnstoff durch konduktometrische Titration mit ausreichender Genauigkeit möglich ist.

Die apparative Anordnung und die Durchführung werden im Versuchsteil beschrieben. Hier sollen nun einige Angaben hinsichtlich der Beleganalysen vorausgeschickt werden. Als Einwaagen wurden durchweg 5,00 g reinster Harnstoff gewählt, denen die Ammoniumverbindungen jeweils in Form von Lösungen bestimmten Gehalts zugefügt wurden.

---

<sup>2)</sup> CHR. GENSCHE, Über die konduktometrische Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure in einigen Salzen und Salzgemischen. Dipl.-Arbeit, Greifswald 1947. G. JANDER, CHR. GENSCHE u. H. HECHT, Z. analyt. Ch. **128**, 468 (1948).

Das Titrationsvolumen zu Beginn der Bestimmung betrug stets 100 ml. Titriert wurde mit einer 0,1 n Kalilauge, deren Wirkungswert gegenüber 5,00 g Harnstoff und den Ammoniumverbindungen im gleichen Titrationsvolumen wie oben ohne und mit Säurezusatz vorher bestimmt wurde. Bei der Titration wurde nach der „Tropfenmethode“ verfahren<sup>3)</sup>, d. h. es wurde jeweils eine bestimmte Anzahl Tropfen 0,1 n Kalilauge in gleichmäßigem Tempo zugegeben. In der Auswertung erscheinen daher der Wirkungswert der Lauge und der Laugenverbrauch bei der Titration nicht in Millilitern, sondern in Anzahl Tropfen. Diese Methode kann übrigens allgemein empfohlen werden, sie hat den großen Vorteil, daß das Ablesen des Bürettenstandes nach jeder Zugabe fortfällt.

Im einfachsten Falle, nämlich bei Vorliegen eines Ammoniumsalzes einer starken Mineralsäure (z. B. Ammoniumchlorid oder -sulfat) als Fremdstoff im Harnstoff kann unmittelbar titriert werden. Die Titrationskurve hat dann den in Abb. 1 gezeigten Verlauf

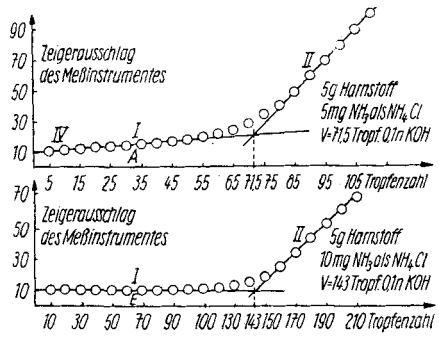


Abb. 1. Titrationskurve von  $\text{NH}_4^+$ -Salzen starker Säuren

(E ist eine der Eich-, A eine der Bestimmungskurven). Zweig I entspricht der Verdrängungsreaktion, Zweig II ist der Reagenzzweig. Der Schnittpunkt beider Zweige (die Krümmung der Kurve in der Umgebung des Schnittpunktes rührt von der Eigenleitfähigkeit des Ammoniaks her) ergibt den Verbrauch an 0,1 n Kalilauge in Anzahl Tropfen. Daraus errechnet sich dann mit Hilfe des Wirkungswertes der Lauge (ebenfalls in Anzahl Tropfen Lauge ausgedrückt) in einfacher Weise die Menge Ammoniak in mg, die in Form des betreffenden Ammoniumsalzes im Harnstoff vorhanden ist.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 der Beleganalysen (S. 128) zu ersehen ist, läßt sich auf diese Weise ein Ammoniakgehalt im Harnstoff von etwa 0,3% bis herab zu 0,02% mit guter Genauigkeit bestimmen. Die Versuche wurden mit Ammoniumchlorid und -sulfat durchgeführt, der Wirkungswert der Lauge wurde dabei mit dem ersten der genannten Salze ermittelt. Diese und hier nicht aufgeführte Versuche mit Ammo-

<sup>3)</sup> Während der Durchführung der Versuche wurde in der Literatur eine, ein anderes Thema behandelnde Arbeit gefunden, in welcher diese „Tropfenmethode“ ebenfalls beschrieben wurde. Leider ist diese Literaturstelle dem Verfasser vorliegender Veröffentlichung entfallen.

niumnitrat lassen erkennen, daß bei dieser Bestimmung das Anion keine Rolle spielt (Ammoniumphosphat wurde nicht in Betracht gezogen).

