- 6) Wenn der Werth für den constanten Fehler des Ebullioskops dem Biere gegenüber bekannt ist, so kann der Fabrikant, falls dies wünschenswerth erscheint, das Instrument für Bier justiren. Da die Procentscala beweglich ist, und sich abnehmen lässt, könnten auch für dasselbe Instrument zwei Scalen angefertigt werden, die eine für Bier, die andere für reine Spiritusmischungen. Christiania, im Februar 1879.
-

Ueber die Bestimmung der Nitrate in sehr verdünnten Lösungen.

Von

Albert R. Leeds.

Verschliesst man eine Kochflasche mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen, in dessen einer Bohrung eine Welter'sche Sicherheitsröhre angebracht ist, während die andere die Röhre trägt, welche die Dämpfe in das zu colorimetrischer Prüfung geeignete und zugleich als Condensator dienende Glasrohr führt, stellt man somit einen Apparat dar, wie er häufig zum Abdestilliren geringer Mengen Ammoniak, sei es prä-existirender, sei es aus Nitraten durch Reduction erzeugter, gebraucht wird, so kann man sicher sein, dass derselbe bei quantitativen Bestimmungen falsche Resultate liefert und sich zur qualitativen Nachweisung geringer Mengen von Ammoniak oder von Nitraten gar nicht eignet.

Wenn man einen solchen Apparat auf's Sorgfältigste mit ganz ammoniakfreiem Wasser reinigt, liefert er doch, wenn darin reines Wasser destillirt wird, ein Destillat, welches auf das Nessler'sche Reagens schwach reagirt. In höherem Grade ist dies der Fall, wenn in die Flasche mit Kupfer überzogenes Zink oder fein zertheiltes graues Roheisen, welches ich vor Kurzem zur Reduction der Nitrate in alkalischer Lösung empfohlen habe, bringt.

Ein Beispiel wird diesen Ausspruch beweisen. 4 g fein zertheilte Zinkspäne wurden mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd behandelt, die so resultirende Kupfer-Zink-Batterie durch Asbest filtrirt, zwanzigmal mit destillirtem und endlich mit ganz ammonfreiem Wasser gewaschen. Die Menge des Waschwassers betrug im Ganzen 1250 cc. Fein zertheiltes graues Roheisen wurde in derselben Weise behandelt.

Beide wurden mit Wasser in Kochflaschen von obiger Einrichtung destillirt, nachdem man daraus 3 mal 50 cc Wasser destillirt hatte. Erhalten wurden folgende Resultate:

			Kupfer-Zink.	Roheisen.
1. Destillation	50 cc	Wasser . . .	0,04 mg $H_3 N$	0,03 mg $H_3 N$.
2. -	50	« . . .	0,01 « «	0,01 « «
3. -	50	« . . .	0,01 « «	0,03 « «
4. -	50	« . . .	0,05 « «	0,01 « «
5. -	50	« . . .	0,03 « «	0,01 « «
6. -	50	« . . .	0,01 « «	0,01 « «
7. -	50	« . . .	0,02 « «	0,02 « «
8. -	50	« . . .	0,01 « «	—
Total . . .			0,18 mg $H_3 N$	0,11 mg $H_3 N$.

Man erhielt die höheren Resultate, wenn man die Destillation zur Trockne fortsetzte. Die Destillationen wurden bei der achten unterbrochen; aber es ist möglich, dass man gleiche Resultate erlangt haben würde, wenn man die Operation unbestimmte Zeit hindurch fortgesetzt hätte.

Der oben beschriebene Apparat ist daher durch einen viel einfacheren zu ersetzen, mit welchem gute Resultate erhalten werden. Er besteht nur aus einer tubulirten Retorte mit Glasstopfen, deren Hals so tief wie möglich in das zur colorimetrischen Vergleichung bestimmte, in kaltem Wasser stehende Rohr eingeschoben ist. Fugen finden sich somit an dem Apparate nicht.

