Analytische Beiträge aus dem Laboratorium des Stevens Institute of Technology.

Von

Prof. **Albert R. Leeds.**

I. Wasseranalyse.

Destillirtes Wasser enthält öfters eine viel grössere Menge Ammoniak als das zu prüfende Trinkwasser. Nach dem Durchschnitt von neun im October und November 1877 gemachten Bestimmungen enthalten 100000 Theile Wasser aus dem Passaic Flusse 0,0033 Theile Ammoniak; wogegen das aus einem mit diesem Wasser gespeisten Dampfkessel durch Destillation erhaltene Wasser ungefähr 14 mal so viel Ammoniak (0,045 Theile) enthielt. Zur Bestimmung von salpetersauren Salzen ist ammoniakfreies Wasser unbedingt nothwendig, nicht aber zur Anwendung der Nessler'schen Probe, ausgenommen bei der Zubereitung der Normalflüssigkeit. Gewöhnliches destillirtes Wasser wird mit einem oder zwei Gramm kohlensaurem Kali so lange gekocht bis die Nessler'sche Probe keine weitere Wirkung darauf hervorbringt. Kohlensaures Natron ist nicht anwendbar, weil es die Reaction beeinflussen würde, wogegen die Gegenwart des kohlen-sauren Kalis vortheilhaft ist.

Apparat zur Farbenvergleichung beim Nesslerisiren
u. s. w. Zur Vermeidung von Zeitverlust bei der Bestimmung des Am-

Fig. 33.

moniakgehaltes in einer Folge von Destillaten durch Vergleichung mit immer neuen, gleichgefärbten Titerflüssigkeiten habe ich den in Fig. 33 abgebildeten Apparat anfertigen lassen.

Derselbe besteht aus einem Gestell von Messing oder Zinn, ungefähr 16 Zoll breit und ebenso hoch, zur Aufnahme von 10 Probirgläsern, die genau 100 cc enthalten, wenn sie mit 6 Zoll Flüssigkeit gefüllt sind. Ein 4 Zoll breiter drehbarer Spiegel wirft die Lichtstrahlen

durch diese Vergleichungsgläser und durch $\frac{3}{4}$ Zoll lange und $\frac{1}{4}$ Zoll breite Einschnitte in einer unter denselben befindlichen Platte. Schliesslich fallen die Strahlen auf einen zweiten drehbaren Spiegel und erreichen so das Auge. Die Vergleichung der Auflösungen geschieht mittelst eines auf der Platte hin- und hergeschobenen Prismas. Da ich kein Flaschenprisma besass, so liess ich, nach Angabe des Prof. Morton, die zwei Seiten meines Prismas in vier Platten Spiegelglas einkitten. Das 10 Zoll lange und $2\frac{1}{2}$ Zoll breite Prisma wird am vorderen Ende gefüllt und dann zugesiegelt.

Eine Vergleichungsflüssigkeit für die Nüancen der Nessler'schen Probe bei sehr verdünnten sowohl, als bei stärkeren Ammoniaklösungen, war sehr schwer zu finden. Mein Assistent Dr. Geo. A. Prochazka erhielt die richtigen Farben mittelst neutralen Eisenchlorids, Schwefelcyankaliums und Nickelchlorürs, allein die Lösung zersetzte sich mit der Zeit. Nach vielen Versuchen mit Gold- und Platinchlorid und anderen färbenden Salzen, sowie mit Thee- und Caffe-Infusion, gelang es ihm endlich eine den Anforderungen genügende Vergleichsauflösung herzustellen, indem er eine verdünnte Lösung von gebranntem Zucker mit etwas Anilinroth versetzte. Ueber das Prisma in dem Apparat wird ein Probirgläschen mit destillirtem Wasser gesetzt. Die Farbe der Vergleichungsflüssigkeit ist so, dass ein durch den dicksten Theil des Prismas gehender Lichtstrahl einen Farbenton erhält, der 10 Centimilligramm Ammoniak entspricht. Eine Scala wird dann ein für allemal angefertigt, indem man die Farbentiefe der verschiedenen Theile des Prismas mit denjenigen vergleicht, welche man durch die Nessler'sche Probe in 100 oder 50 cc Ammoniaklösungen von bekannter Stärke erhält. Auf diese Weise gewinnt man Resultate, die bis auf 0,005 mg genau sind.