Liegen Ammoniumcarbonat oder -carbamat (bzw. ein Gemisch beider Verbindungen) als Fremdstoffe im Harnstoff vor, so kann nicht wie oben unmittelbar titriert werden. Die Titration gelingt aber einwandfrei nach Zugabe einer geeigneten Menge Säure (etwa Schwefelsäure). Erfolgt der Säurezusatz unmittelbar vor der Titration, so ist keine Hydrolyse des Harnstoffs zu befürchten. Entsprechende Versuche zeigten, daß selbst ein Zusatz 30 Minuten vor Beginn der Titration keinen Einfluß auf das Ergebnis hatte. Bei Säurezusatz muß der Wirkungswert der Kalilauge erneut bestimmt werden, da er verschieden von dem ist, der sich ohne Säurezusatz ergibt. Wird dem oben angegebenen Ansatz mit einer bestimmten Menge Ammoniumsalz (etwa Ammoniumsulfat) Säure

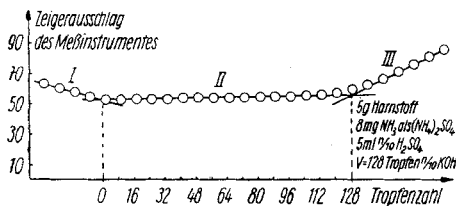


Abb. 2. Titrationskurve von  $\text{NH}_4^+$ -Salzen bei Anwesenheit von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(etwa 0,1 n Schwefelsäure) zugefügt, die Säuremenge braucht gar nicht genau bekannt zu sein, so ergibt sich aus der Titration eine Kurve, wie sie Abb. 2 zeigt (eine der Eichkurven für die in den Tabellen 3 und 4 angeführten Bestimmungen). Zweig I entspricht der Neutralisation der

freien Säure, Zweig II der Verdrängungsreaktion und Zweig III ist wieder der Reagenzzweig. Die beiden Schnittpunkte grenzen den gesuchten Wirkungswert, ausgedrückt in Anzahl Tropfen Lauge, ab.

Wird nun in der gleichen Weise mit einer Harnstofflösung verfahren, die Ammoniumcarbonat (oder -carbamat bzw. ein Gemisch beider Verbindungen) enthält, so ergibt sich ein

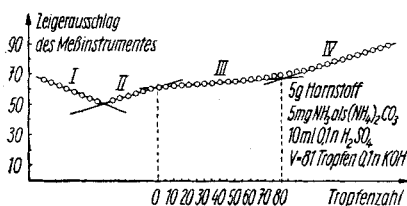


Abb. 3. Titrationskurve von  $\text{NH}_4^+$ -Salzen schwacher Säuren bei Anwesenheit von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

dritter Kurventyp, Abb. 3. Zweig I entspricht der Neutralisation der freien Säure, Zweig II der der Kohlensäure, Zweig III der Verdrängungsreaktion des Ammoniaks und Zweig IV ist wieder der Reagenzzweig. In diesem Falle grenzen also der zweite und der dritte Schnittpunkt den gesuchten Wert für den

Ammoniakgehalt, ebenfalls in Anzahl Tropfen Lauge ausgedrückt, ab. Der Säurezusatz soll so bemessen werden, daß die vorhandene Menge Ammoniumsalz umgesetzt wird und noch ein gewisser Überschuß verbleibt. Ein zu hoher Säurezusatz ist nicht ratsam, da dann ein Teil

der Kohlensäure spontan ausgetrieben wird und infolgedessen der Zweig II sehr flach verlaufen kann und sich vom Zweig III nicht mehr deutlich genug unterscheidet. Ein Austreiben der Kohlensäure nach dem Säurezusatz durch Erwärmen muß unbedingt unterbleiben, da sofort Hydrolyse des Harnstoffs eintritt und damit beträchtliche Überwerte an Ammoniak erhalten werden. Tabelle 3 (S. 129/30) zeigt, daß nach dieser Methode Gehalte an Ammoniak in Form von Ammoniumcarbonat von 0,30% bis herab zu 0,02% im Harnstoff mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