In diesen mit Wasser vollständig gereinigten Apparat brachte man, nachdem man zunächst dreimal ganz reines Wasser aus der Retorte abdestillirt hatte, sowohl eine wie oben dargestellte Zink-Kupfer-Batterie, als auch 6 g Roheisen und destillirte dann nach Zusatz reinen Wassers wiederum. In je 50 cc der Destillate wurde der Ammoniakgehalt bestimmt. Die erhaltenen Resultate ergeben sich aus folgender Uebersicht:

			Mit Wasser.	Mit Wasser.
1. Destillation	50 cc	Wasser . .	0,01 mg $H_3 N$	0,01 mg $H_3 N$.
2. -	50	« . .	0,0075 « «	0,0025 « «
3. -	50	« . .	0,0025 « «	0,0025 « «
			Mit Cu-Zn.	Mit Roheisen.
4. Destillation	50 cc	Wasser . .	0,01 mg $H_3 N$	0,02 mg $H_3 N$.
5. -	50	« . .	0,005 « «	0,005 « «
6. -	50	« . .	0,0025 « «	—

Es ergibt sich somit, dass — falls kleine Spuren der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs nach der genannten Methode qualitativ nach-

gewiesen werden sollen — der Gebrauch von Kautschukstöpseln vermieden und aus dem Apparate nach dem Einbringen des reducirenden Körpers so lange Wasser destillirt werden muss, bis in dem Destillate Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden kann; erst dann darf man die zu prüfende Substanz in die Retorte bringen. In der That nahmen 4 g vollständig gewaschenen Kupfer-Zinks beim Uebertragen in die Retorte durch Berührung mit der Luft so viele stickstoffhaltige Substanzen aus derselben auf, dass bei drei Destillationen eine Reaction, welche 0,0175 mg Ammoniak entspricht, erhalten wurde.

Diese Resultate bieten eine Erklärung, weshalb man bei Destillation von Roheisen mit einer Natronlösung kleine Quantitäten Ammoniak erhielt *) und weshalb ein kleiner Ammoniaküberschuss erhalten wurde, als man geringe Mengen von Alkali-Nitraten unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Roheisen reducirt.

In dem neu vorgeschlagenen, oben beschriebenen Apparat lieferte Roheisen — unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln mit Wasser und verschiedenen Mengen Natron destillirt — keine Spur Ammoniak, das angewandte Roheisen war somit zur Reduction von Nitraten vollkommen geeignet.

Um festzustellen, ob in grossem Ueberschuss angewandtes Roheisen kleine Quantitäten von alkalischen Nitraten gänzlich reduciren, wurden 6 g vollständig gereinigtes Roheisen mit 50 cc Wasser und 0,0061 g salpetersaurem Kali destillirt. Die erhaltene Menge Ammoniak entsprach sehr genau der berechneten. Man kann somit Roheisen allein anwenden, um kleine Mengen von alkalischen Nitraten, wie sie bei der Analyse natürlicher Gewässer vorkommen, zu reduciren.

Um zu bestimmen, wie weit man alkalische Nitrate, wenn sie in verhältnissmässig grosser Menge vorhanden sind, reduciren kann, wurden 6 g Roheisen mit 0,4822 g Kalisalpeter und 75 cc Wasser in eine Kochflasche gebracht, welche mit einem Liebig'schen Kühlapparat in Verbindung war. Man destillirte bis zur Trockne. Das Destillat enthielt 0,0034 g Ammoniak, entsprechend 0,0202 g Kalisalpeter oder 4,2 %. In diesem Falle verhielt sich das Gewicht des Roheisens zu dem des alkalischen Nitrates wie 30 : 1, — im früheren Falle wie 1000 : 1 — auch setzte man hierbei die Destillation fort, bis kein Ammoniak mehr entwickelt wurde.

Stevens Institute of Technology. Hoboken U. S. December 1878.

*) Analytische Beiträge, diese Zeitschrift 17, 280.