Chlorbestimmung. Es ergab sich, dass der Chlorgehalt des nicht ganz klaren Passaicwassers, nach der gewöhnlichen volumetrischen Methode mit chromsaurem Kali bestimmt, von dem durch das gravimetrische Verfahren erhaltenen abweicht, und dass bei sehr genauen Bestimmungen, oder wenn die im Trinkwasser verschiedener Orte vorhandenen Chlormengen zu vergleichen sind, das gravimetrische Verfahren vorzuziehen ist. So ergaben 2000 cc einer am 26. Nov. geschöpften Probe Passaicwasser, nach Verdampfung zur Trockne unter Hinzufügung von etwas Kalkwasser, um organische Substanzen zu zerstören, 0,0239 g Ag Cl, welches 0,295 Theilen Chlor in 100000 entspricht; weitere 1500 cc

derselben Probe, ebenso behandelt, ergaben 0,0178 g Ag Cl, was 0,293 Theilen in 100000 entspricht. Bei der Titirung dagegen erhielt man aus zwei Portionen von je 50 cc nur 0,26 und 0,25 Theile. Man sieht, dass die Titirung niedrigere Resultate ergab. Ein Zusatz von kohlsaurem Alkali zu einer Auflösung von Chlornatrium von bekannter Stärke hatte keinen Einfluss auf das Verfahren mit chromsaurem Kali. Hieraus darf man schliessen, dass obige Abweichungen nicht von der Gegenwart anderer Salze neben dem Chlorid in Trinkwassern herrühren, sondern dass sie vielmehr der Naturfarbe des Wassers zuzuschreiben sind, wodurch die Schlussreaction einzutreten scheint, ehe sie in Wirklichkeit stattfindet. Diese Ansicht wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

500 cc Passaicwasser wurden mit einem kleinen Ueberschuss von Kalkwasser bis zur Trockenheit abgedampft, der Rückstand wurde heiss aufgelöst, bis auf 250 cc verdünnt und filtrirt:

50 cc =	1,03 cc Silberlösung,	und dies entspricht	0,26 Thln. Cl in 100000
50 « =	1,00 « « « «	0,25 « « « «	
50 «	desselben Wassers im Originalzustand	0,22 « « « «	
50 «	« « « «	0,20 « « « «	

Hier verhalten sich die durch Titirung bestimmten Chlormengen im Originalwasser und nachdem die färbenden organischen Substanzen zerstört worden waren, gerade wie die weiter oben volumetrisch und gravimetrisch bestimmten. Hieraus ist zu schliessen, dass bei der Titirung von Wassern, die nicht ganz farblos sind, die organischen Substanzen vorher zerstört werden müssen, um genaue Resultate zu erlangen.

Verfahren zur Chlorbestimmung. Die normale Silberlösung erhält man, indem man 1,198 g des sorgfältig bereiteten trockenen salpetersauren Silbers auflöst und dann auf 1 Liter verdünnt, so dass 1 cc 0,25 mg Chlor gleichkommt. Die chromsaure Kalilösung wird bereitet, indem man 100 cc destillirten Wassers mit dem neutralen Salz sättigt, auf 200 cc verdünnt und dann den Chlorgehalt dieser Auflösung sorgfältig ermittelt. Zu diesem Zwecke füllt man eins der Probegläschen wie beim Nesslerisiren mit 50 cc destillirten Wassers und fügt mit einer 1 cc-Pipette 1 cc der chromsauren Kalilösung hinzu. Die Silberauflösung wird alsdann langsam hineingerührt bis man eine permanente rothe Färbung erhält. Der so gefundene Bruchtheil eines Cubikcentimeters muss nachher jedesmal von dem Resultat abgezogen werden, welches man mit dem Naturwasser erhält. Ein zweites Vergleichungsgläschen wird dann

bis zur 50 cc-Marke mit dem zu prüfenden Wasser gefüllt und wie oben mit 1 cc des Reagens behandelt. Die Hälfte der verbrauchten Cubiccentimeter Silberlösung gibt nach obiger Berichtigung die Chlormenge in 100000 Theilen.