Die gleiche Methode kann schließlich angewendet werden, wenn Gemische von Ammoniumverbindungen im Harnstoff enthalten sind. Die Tabelle 4 (S. 131) gibt dafür einige Beispiele und zeigt, daß auch in solchen Fällen der Gesamtgehalt an Ammoniak recht genau zu ermitteln ist. Der Kurventyp ist dabei der gleiche wie der in Abb. 3 gezeigte.

Aus den Kurventypen bei der Titration mit Säurezusatz (Abb. 2 u. 3) können gewisse Rückschlüsse auf die Art der im Harnstoff anwesenden Ammoniumverbindungen gezogen werden. Darüber hinaus können durch Ermittlung der zugehörigen Anionen Aussagen über den Anteil einzelner Ammoniumverbindungen an deren Gesamtmenge gemacht werden.

Es empfiehlt sich bei dieser Methode im allgemeinen nicht, die Harnstoffeinwaage größer als 5,00 g zu wählen. Liegt der Ammoniakgehalt des Harnstoffs höher als 0,3%, so ist es ratsam, die Harnstoffeinwaage kleiner als 5,00 g zu wählen. Allerdings muß dann der Wirkungswert der Lauge, der von der im Titrationsansatz vorhandenen Menge Harnstoff abhängig ist, mit einer entsprechenden Menge reinstem Harnstoff erneut bestimmt werden. Anderenfalls kann auch die Einwaage des zu prüfenden Harnstoffs mit reinstem Harnstoff auf 5,00 g ergänzt werden.

Außer der konduktometrischen Titration können zur Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Harnstoff noch zwei weitere Methoden dienen, die Diffusions- und die Ionenaustausch-Methode, die im folgenden kurz erläutert werden.

Bei der Diffusions-Methode, die nach der in der physiologischen Chemie zur Harnstoffbezeichnung in Körperflüssigkeiten bekannten Methode von CONWAY modifiziert wurde, wird in einem geschlossenen System das Ammoniak durch Alkalisieren des zu prüfenden Harnstoffs in Freiheit gesetzt, dann bei leicht erhöhter Temperatur (Trockenschrank) ausgetrieben und in einem gemessenen Volumen Schwefelsäure quantitativ absorbiert. Die Ermittlung der Menge Ammoniak erfolgt schließlich in bekannter Weise durch Rücktitration der nicht gebundenen Menge Säure. Nun wird aber dabei auch ein gewisser Teil des Harnstoffs hydrolysiert. Daher wird gleichzeitig ein Parallelversuch unter genau den gleichen Bedingungen wie bei der Bestimmung und mit der gleichen Menge reinstem Harnstoff sowie mit den gleichen Reagenzmengen angesetzt. Der somit ermittelte Korrekturwert wird bei der Bestimmung in Rechnung gesetzt. Diese Methode, die aller-

dings zeitraubend ist, dafür aber keinerlei Wartung bedarf, liefert ebenfalls recht gute Ergebnisse und kann für bestimmte Zwecke von Nutzen sein.

Die Ionenaustausch-Methode kommt nur für höhere Gehalte an Ammoniumverbindungen (etwa 2–5% und mehr) im zu prüfenden Harnstoff in Frage. Sie ist eine Differenzmethode und beruht darauf, daß die Ammoniumionen durch geeignete Ionenaustauscher gegen indifferente Ionen (z. B.  $\text{Na}^+$ ) ausgetauscht und somit aus der Harnstofflösung entfernt werden. Anschließend wird eine Harnstoffbestimmung (etwa bromatometrisch oder enzymatisch) durchgeführt. Durch Differenzbildung zwischen dem dabei gefundenen Wert und der Einwaage ergibt sich die Menge der ursprünglich vorhandenen Ammoniumverbindungen. Für die Anwendung dieser Methode ist Voraussetzung, daß keine anderen als die genannten Verbindungen im Harnstoff als Fremdstoffe vorhanden sind. So darf auch der Gehalt an Biuret 1% des Harnstoffs nicht wesentlich übersteigen, da sonst Fehlergebnisse erhalten werden. Als geeignete, gegen Harnstoff indifferente Ionenaustauscher haben sich Permutit nach Folin und Wofatit CP 300 (Farbenfabrik Wolfen) erwiesen.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Nachweis von Ammoniumverbindungen im Harnstoff mittels Tetraphenylbornatrium