Wenn die Wasser alle gefärbt sind und man die Titirmethode mit der grösstmöglichen Genauigkeit anwenden will, so verdampfe man 500 cc mit einem kleinen Ueberschuss von Kalkwasser (1 cc ist gewöhnlich genügend) bis zur Trockenheit, was sich leicht und schnell in einer Platinschale mittelst einer Griffin'schen Lampe bewerkstelligen lässt. Man erhitze den Rückstand zum matten Glühen, behandle ihn mit heissem Wasser, filtrire, verdünne bis zu 100 cc und titrire in zwei Portionen von je 50 cc. Das hierbei angewandte Kalkwasser macht man am besten aus Kalk, den man durch Glühen reinen Marmors in einem Platintiegel erhalten hat.

Bestimmung von salpetersauren Salzen. — Der von Prof. Thorpe in seiner Originalmittheilung empfohlene Apparat wurde gebraucht, mit dem Unterschiede, dass eine Woulfe'sche Sicherheitsröhre sich als bequemer zur Einführung frischen Wassers beim Destilliren erwies als eine Trichterröhre, und dass die Abdampfung ohne Gefahr und mit grösserer Schnelligkeit mittelst einer Wetherill-Lampe als mittelst einer Bunsen'schen bis zur Trockenheit fortgesetzt werden konnte. Folgende Resultate ergaben sich.

I. Man destillirte 2,446 mg $\text{KN}\Theta_3$ dreimal bis zur Trockenheit mit 3 g Zink in sehr dünnen Streifen und mit praecipitirtem Kupfer, jedesmal unter Zusatz von 15 cc Wasser. Die drei Destillate enthielten Ammoniak, welches bei drei Versuchen 2,38, 2,37 und 2,38 mg $\text{KN}\Theta_3$ entsprach. In jedem Falle ergab eine nochmalige Destillation keine Spur von Ammoniak mehr.

II. Kupfer wurde mittelst 1,5 g Stahlspänen aus einer Auflösung von Kupfervitriol niedergeschlagen, sorgfältig gewaschen und mit weiteren 1,5 g Stahlspänen vermischt. Nach dreimaliger Destillation mit 2,446 mg $\text{KN}\Theta_3$ und 15 cc Wasser, ergab sich eine 2,454 mg $\text{KN}\Theta_3$ entsprechende Menge NH_3 . Nach drei weiteren Destillationen mit je 15 cc Wasser ergaben sich ferner 0,015 mg $\text{KN}\Theta_3$. Im Ganzen 2,469 mg.

Man sieht, dass die Resultate in I. geringer und die in II. höher sind als die theoretischen. Da mir die wahre Ursache dieser Verschiedenheit noch nicht bekannt war, so versuchte ich es ein elektropositiveres Element als Kupfer mit dem Eisen zu gebrauchen. Eine solche Verbindung war im Roheisen zu finden.

III. Nach dreimaliger Destillation von 3 g Roheisen mit 2,446 mg $\text{KN}\Theta_3$ und 15 cc destillirtem Wasser wurde eine 5,206 mg $\text{KN}\Theta_3$ entsprechende Ammoniakmenge gewonnen.

Da das in diesen und den folgenden Versuchen benutzte Wasser nicht eine Spur von Ammoniak enthielt, so rührte der Ueberschuss von Ammoniak wahrscheinlich von dem im Roheisen enthaltenen Stickstoff her. Obgleich sich Kalihydrat während der Reduction des salpetersauren Kalis bildete, und reines Wasser einer der schlechtesten Elektrolyten ist, so ergab der folgende Versuch dennoch ein unverkennbares Resultat:

IV. Bei dreimaliger Destillation von 3,65 g desselben Roheisens mit 15 cc aq. dest. fanden sich 0,01 mg NH_3 .

V. Nach Schluss des IV. Versuchs wurden 0,3 g $\text{Na}\Theta\text{H}$ (aus Natrium) in die Flasche gebracht; die Destillation wurde dann fortgesetzt:

1	Destillation, 3mal zur Trockenheit mit 15 cc	0,0325 mg NH_3				
2	« « « « « «	0,0300	«	«		
3	« « « « « «	0,0325	«	«		
4	« « « « « «	0,0325	«	«		
5	« « « « « «	0,0075	«	«		
6	« « « « « «	0,0080	«	«		
7	« « « « « «	0,0090	«	«		

Im Ganzen (NH_3 fährt fort sich zu entwickeln) 0,1520 mg NH_3 .

Dieses Resultat ist nicht nur an sich interessant, sondern dient auch zur Warnung, dass man bei Reduction von salpetersauren Salzen durch Eisen sich erst versichern muss, dass das Eisen allein bei der Erwärmung mit alkalischen Flüssigkeiten kein Ammoniak entwickelt.

VI. 250 cc Passaicwasser vom 26. November 1877 wurden zur Trockenheit verdampft, wobei gegen Ende der Operation ein wenig Aetzkalk hinzugefügt wurde. Der Rückstand wurde dann mit 3 g Zinkspänen und mit schwammigem Kupfer dreimal unter Zusatz von je 15 cc destill. Wasser destillirt. Es ergaben sich 0,15 mg NH_3 = 0,222 Theilen HNO_3 in 100000.

VII. 250 cc desselben Wassers wurden ebenso behandelt, nur dass statt schwammigen Kupfers aus Kupfervitriol durch Eisenspäne erhaltener Niederschlag benutzt wurde. Resultat 0,14 mg NH_3 .

VIII. 250 cc desselben Wassers, ebenso behandelt, nur mit 3,9 g Roheisen als Reductionsmittel:

1	Destillation, 3mal zur Trockenheit mit 15 cc	=	0,1450 mg NH_3
2	« « « « « «		0,0175 « «
3	« « « « « «		0,0150 « «
4	« « « « « «		0,0250 « «
5	« « « « « «		0,0100 « «
6	« « « « « «		0,0225 « «

Im Ganzen (NH_3 fährt fort sich zu entwickeln) 0,235 mg NH_3 .

Das heisst es wurde ein Ueberschuss von 0,085 mg Ammoniak über die allen vorhandenen salpetersauren Salzen entsprechende Menge erhalten; und der Versuch war noch immer nicht zu Ende.

Nach obigen Resultaten ist es wahrscheinlich, dass ein Theil des Ammoniaks, welches sich mit in eisernen Kesseln erzeugtem Dampfe verdichtet, von der Reduction der im Speisewasser vorhandenen salpetersauren Salze herrührt.

Neues Verfahren zur Bestimmung von salpetersauren Salzen im Trinkwasser. In einer Probe Passaicwasser vom 26. November fanden sich bei Untersuchung von 500 cc 0,002 Theile Ammoniak und 0,02 Theile aus organischen Substanzen entstandenes Ammoniak in 100000 Theilen. Die gewöhnliche, ein Liter enthaltende Retorte wurde hierzu benutzt und nachdem, im zweiten Theil der Operation, sich durch den Zusatz von 50 cc übermangansaurer Kalis und einer Lösung von Kalihydrat kein weiteres Ammoniak entwickelte, wurde mit dem Sieden nur so lange ausgesetzt, als nothwendig war um 6 g fein zertheiltes Zink und schwammiges Kupfer hinzuzufügen. Die übermangansaure Kali enthaltende Flüssigkeit färbte sich sofort grün und innerhalb zwei Minuten durch Bildung von Manganoxhydroxyd röthlich braun. Von den Destillaten lieferten:

1) 100 cc	=	0,09 mg NH_3	5) 100 cc	=	0,02 mg NH_3
2) «	=	0,25 « «	6) «	=	0,01 « «
3) «	=	0,15 « «	7) «	=	0,00 « «
4) «	=	0,09 « «	Im Ganzen = 0,61 mg NH_3 ;		

Da bei der Ammoniakbestimmung 350 cc abdestillirt worden waren, so mussten nach der ersten Destillation jedesmal 100 cc siedendes destillirtes Wasser hinzugesetzt werden.