Erforderliche Reagenzien: 0,5proz. wässrige Lösung von Tetraphenylbornatrium, die völlig klar sein muß, anderenfalls filtriert man vor Gebrauch. Harnstoff p. a., frei von  $\text{NH}_4^+$ .

Ausführung: Man löst 1,0 g des zu prüfenden Harnstoffs in 5 ml Wasser. Sollte die Lösung nicht klar sein, so filtriert man. Darauf fügt man 1–2 ml Reagenzlösung zu und schüttelt um. Erscheint unmittelbar oder innerhalb einiger Minuten eine Ausscheidung in Form einer Trübung oder eines voluminösen Niederschlags, so enthält der geprüfte Harnstoff mit größter Wahrscheinlichkeit Ammoniumverbindungen. Zur Identifizierung filtriert man den Ansatz (auch im Falle einer nur eben wahrnehmbaren Trübung) durch ein hartes Filter, gegebenenfalls unter mehrmaliger Aufgabe des Filtrats auf das gleiche Filter. Darauf wäscht man das Filter mit einer gemessenen Menge Wasser gut aus und entfaltet es noch feucht auf dem Boden einer niedrigen Petrischale geeigneter Größe. Da Filterpapier Harnstoff hartnäckig zu adsorbieren vermag, führt man einen Parallelversuch durch, indem man mit 1,0 g reinstem Harnstoff in genau der gleichen Weise und mit genau den gleichen Mengen an Reagenzlösung und Waschwasser wie oben verfährt. Das noch feuchte Filter wird ebenfalls auf dem Boden einer Petrischale gleicher Größe ausgebreitet.

An die Innenseiten der Deckel der beiden Petrischalen „klebt“ man je ein Stückchen angefeuchtetes rotes Lackmuspapier und setzt daneben je ein Tröpfchen NESSLERS Reagenz. Nun benetzt man jedes der beiden Filter mit einigen Tropfen 1 n Natronlauge, verschließt jede Schale sofort mit dem vorbereiteten Deckel und läßt die beiden Schalen nebeneinander bei Zimmertemperatur stehen. Enthält der geprüfte Harnstoff selbst Spuren von Ammoniumverbindungen; so färbt sich bei dieser Probe innerhalb kurzer Zeit das Lackmuspapier blau und der Reagenztropfen gelb bis braun und wird trübe. Diese Erscheinungen beobachtet man bei der Parallelprobe mit reinstem Harnstoff erst nach einem ungleich längeren Zeitraum und in viel schwächerem Maße.

### 2. Bestimmung von Ammoniumverbindungen im Harnstoff durch konduktometrische Titration

Erforderliche Geräte: Triodometer oder ein anderes für Konduktometrie geeignetes Meßinstrument. Zwei Platinelektroden; die hier verwendeten, an ein Glasrohr im Abstand

von 3 mm angeschmolzenen Elektroden hatten eine Oberfläche von je 30 mm<sup>2</sup>. Elektromagnetisches Rührwerk. Bürette.

Erforderliche Reagenzien: 0,1 n Kalilauge. 0,1 n Schwefelsäure. Harnstoff p. a., frei von NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Testlösungen: NH<sub>4</sub>Cl-, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- und (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Diese wurden so eingestellt, daß jeweils 1 ml stets 1 mg NH<sub>3</sub> enthielt. Der Gehalt wurde nach KJELDAHL kontrolliert.