Die so erhaltene Ammoniakmenge ist etwa das Doppelte der richtigen (siehe oben VI). 50 cc der Lösung des übermangansaurer Kalis wurden

deshalb mit 6 g Zink, Kupfer und Zusätzen von Decilitern destillirten Wassers allein destillirt.

$$1) 100 \text{ cc} = 0,30 \text{ mg NH}_3$$

$$2) \quad \ll \quad = 0,02 \quad \ll \quad \ll$$

$$3) \quad \ll \quad = 0,00 \quad \ll \quad \ll$$

Diese 0,32 mg von den obigen 0,61 mg abgezogen ($= 0,29$), geben 0,214 Theile $\text{HN}\Theta_3$ in 100000, was beinahe genau dem Resultate des älteren Verfahrens entspricht. Die Menge der in der Permanganatauflösung befindlichen salpetersauren Salze wird ein für allemal festgestellt. Dieselbe wird mittelst einer 50 cc-Pipette genau abgemessen und die drei Bestimmungen mit dem Farbenvergleichungsapparat nehmen kaum $1\frac{3}{4}$ Stunden in Anspruch.

Wenn man Zeit hat, so kann man noch grössere Genauigkeit erzielen, indem man vor der Hinzufügung des Zinks und Kupfers, die Retorte abkühlen und sie eine Stunde lang, oder noch besser über Nacht, stehen lässt.

Bei diesem Verfahren wird vorausgesetzt, dass weder stickstoffhaltige organische Verbindungen noch Ammoniak selbst durch übermangansaures Kali zu salpeter- und salpetrigsauren Salzen oxydirt werden. Wäre dies dennoch der Fall, so hätte das Verfahren keinen Werth. Geeignete Versuche werden angestellt werden um diese Fragen zu entscheiden. Vorläufig weist die Uebereinstimmung der durch das neue und das alte Verfahren gefundenen Resultate darauf hin, dass in diesen Fällen wenigstens die Oxydation, wenn überhaupt welche stattfand, zu gering war, um das Ergebniss zu beeinflussen. *)

II. Bestimmung von Salpetersäure durch Umwandlung in Ammoniak.

A. In neutraler Auflösung.

1. 28 g dünne Zinkblechschnitzel mit aus einer Auflösung von Kupfersulfat niedergeschlagenem, schwammigem Kupfer wurden in einer Flasche mit 0,58 g $\text{KN}\Theta_3$ und 50 cc Wasser bis zur Trockenheit destillirt. Die Destillate wurden in Normalsäure aufgefangen und mit der Normalnatronlösung titirt. Die Destillate entsprachen $11,47\%$ $\text{KN}\Theta_3$.

*) Seitdem ich Obiges schrieb, erschien eine Mittheilung von HH. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 10, 1936, worin es heisst, dass ihren Versuchen nach Ammoniak nicht durch übermangansaures Kali oxydirt werde, dass sich aber Anilin in nicht unbedeutende Mengen von salpeter- und salpetrigsauren Salzen zerlege.

Der Rückstand wurde mit Zusatz von 15 cc Wasser 48 Stunden stehen gelassen und dann nochmals destillirt. Dies wurde in Zwischenräumen von 20 Minuten dreimal wiederholt und jedesmal wurden 15 cc Wasser hinzugesetzt. Diesen 60 cc entsprachen 2,26 %.

2. Man verfuhr wie oben, nur dass 42 Stunden verstrichen, ehe die ersten 50 cc destillirt wurden. Resultat 54 %. Nach dreimaliger weiterer Destillation mit je 15 cc erhielten wir 1,11 %. Drei weitere Destillationen nach Zusatz von 12 g Zinkschnitzeln ergaben 2,43 %. Total 57,54 %.

3. Mit 15 g Kupfer, das aus einer schwefelsauren Kupferlösung durch Ausfällung mit weichen Eisenspänen gewonnen worden war, ergaben sich, nach acht Destillationen, aus 145 cc Flüssigkeit nur 23,5 %, obgleich der Rückstand jedesmal eine Zeit lang stehen gelassen wurde. Dieser Versuch beweist, dass schwammiges Kupfer nöthig ist.

4. 25 g Zink wurden 10 Minuten lang in einer warmen, tief gefärbten Lösung von schwefelsaurem Kupfer gelassen. Eine grosse Menge von rothem, schwammigem Kupfer wurde niedergeschlagen (in einer kalten, verdünnten Lösung hätte man einen schwarzen Niederschlag erhalten). Die Destillation wurde nach 20 Stunden begonnen und ergab 81,6 %. Drei weitere mit Wasser allein, und eine mit Zugabe von 1 g Soda waren erfolglos.

B. In alkalischer Auflösung.

5. 28 g Zinkschnitzel und KupfERNiederschlag wie oben wurden mit 50 cc Wasser und 0,498 g $\text{KN}\Theta_3$ (ebensoviel wie in den Versuchen 2, 3 und 4) nebst 7 g Aetzkali eine Stunde lang stehen gelassen und dann destillirt. Resultat 97 %. Weitere Destillation blieb ohne Erfolg, obgleich eine zweite Flasche und eine zweite Lampe gebraucht wurden und der Inhalt nochmals vollständig destillirt ward.

C. In alkalischer Auflösung mit Roheisen.

6. In einem ähnlichen Apparat wurden 0,4281 g $\text{KN}\Theta_3$ mit 60 g grauem Roheisen und 40 cc 15 procentiger KOH -Auflösung destillirt. Die Destillation ging ruhig vor sich und dauerte kaum $\frac{3}{4}$ Stunden. Resultat 100 %.

7. Die Analysen in diesem Versuch wurden alle mit denselben 60 g Roheisen gemacht.

Lösung cc	K N O ₃ g	Blieb kalt stehen	Destill. dauerte	Gefunden g	Differenz
a. 50 aq.	—	—	1 Stunde	0	—
b. 40 K O H 15 %	—	1/2 Stunde	1 3/4 "	0	—
c. 30 aq.	0,4442	1 "	1 "	0,43317	—
15 "	—	—	—	0,00705	—
Im Ganzen				0,44022	— 0,00398
e. 65 aq.	0,49789	3 "	1 3/4 "	0,49462	— 0,00327
f. 50 "	0,49789	—	1 1/2 "	0,4926	— 0,00529
g. 50 "	0,49789	—	1 1/2 "	0,4931	— 0,00478
h. 50 "	0,49789	—	1 1/4 "	0,49613	— 0,00176
15 "	—	—	3/4 "		
i. 50 "	0,49789	—	1 3/4 "	0,4926	— 0,00529
15 "	—	—	3/4 "		
15 "	—	12 "	3/4 "		
k. 50 "	0,49789	—	1 3/4 "	0,49663	— 0,00126
15 "	—	—	3/4 "		
15 "	—	—	3/4 "		

Mit Ausnahme von 6 g K O H (in b) wurde kein Alkali benutzt. Nach acht Analysen mit den 60 g Roheisen und nachdem in jedem Falle alles Ammoniak, das zu bekommen war, sich entwickelt hatte, war das Resultat gleich 99,75 % des anfänglich hinzugesetzten Salpeters. Die Flüssigkeit brauste beim Sieden nicht auf, und in Versuch 6, bei welchem sich das theoretische Resultat ergab, dauerte die Destillation nur 3/4 Stunden d. h. nicht so lange als in den vorhergehenden.

Obige Versuche stützten sich auf die Annahme, dass der Kohlenstoff im Roheisen die positive Elektrode eines galvanischen Paares bilde und zur Reduction nothwendig sei. Um dies zu erproben, wurden 60 g feine Späne des weichsten schwedischen Schmiedeeisens mit 0,5025 g K N O₃ + 50 cc einer 15procentigen K O H-Lösung erwärmt, 16 Stunden lang stehen gelassen und dann destillirt. Resultat 37,89 %. Sehr fein zertheilter natürlicher Graphit 2,7 g und Wasser 50 cc wurden dann beigegeben, allein eine nochmalige Destillation ergab nur 4,4 %.

Dieses Resultat wurde durch Wiederholung des Versuchs in etwas veränderter Form bestätigt. 55 g des weichsten und feinsten Eisendrahts, der zu bekommen war, wurden klein geschnitten, mit Alkali und Säure gereinigt und dann mit 0,4555 g salpetersaurem Kali und 40 cc einer 15procentigen K O H-Lösung destillirt. Resultat nur 32,5 %.