### 2.1. Bestimmung des Wirkungswertes der 0,1 n Kalilauge ohne Säurezusatz

Wenn bei dieser und beider unter 2.3 genannten Ermittlung des Wirkungswertes bestimmte Mengen an Ammoniumsalzen angegeben werden, so soll dies nicht heißen, daß man diese Mengen unbedingt enthalten muß. Man kann auch andere als die angegebenen Mengen einsetzen. Es empfiehlt sich aber nicht, sie allzu groß oder allzu klein zu wählen.

Man wägt in ein 250-ml-Becherglas (hohe Form) 5,00 g Harnstoff p. a. ein, fügt 10,0 ml NH<sub>4</sub>Cl- oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (= 10,00 mg NH<sub>3</sub> = 0,2% bez. auf die Harnstoffeinwaage) und schließlich 90 ml frisch ausgekochtes und wieder erkaltetes, dest. Wasser zu. Darauf läßt man den Magnetrührer in das Glas gleiten, stellt dieses auf das Rührwerk, setzt letzteres in Betrieb und rührt so lange, bis alles gelöst ist. Sind größere Temperaturdifferenzen zu befürchten, so stellt man das Becherglas in eine geräumige Glasschale mit Wasser und beläßt es dort bis zu Ende der Titration. Nun taucht man die Elektroden in die Lösung ziemlich tief sowie nahe an der Wandung des Becherglases ein und achtet darauf, daß Luftbläschen, die sich mitunter während des Rührens bilden, die Elektroden nicht erreichen bzw. sich darauf festsetzen. Die Laugenbürette wird so angebracht, daß der Hahn leicht bedient werden und beim Tropfen kein Verspritzen stattfinden kann. Der Zeiger des Meßinstrumentes wird so eingestellt, daß er während der Titration über die gesamte Skala spielen kann. Nun beginnt man mit der Titration, indem man gleiche Mengen der 0,1 n Kalilauge in Form von jeweils 10 Tropfen, die man möglichst gleichmäßig in nicht zu schnellem und nicht zu langsamem Tempo abtropfen läßt, zufügt. Nach jeder Zugabe wartet man den Zeigerausschlag ab und notiert diesen. An dem Gang der so gefundenen Werte erkennt man leicht, wann man sich auf dem Reagenzweig befindet und die Titration abbrechen kann. Trägt man die Zeigerausschläge und den Laugenverbrauch in Anzahl Tropfen ausgedrückt in üblicher Weise in ein Kurvenblatt ein, legt durch die entsprechenden Punkte die Geraden, so erhält man das in Abb. 1 E gezeigte Kurvenbild und damit den Wirkungswert der 0,1 n Kalilauge. Die Titration wird mehrmals wiederholt und der Mittelwert aus den Einzelbestimmungen gebildet.

Auf diese Weise wurden für 10,00 mg NH<sub>3</sub> verbraucht: 143,0, 143,0, 142,0; 143,0, 141,0; Mittelwert 142,4 Tropfen 0,1 n Kalilauge.

Wirkungswert: 142,4 Tropfen 0,1 n Kalilauge entsprechen 10,00 mg NH<sub>3</sub>.

### 2.2. Bestimmung des Ammoniakgehaltes bei Anwesenheit von Ammoniumsalzen starker Mineralsäuren [NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>] im Harnstoff

Liegen im Harnstoff nur derartige Ammoniumsalze als Fremdstoffe vor, so wird deren Bestimmung in genau gleicher Weise wie in 2.1 beschrieben ausgeführt. Wie dort werden 5,00 mg Harnstoff eingewogen, und es muß die gleiche Laugenbürette verwendet werden. Enthält diese Menge Harnstoff x mg NH<sub>3</sub> in Form von NH<sub>4</sub>Cl, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> und werden bei der Titration a Tropfen 0,1 n Kalilauge verbraucht, so ergibt sich unter Berücksichtigung des in 2.1 ermittelten Wirkungswertes der Kalilauge

$$x = \frac{10 \cdot a}{142,4} \text{ mg NH}_3.$$

Tabelle 1  
 NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt  
 (H = Harnstoff, Tr = Tropfen)