D. Untersuchung der Gase aus neutralen Lösungen.

In A wurden Zinkschnitzel von sehr dünnem mit der Scheere in feine Streifen geschnittenem Blech benutzt; da aber Prof. Thorpe*) angibt, dass das Zink 0,084 mm dick sein solle, so verschafften wir uns eine Bohrmaschine um möglichst feine Späne zu bekommen.

8. Zinkspäne 40 g und Kupferniederschlag wurden mit 0,5113 g $\text{KN}\Theta_3$ und 40 cc $\text{H}_2\Theta$ destillirt und ergaben 80,78 %. Ein Zusatz von 40 cc einer 15procentigen $\text{K}\Theta\text{H}$ -Lösung bewirkte keine weitere Entwicklung von Ammoniak bei nochmaliger Destillation, und ist es daher wahrscheinlich, dass Stickstoff in anderer Form entwich.

9. Im vorigen Versuch wurde sofort destillirt, diesmal hingegen bei denselben Mengen erst nach Ablauf einer Stunde. Resultat 95,85 %. Ein Zusatz von Kalilauge blieb ohne Erfolg.

10. Um zu ermitteln, ob es möglich sein würde das Ammoniak vollständig wiederzugewinnen, wenn man lange genug wartete, ehe man zur Destillation schritt, wurden dieselben Mengen wie in 8 und 9 erst nach drei Stunden destillirt. Nur 93,34 % wurden erhalten.

11. Eine Flasche mit 15 g Zink und Kupferniederschlag nebst 1,5 g $\text{KN}\Theta_3$ wurde mit einer Schlange und einem Kühlrohr so verbunden, dass das Wasser in die Flasche zurücklief und die Gase in eine Absorptionsspectrum-Röhre (1 m lang und an beiden Enden mit Glasplatten versehen) strömten. Bald nach der Anwendung von Hitze zeigte das Spectroskop die Gegenwart von $\text{N}_2\Theta_4$ an. Auf diese Weise konnte man die Dämpfe von $\text{N}_2\Theta_4$ deutlich wahrnehmen, wenn die Menge des salpetersauren Salzes, das reducirt werden sollte, im Vergleich zu der des zu diesem Zwecke benutzten Zinks nicht sehr gering war. Es scheint also, dass ein Theil des Stickstoffs als Oxyd entweicht und dass die Menge desselben um so geringer als die der Reductionsmittel grösser ist.

Um zu ermitteln, ob Zink oder Kupfer allein die Bildung des Oxyds bewirkten, wurde jedes der beiden Metalle in feiner Zertheilung mit einer $\text{KN}\Theta_3$ -Auflösung gekocht, der Dampf verdichtet und die Gase in die Absorptionsröhre geleitet. Es zeigten sich keine Absorptionslinien, bis man dem Kupfer etwas Zink oder dem Zink etwas Kupfer beigab — dann aber wurden sie sehr auffallend.

*) Journ. Chem. Soc. 11, 1873.

E. Bewirkt Kupfer allein die Reduction von salpetersauren Salzen zu Ammoniak?

Bekanntlich ist der durch Zink aus einer schwefelsauren Kupferlösung gewonnene Niederschlag roth, wird nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit dunkler, und nimmt endlich, wenn das Kupfersalz durch das schwefelsaure Zink ersetzt ist, eine schwarze Farbe an. Gladstone und Tribe*) haben nachgewiesen, dass die Bildung des schwarzen Niederschlags von einer secundären Wirkung herrührt, und dass derselbe auf 100 Theile Kupfer 74 Theile Zink enthält. Ohne diese Resultate der HH. Gladstone und Tribe zu kennen, dürfte man vernünftigerweise annehmen, dass der schwarze Niederschlag aus fein zertheiltem Kupfer bestehe. Ohne weitere Beimischung von Zink, ausser was er schon enthält, wirkt derselbe kräftig reducirend, wie es folgender Versuch beweist:

12. 14 g des sorgfältig gewaschenen Niederschlags wurden mit 0,2489 g KNO_3 und 15 cc Wasser erwärmt. Anfangs entwickelten sich rothe Dämpfe und man erhielt eine Ammoniakmenge, welche 9,71 % des salpetersauren Salzes entsprach.