NH <sub>3</sub> zugesetzt		Tr- Zugabe	Verbrauch 0,1 n KOH in Tr.		NH <sub>3</sub> gef.		Ab- weichung %
mg	% bez. auf H		ber.	gef.	mg	%	
5,00	0,10	5	71,2	71,5	5,02	0,10 <sub>0</sub>	+ 0,4
		5		71,5	5,02	0,10 <sub>0</sub>	+ 0,4
		5		72,0	5,06	0,10 <sub>1</sub>	+ 1,2
		5		71,0	4,99	0,10 <sub>0</sub>	—
		5		70,0	4,92	0,09 <sub>8</sub>	— 1,6
2,00	0,04	3	28,5	28,6	2,01	0,04 <sub>0</sub>	+ 0,5
		3		28,2	1,98	0,03 <sub>9</sub>	— 1,0
		3		28,2	1,98	0,03 <sub>9</sub>	— 1,0
		3		28,5	2,00	0,04	—
		3		28,4	1,99	0,03 <sub>9</sub>	— 0,5
1,00	0,02	2	14,2	14,3	1,00	0,02	—
		2		14,2	1,00	0,02	—
		2		14,5	1,02	0,02 <sub>0</sub>	+ 2,0
		2		14,3	1,00	0,02	—
		2		14,4	1,01	0,02 <sub>0</sub>	+ 1,0

Tabelle 2  
 NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugesetzt

NH <sub>3</sub> zugesetzt		Tr- Zugabe	Verbrauch 0,1 n KOH in Tr.		NH <sub>3</sub> gef.		Ab- weichung %
mg	% bez. auf H		ber.	gef.	mg	ber.	
12,00	0,24	10	170,9	171,5	12,04	0,24 <sub>1</sub>	+ 0,3
		10		172,0	12,08	0,24 <sub>2</sub>	+ 0,6
		10		171,5	12,04	0,24 <sub>1</sub>	+ 0,3
		10		170,0	11,93	0,23 <sub>8</sub>	— 0,6
		10		170,0	11,93	0,23 <sub>8</sub>	— 0,6
8,00	0,16	8	113,9	114,4	8,03	0,16 <sub>0</sub>	+ 0,3
		8		114,4	8,03	0,16 <sub>0</sub>	+ 0,3
		8		114,0	8,01	0,16	+ 0,1
		8		112,8	7,92	0,15 <sub>8</sub>	— 1,0
		8		114,0	8,01	0,16	+ 0,1
4,00	0,08	5	57,0	57,0	4,00	0,08	—
		5		56,8	3,99	0,07 <sub>9</sub>	— 0,3
		5		56,4	3,96	0,07 <sub>9</sub>	— 1,0
		5		57,2	4,02	0,08 <sub>0</sub>	— 0,5
		5		56,5	3,97	0,07 <sub>9</sub>	— 0,8



Tabelle 3

NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugesetzt (Säure = 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

NH <sub>3</sub> zugesetzt mg	NH <sub>3</sub> zugesetzt % bez. auf H	Säure ml	Tr-Zugabe	Verbr. 0,1 n KOH in Tr ber.	NH <sub>3</sub> gef. mg	NH <sub>3</sub> gef. %	Abweichung %
15,00	0,30	20	12	240,0	15,08	0,30 <sub>1</sub>	+ 0,5
		20	12		15,11	0,30 <sub>2</sub>	+ 0,7
		20	12		14,87	0,29 <sub>7</sub>	- 0,8
10,00	0,20	15	10	160,0	10,00	0,20	—
		15	10		10,00	0,20	—
		15	10		10,05	0,20 <sub>1</sub>	+ 0,5
		12	10		9,87	0,19 <sub>7</sub>	- 1,3
		12	10		10,00	0,20	—
		12	10		10,00	0,20	—
8,00	0,16	10	8	128,1	7,99	0,15 <sub>9</sub>	- 0,1
		10	8		7,99	0,15 <sub>9</sub>	- 0,1
		10	8		7,96	0,15 <sub>9</sub>	- 0,5
		10	8		7,99	0,15 <sub>9</sub>	- 0,1
		10	8		7,99	0,15 <sub>9</sub>	- 0,1
		10	8		7,99	0,15 <sub>9</sub>	- 0,1
5,00	0,10	10	5	80,0	5,00	0,10	—
		10	5		5,06	0,10 <sub>1</sub>	+ 1,2
		10	5		5,00	0,10	—
		7	5		4,93	0,09 <sub>8</sub>	- 1,4
		7	5		5,00	0,10	—
		7	5		5,00	0,10	—
4,00	0,08	10	5	64,0	4,00	0,08	—
		10	5		4,03	0,08 <sub>0</sub>	+ 0,8
		10	5		4,06	0,08 <sub>1</sub>	+ 1,5
		5	5		4,00	0,08	—
		5	5		3,93	0,07 <sub>8</sub>	- 1,8
		5	5		3,93	0,07 <sub>8</sub>	- 1,8

Tabelle 3 (Fortsetzung)

NH <sub>3</sub> zugesetzt mg	NH <sub>3</sub> zugesetzt % bez. auf H	Säure ml	Tr.-Zugabe	Verbr. 0,1 n KOH in Tr ber.	gef.	NH <sub>3</sub> gef. mg	NH <sub>3</sub> gef. %	Abweichung %
3,00	0,06	5	3	48,0	49,0	3,06	0,06 <sub>1</sub>	+ 2,0
		5	3		48,0	3,00	0,06	—
		5	3		47,8	2,99	0,05 <sub>9</sub>	— 0,3
		5	3		48,0	3,00	0,06	—
		5	3		47,4	2,96	0,05 <sub>9</sub>	— 1,3
2,00	0,04	5	3	32,0	32,3	2,02	0,04 <sub>0</sub>	+ 1,0
		5	3		32,0	2,00	0,04	—
		5	3		32,4	2,02	0,04 <sub>0</sub>	+ 1,0
		4	3		31,5	1,97	0,03 <sub>9</sub>	— 1,5
		4	3		32,4	2,02	0,04 <sub>0</sub>	+ 1,0
1,00	0,02	3	2	16,0	16,6	1,04	0,02 <sub>1</sub>	+ 4,0
		3	2		16,6	1,04	0,02 <sub>1</sub>	+ 4,0
		2	2		16,0	1,00	0,02	—
		2	2		16,0	1,00	0,02	—
		2	2		16,0	1,00	0,02	—

Tabelle 4  
 NH<sub>3</sub> als Gemische (s. u.) zugesetzt

	NH <sub>3</sub> zugesetzt		Säure ml	Tr.-Zugabe	Verbr. 0,1 n KOH in Tr		NH <sub>3</sub> gef.		Abweichung %
	mg	% bez. auf H			ber.	gef.	mg	%	
1.	5,00	0,10	7	5	80,0	80,0	5,00	0,10	—
2.	8,00	0,16	7	5	128,1	79,0	4,93	0,09 <sub>8</sub>	— 0,4
3.	10,00	0,20	10	8	160,0	129,0	8,06	0,16 <sub>1</sub>	+ 0,8
4.	8,00	0,16	10	8	128,1	129,0	8,08	0,16 <sub>1</sub>	+ 0,8
5.	5,00	0,10	6	8	80,0	127,8	10,00	0,20	—
			4	5		80,0	7,98	0,15 <sub>9</sub>	— 0,3
							5,00	0,10	—

1. 3 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>-Cyanurat.

2. 5 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 3 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>-Cyanurat.

3. 2 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>Cl + 2 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>-Cyanurat.

4. 3 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>Cl + 1 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>-Cyanurat.

5. 2 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 1 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>Cl + 1 mg NH<sub>3</sub> als (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 mg NH<sub>3</sub> als NH<sub>4</sub>-Cyanurat.

In den Tabellen 1 und 2 wird eine Reihe der Ergebnisse von Titrationsen angeführt, bei denen Mengen von 1,00 bis 12,00 mg  $\text{NH}_3$  teils als  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , teils als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  jeweils 5,00 g Harnstoff zugesetzt wurden. Das Titrationsvolumen wurde mit Wasser stets auf 100 ml ergänzt. In der 2. Spalte werden die zugesetzten  $\text{NH}_3$ -Mengen in % bezogen auf die Harnstoffeinwaage, in der 3. Spalte die jeweils zugefügte Anzahl Tropfen 0,1 n Kalilauge und in der letzten Spalte die Abweichungen der gefundenen von den zugesetzten Mengen  $\text{NH}_3$  in % angegeben. Eine der Titrationskurven s. Abb. 1 A.

### 2.3. Bestimmung des Wirkungswertes der 0,1 n Kalilauge mit Säurezusatz

Wie schon gesagt, kann bei Vorliegen von Ammoniumcarbonat oder -carbamat als Fremdstoffe im Harnstoff nicht in derselben Weise wie oben verfahren werden. In diesem Falle muß vor der Titration Säure zugefügt werden. Demzufolge muß auch der Wirkungswert der 0,1 n Kalilauge unter Säurezusatz ermittelt werden. Es ist aber nicht erforderlich, dabei Ammoniumcarbonat zu verwenden.

Man wägt wieder 5,00 g Harnstoff ein, dem man 8,0 ml  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (= 8,00 mg  $\text{NH}_3$  = 0,16% bez. auf die Harnstoffeinwaage) sowie 87 ml Wasser zufügt, und läßt bis zur Auflösung rühren. Unmittelbar vor der Titration setzt man 5,0 ml 0,1 n Schwefelsäure zu (diese Menge kann auch variiert werden) und verfährt dann weiter wie in 2.1 angegeben. Als Reagenzzugabe wähle man jeweils 8 Tropfen 0,1 n Kalilauge. Man erhält nunmehr den in Abb. 2 gezeigten Kurventyp, der schon weiter oben interpretiert wurde.

Es wurden für 8,00 mg  $\text{NH}_3$  verbraucht: 127,5, 127,0, 128,0, 130,0, 128,0, 128,0; Mittelwert 128,1 Tropfen 0,1 n Kalilauge.

Wirkungswert: 128,1 Tropfen 0,1 n Kalilauge entsprechen 8,00 mg  $\text{NH}_3$ .

### 2.4. Bestimmung des Ammoniakgehaltes bei Anwesenheit von Ammoniumcarbonat bzw. -carbamat im Harnstoff

Man verfährt dabei in gleicher Weise wie in 2.3 angegeben. Die Laugenbürette muß die gleiche wie die dort verwendete sein. Über die Menge der zuzusetzenden Säure im Verhältnis zur Menge des vorhandenen Ammoniumcarbonats gibt die Tabelle 3 Anhaltspunkte. Das Titrationsvolumen wird mit Wasser jeweils auf 100 ml ergänzt. Den bei dieser Bestimmung sich ergebenden Kurventyp zeigt Abb. 3. Die Berechnung erfolgt in ähnlicher Weise wie in 2.2 und unter Benutzung des in 2.3 ermittelten Wirkungswertes der Kalilauge

$$x = \frac{8 \cdot a}{128,1} \text{ mg NH}_3,$$

wobei  $a$  der Verbrauch an 0,1 n Kalilauge in Anzahl Tropfen bedeutet.

In Tabelle 3 werden die Ergebnisse einer Reihe von Titrationsen mitgeteilt. Hierbei werden in der 3. Spalte die Mengen der zugesetzten 0,1 n Schwefelsäure in ml angegeben.

### 2.5. Bestimmung des Gesamtammoniakgehaltes im Harnstoff bei Anwesenheit von Gemischen verschiedener Ammoniumverbindungen

In solchen Fällen wird ebenfalls unter Zusatz von Säure titriert, d. h. es wird nach 2.4 verfahren und dabei der nach 2.3 ermittelte Wirkungswert der 0,1 n Kalilauge herangezogen. Der Kurventyp ist der gleiche, wie ihn Abb. 3 zeigt.

In Tabelle 4 werden einige Beispiele für solche Gesamtammoniakbestimmungen angegeben.

Für die gewissenhafte Mitarbeit bei der Durchführung der Versuche bin ich Fräulein U. KEHR zu großem Dank verpflichtet.

*Leipzig, Institut für Verfahrenstechnik der organischen Chemie bei der Forschungsgemeinschaft der naturwissenschaftlichen, technischen und medizinischen Institute der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1960.