13. Verschiedene Portionen des Niederschlags wurden mit schwefelsaurem Kupfer und verdünnter Schwefelsäure so lange behandelt und sorgfältig gewaschen, bis keine Spur von Zink zurückblieb. Das so gewonnene, reine, schwammige Kupfer war glänzend roth. Jede Spur von Ammoniak wurde dann entfernt, indem man dasselbe so lange mit Wasser in einem Destillationsapparate erhitze, bis das Destillat beim Nesslerisiren kein Ammoniak mehr erkennen liess. Bei drei Versuchen mit 6 bis 10 g Kupfer und KNO_3 -Auflösung von verschiedener Stärke, fand sich kein Ammoniak oder doch so wenig, dass dasselbe mit der Nessler'schen Probe nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Beim ersten Versuch bewirkte nicht einmal der Zusatz von Kalihydrat die Entwicklung von Ammoniak.

14. Ein ganz anderes Resultat wurde erhalten bei der Digestion von reinem Zink in einer neutralen KNO_3 -Lösung. 5 g Zink und 2,446 mg KNO_3 wurden mit 3 Portionen Wasser von je 15 cc destillirt und ergaben 0,31 mg Ammoniak. Drei weitere Destillationen mit je 15 cc Wasser ergaben noch 0,01 mg. Die Menge des KNO_3 entsprach 0,41 mg Ammoniak. Wenn also die Zinkfläche sehr gross ist im Ver-

*) Journ. Chem. Soc. 11, 452.

gleich zu der Menge des $\text{KN}\Theta_3$, so wird eine beträchtliche Quantität des letzteren reducirt.

Zum Schluss möchte ich meine Auerkennung für den Beistand meines Assistenten, Dr. Geo. A. Prochazka, bei den obigen ziemlich mühsamen Versuchen aussprechen.

Zur Butterprüfungsmethode von Hehner.

Aus der milchwirthschaftlichen Versuchs-Station Raden.

Von

Dr. W. Fleischmann und Dr. P. Vieth.

Referent: Dr. W. Fleischmann.

Die in dieser Zeitschrift 16, 145—156 (1877) ausführlich beschriebene Methode der Prüfung der Butter auf Verfälschung mit fremden Fetten von Hehner und Angell beansprucht nach zwei Seiten hin ein besonderes Interesse. Zunächst eröffnet sie unsern Anschauungen über die Constitution des Butterfettes neue Gesichtspunkte, und weiter erscheint es von grosser Wichtigkeit, näher zu prüfen, ob sie der in jüngster Zeit allorts mit regem Eifer angestrebten Controle der Nahrungsmittel in der That das leistet, was sie nach Hehner's Behauptung leisten soll. Hehner und Angell geben bekanntlich auf Grund ihrer Arbeiten an, dass die drei Säuren Palmitin-, Stearin- und Oleinsäure für alle rein dargestellten und von ihnen geprüften Fette thierischen Ursprungs mit alleiniger Ausnahme des Butterfettes durchschnittlich in Summa 95,5 %, für letzteres aber 87,5 % betragen, und betrachten eine Buttersorte als verfälscht, sobald das aus derselben dargestellte reine Fett bei der vorgeschriebenen Prüfung eine Zahl liefert, welche grösser als 87,5 % oder höchstens als 88,0 % ist. Treffen diese Angaben zu, so lässt sich leicht berechnen, mit wie vielen Procenten eines fremden thierischen Fettes eine Probe des aus verfälschter Butter dargestellten reinen Fettes versetzt ist, und zwar, wenn man mit x die Procentzahl des zugesetzten fremden Fettes und mit m die für die Summe der genannten drei Fettsäuren gefundene Procentzahl bezeichnet, durch die einfache Formel

$$x = (m - 87,5) \cdot 12,5.$$

Bisher wurde nach dem Vorgang von Völcker und Bromeis ziemlich allgemein angenommen, dass das Butterfett enthalte: