





 Open access • Journal Article • DOI:10.1007/BF01307159

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser — [Source link](#)

J. Tillmans, W. Sutthoff

Published on: 01 Aug 1911 - Fresenius Journal of Analytical Chemistry (Springer-Verlag)

Share this paper:    

View more about this paper here: <https://typeset.io/papers/ein-einfaches-verfahren-zum-nachweis-und-zur-bestimmung-von-151f3vdew0>

Ein einfaches Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser.

Von

Dr. J. Tillmans und **Dr. W. Sutthoff.**

Mitteilung aus der chemisch-hygienischen Abteilung (Abteilungsvorsteher: Dr. J. Tillmans) des Städtischen Hygienischen Institutes in Frankfurt a. M. (Direktor: Professor Dr. M. Neisser).

Die Diphenylamin-Schwefelsäure ist ein seit langen Jahren in der Wasseruntersuchungs-Praxis verwendetes Reagens auf Salpetersäure, und es liegt eine grosse Literatur darüber vor.

Trotzdem herrschen über die Reaktion, insbesondere über die zweckmässigste Art der Ausführung und ihre Schärfe weit aus einander gehende Ansichten.

Von besonderer Wichtigkeit ist für die Ermittlung von Milchwässerungen der Nachweis und die Bestimmung von kleinen Mengen Salpetersäure in diesem Nahrungsmittel. Der eine von uns [Tillmans]¹⁾ hat daher die Diphenylamin-Reaktion für diesen Zweck eingehend studiert und dabei gefunden, dass bei den bisherigen Arten der Ausführung der Reaktion grosse Verschiedenheiten in ihrer Schärfe auftreten müssen. Unter bestimmten Verhältnissen und bei Ausschaltung gewisser störender Momente kann aber die Reaktion stets ganz gleichmässig gestaltet werden, so dass es möglich war, sie für Milch zu einem quantitativ kolorimetrischen Bestimmungsverfahren auszuarbeiten.

Bei der Übertragung des kolorimetrischen Verfahrens auf Wasser fanden wir nicht nur, dass das Verfahren ohne weiteres in der entsprechenden Form anwendbar ist, sondern dass die Diphenylamin-Schwefelsäure durch eine geringe Veränderung in der Zusammensetzung auch ein

¹⁾ Zeitschrift f. Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände **20**, 676/707 (1910).

Reagens auf salpetrige Säure abgibt, und dass sich auch diese Reaktion mit Leichtigkeit zu einer quantitativ kolorimetrischen Methode ausarbeiten liess, welche es gestattet, salpetrige Säure in den geringsten Mengen neben Salpetersäure im Wasser nachzuweisen und zu bestimmen.

Wir berichten im folgenden ausführlich über die beiden Verfahren.

Die Literatur über die Diphenylamin - Schwefelsäure ist von Tillmans¹⁾ ausführlich angegeben.

Wir wiederholen hier nur unter zweckentsprechenden Änderungen, beziehungsweise Ergänzungen, diejenigen Tatsachen und Ansichten, die sich aus diesen Literatur-Angaben ergeben. Danach ist die Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure eine Oxydations-Reaktion, die nicht nur durch Salpetersäure, sondern auch durch die meisten sonstigen Oxydationsmittel hervorgerufen wird. Über die Natur und die Konstitution des entstehenden blauen Farbstoffes ist nichts bekannt.

Die Art der Ausführung der Reaktion ist ausserordentlich verschieden. Die meisten Forscher, die über die Reaktion Versuche an-

¹⁾ A. W. Hofmann, *Annalen d. Chemie u. Pharm.* **132**, 160. — Conrad Laar, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **15**, 2086 (1882). — Isidore Bay, *Bemerkungen zur Reaktion des Diphenylamins mit Salpetersäure*, *Comptes rendus* **140**, 796. — E. Kopp, *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin* **5**, 284 (1872). — A. Wagner, *diese Zeitschrift* **20**, 338. — Reffaële Cimmino, *Zur Steigerung der Empfindlichkeit der Salpetersäure-Reaktion mit Diphenylamin bei Wasseruntersuchungen*, *Zeitschrift f. angew. Chemie* **38**, 429 (1899). — Rudolf Woy, *Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser*, *Zeitschrift f. öffentl. Chemie* **8**, 301 (1902). — J. König, *Die Untersuchung landwirtschaftl. u. gewerbl. wichtiger Stoffe*, 3. Aufl. 1906, Berlin, Paul Parey. — Möslinger, *Ber. über die 7. Versammlung bayrischer Chemiker in Speyer 1888*, Berlin 1889. — Utz, *Nachweis von Salpetersäure in Wasser und Milch*, *Pharm. Zeitung* **45**, 229 (1900). — G. Frerichs, *Qualitativer Nachweis von Salpetersäure durch die Diphenylamin-Reaktion*, *Archiv d. Pharmazie* **243**, 86 (1905). — Rothenfusser, *Welchen Wert hat der Nachweis der Nitrate für die Beurteilung der Milch*, *Zeitschrift f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussmittel* **13**, 353 (1909). — P. Soltsien, *Bemerkungen zu den gebräuchlichsten Reaktionen auf Salpetersäure*, *Pharm. Zeitung* **51**, 765 (1906). — P. Soltsien, *Zeitschrift f. öffentl. Chemie* **3**, 63 (1897). — Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- u. Genussmitteln, Berlin, Julius Springer 1897. — Tiemann-Gärtner, *Handbuch d. Untersuchung u. Beurteilung der Wässer* 4. Aufl. 1895, Braunschweig, Friedrich Vieweg & Sohn. — Klut, *Nachweis und Bestimmung von Salpetersäure im Wasser und Abwasser*, *Mitteilung aus der Königl. Prüfungsanstalt f. Wasserversorgung und Abwasserbeseitigung* 1908, Heft 10, Seite 86/101.

gestellt haben, haben auch eine neue Ausführungsart angegeben, oder zu einer alten Abänderungsvorschläge gemacht. Wir erwähnen nur einige der wichtigsten Arten der Ausführung der Reaktion:

Möslinger hat folgendes Verfahren angegeben, das zwar eigentlich für Milch ausgearbeitet ist, das aber eben so gut für Wasser angewendet werden kann: $\frac{1}{2}$ *ccm* des zu prüfenden Wassers lässt man in 2 *ccm* Diphenylamin-Schwefelsäure, die sich in einem kleinen Porzellan-Schälchen befindet, vorsichtig eintropfen; nach einigen Minuten ruhigen Stehens wird das Schälchen ganz leicht und vorsichtig umgeschwenkt. Man lässt dann wieder einige Minuten stehen, wiederholt das leichte Umschwenken, und erst nachdem die blauen Farbstoffstreifen sich deutlich zeigen, schüttelt man kräftiger um. Für die Herstellung der Diphenylamin-Schwefelsäure werden 0,02 *g* Diphenylamin in 20 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) gelöst und dann mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100 aufgefüllt.

Die Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurteilung von Nahrungs- und Genussmitteln, sowie Gebrauchsgegenständen, für das Deutsche Reich schreiben beim Kapitel Wasser folgende Reaktion vor: In einem kleinen Schälchen werden einige kleine Körnchen reines Diphenylamin in 5 *ccm* reiner, konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Hiernach lässt man langsam 1 *ccm* des zu prüfenden Wassers zufließen und rührt um.

Tiemann-Gärtner geben folgende Vorschrift: Man fügt zu 1 *ccm* des zu prüfenden Wassers in einer weissen Porzellanschale einige Körnchen Diphenylamin und zweimal schnell hintereinander je 0,5 *ccm* reine konzentrierte Schwefelsäure.

J. König gibt die Möslinger'sche Vorschrift und die Vorschrift der Vereinbarungen an.

Klut verfährt in der Weise, dass er in einer kleinen Porzellanschale 1 *ccm* des zu untersuchenden Wassers mit 2—3 *mg* Diphenylamin versetzt, dann langsam 1 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure eintropfen lässt und die Reaktion innerhalb 5 Minuten beobachtet.

Rothenfusser untersucht in folgender Weise auf Salpetersäure: In eine flache Meissener Porzellanschale von etwa 6,5—7 *cm* Durchmesser werden 2 *ccm* reine Schwefelsäure (1,84 spezifisches Gewicht) gegeben, aus einem Streuglas etwas kristallisiertes Diphenylamin aufgestreut und dann 1 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit aus einer Pipette langsam auflaufen gelassen.

Cimmino beobachtete, dass Anwesenheit von Salzsäure im Reagens die Reaktion wesentlich verschärft. Er gibt deshalb in ein Reagensglas zu 1 *ccm* des zu prüfenden Wassers 3—4 Tropfen salzsäurehaltige (5—10 %) Diphenylamin-Schwefelsäure, dann 2 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und schüttelt durch.

Von Hefelmann und Utz ist vorgeschlagen worden, die Cimmino'sche Reaktion lieber als Schicht-Reaktion ohne Durchschütteln auszuführen.

Diese Vorschriften könnten noch um einige weitere vermehrt werden, indessen verzichten wir darauf, noch mehr anzuführen. Jedenfalls ergibt sich aus den genannten Beispielen, wie gross die Verschiedenheit der Reaktions-Anstellung ist.

Dementsprechend wird auch die Schärfe der Reaktion von den einzelnen Autoren sehr verschieden angegeben.

Die Reaktion nach Möslinger soll noch eben 2, ganz sicher 3—4 *mg* Salpetersäure im Liter erkennen lassen.

Cimmino will dagegen noch 1 *mg* im Liter nachweisen können.

Nach Tiemann-Gärtner's Vorschrift sollen 5 *mg* Salpetersäure im Liter nachgewiesen werden können.

Klut konnte dagegen erst 7,5 *mg* Salpetersäure im Liter nachweisen, ein Befund, der sich ungefähr mit der Angabe von Rothenfusser deckt.

Soltsien, Utz und Klut machen darauf aufmerksam, dass bei der Diphenylamin-Reaktion unter Umständen Täuschungen durch Filtrierpapiere entstehen können, da viele Handelspapiere Nitrate enthalten.

Nach Soltsien soll die salpetrige Säure nicht mit Diphenylamin reagieren, ja sogar die Salpetersäure-Reaktion stören.

Rothenfusser dagegen behauptet, dass sich Nitrite gegen Diphenylamin-Schwefelsäure folgendermaßen verhalten: Die Reaktion tritt viel rascher ein als bei Salpetersäure. Eine Lösung von 1 *g* Natriumnitrit auf 100 000 Teile Wasser ergibt ziemlich rasch, fast sofort, eine Reaktion. Beim Durchschütteln aber verschwindet die Färbung vollständig.

Tillmans fand, dass es hauptsächlich zwei Momente sind, die die Reaktion verschieden ausfallen lassen, nämlich: 1. Der Gehalt des Wassers an Chloriden und 2. die Konzentration der Schwefelsäure in der endgültigen Reaktionsflüssigkeit.

Lösungen von Kaliumnitrat in destilliertem Wasser, bei denen der Salpetersäure-Gehalt 1, 3 und 10 *mg* im Liter betrug, wurden sowohl ohne, als auch mit Zusatz von verschiedenen Mengen von Chloriden der Reaktion nach Möslinger unterworfen. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktion dann, wenn gar keine Chloride vorhanden waren, nicht eintrat. Bei 4000—700 *mg* Chlor im Liter war die Reaktion nach Möslinger gleichmäßig stark positiv, während bei 150 *mg* Chlor im Liter die Reaktion bei 1 und 3 *mg* Salpetersäure im Liter erheblich schwächer war als bei den höheren Chlorgehalten.

Dieser Versuch zeigt, dass die Anwesenheit von genügenden Chlormengen von ausschlaggebender Bedeutung für das Gelingen und die Schärfe der Reaktion ist.

Die wenigsten natürlichen Wasser werden aber die Chlormengen enthalten, die nach diesem Versuch notwendig sind, um die Reaktion bei niedrigem Nitratgehalt entstehen zu lassen. Sicherlich liegt also im Chlorgehalt einer der Gründe für den unsicheren Ausfall der bisherigen Diphenylamin-Reaktionen bei natürlichen Wassern.

Bei Ausführung der Möslinger'schen Reaktion bemerkt man, dass die blauen Farbstoffstreifen immer da zuerst auftreten, wo Schwefelsäure und Wasser sich mischen. Dieser Umstand legte die Vermutung nahe, dass die Schwefelsäure gerade eine bestimmte Stärke haben muss, in dem Sinne, dass vielleicht zu konzentrierte, sowie zu verdünnte Säure den blauen Farbstoff zersetzen, beziehungsweise gar nicht entstehen lassen.

Bei den oben erwähnten Ausführungsformen der Reaktion ist fast für jede Art der Reaktion eine andere Schwefelsäure-Konzentration in der Reaktions-Flüssigkeit vorhanden. Aber auch bei derselben Reaktion wird die Folge des Schichtens, Mischens und Eintropfens sein, wie es die Reaktionen vorschreiben, dass die Schwefelsäure-Konzentration an der Berührungsstelle von Wasser und Schwefelsäure stets mehr oder weniger vom Zufall abhängig ist.

Wenn der blaue Körper in einer bestimmten Schwefelsäure-Konzentration beständig wäre, so könnte bei Anwendung dieser richtigen Konzentration die Diphenylamin-Reaktion wie jede andere im Reagenrohr unter Durchschütteln ausgeführt werden. Der blaue Körper müsste dann sicherer als beim Schichten und Mischen entstehen.

Versuche, bei denen zum Diphenylamin-Schwefelsäure-Reagens nach Möslinger ansteigende kleine Wassermengen zugegeben wurden, und

bei denen mit 2 *ccm* dieses mit Wasser verdünnten Reagenses $\frac{1}{2}$ *ccm* salpetersäurehaltiges Wasser (mit den notwendigen Mengen von Chloriden) vermischt wurden, ergaben, dass in der Tat die obige Vermutung das Richtige trifft. Bei einer bestimmten Schwefelsäure-Konzentration färbt sich die ganze Flüssigkeit, auf diese Weise behandelt, nach und nach auch bei sehr geringen Gehalten an Salpetersäure prachtvoll blau. Die Reaktion tritt dabei ganz gleichmäßig auf, entsprechend dem Nitratgehalt, und der blaue Farbstoff ist relativ beständig, so dass er in seiner Stärke bestimmt werden kann.

I. Salpetersäure.

Das Reagens für die Prüfung auf Salpetersäure bereitet man wie folgt: 0,085 *g* Diphenylamin werden in einen 500 *ccm*-Messkolben gebracht und 190 *ccm* verdünnte Schwefelsäure (1 + 3) aufgegossen. Darauf wird konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und umgeschüttelt. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit so stark, dass das Diphenylamin schmilzt und sich löst. Man füllt mit konzentrierter Schwefelsäure weiter auf, fast bis zur Marke; dann wird abgekühlt, nach dem Abkühlen mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt und gemischt. Das Reagens ist, in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt, unbegrenzte Zeit haltbar.

Zur Prüfung eines Wassers auf Vorhandensein von Salpetersäure setzt man zu 100 *ccm* Wasser zunächst 2 *ccm* einer kalt gesättigten Kochsalzlösung (*natrium chloratum purissim. pr. analys.*) zu. Man misst dann mit einer genauen, in $\frac{1}{100}$ geteilten 1 *ccm*-Pipette 1 *ccm* des Wassers in ein Reagensrohr und lässt 4 *ccm* Reagens an der Wand des Reagensrohres langsam herunter fließen. Nach kurzem, kräftigem Durchschütteln kühlt man sofort unter der Wasserleitung ab und lässt unter mehrmaligem Umschütteln das Röhrchen eine Stunde lang stehen. Nach dieser Zeit ist in allen Fällen die stärkste Farbe erreicht. Bei Anwesenheit von Salpetersäure ist die Schwefelsäure auch bei den geringsten Salpetersäure-Gehalten prachtvoll blau gefärbt.

Die blaue Farbe ist nicht dauernd beständig. Nachdem nach einer Stunde die stärkste Blaufärbung erreicht ist, schlägt die Farbe etwa nach weiteren 1—2 Stunden nach und nach um. Sie nimmt einen mehr helleren blauen Ton an und geht dann nach längerer Zeit schliesslich über grünlich in gelb über.

Die Reaktion ist in dieser Form eine der schärfsten, die es überhaupt gibt. 0,1 *mg* Salpetersäure im Liter geben noch eine deutliche Blaufärbung. Bei 0,05 *mg* Salpetersäure im Liter ist die Reaktion negativ.

Die Stärke der Blaufärbung ist genau proportional dem Nitratgehalt, so dass die Reaktion in folgender Weise eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure gestattet: Man stellt zunächst Vergleichslösungen her, indem man in 100 *ccm*-Kölbchen 2 *ccm* kalt gesättigte Kochsalzlösung gibt. Dazu fügt man 0,5, 1, 1,5, 2,0 und 2,5 *ccm* einer Kalium-Nitratlösung, von der jeder Kubikzentimeter 0,1 *mg* Salpetersäure entspricht, (0,1872 *g* Kaliumnitrat im Liter) hinzu, gibt dann 10 *ccm* Eisessig zu und füllt mit destilliertem Wasser auf 100 auf. Man hat also damit Lösungen, die 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 *mg* Salpetersäure im Liter enthalten. Der Eisessigzusatz geschieht deshalb, weil einmal beobachtet wurde, dass in einer solchen Vergleichslösung, die ohne Eisessig hergestellt war, durch Bakterien-Wachstum die Salpetersäure verschwunden war.

Die in dieser Weise hergestellten Vergleichslösungen kann man beliebig lange aufheben, sie verändern ihren Nitratgehalt in keiner Weise.

Führt man nun mit diesen so hergestellten Vergleichslösungen die Reaktion in der oben angegebenen Weise aus, so ergibt sich, dass 1 *mg* eine kräftige Blaufärbung gibt, die nach und nach entsteht, aber nach etwa einer Stunde ihre grösste Stärke erreicht hat. Bei 2 *mg* Salpetersäure im Liter ist die Blaufärbung noch beträchtlich tiefer und bei 2,5 *mg* im Liter so stark, dass Vergleichslösungen mit höheren Gehalten keinen Zweck mehr haben, da die Farben nicht mehr unterschieden werden können.

Enthält ein Wasser mehr Nitrat als 2,5 *mg* im Liter, so muss das zu untersuchende Wasser mit destilliertem Wasser, dem auf 100 *ccm* 2 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung zugesetzt sind, verdünnt werden.

Bei Trinkwasserproben wird man in der Mehrzahl der Fälle, um nach dem Diphenylamin-Verfahren den Nitratgehalt zu bestimmen, auf das doppelte, dreifache, bis zehnfache Volumen verdünnen müssen. Man führt dann bei dem zu untersuchenden Wasser, beziehungsweise seiner Verdünnung zugleich mit den Vergleichslösungen die Reaktion in der oben beschriebenen Art aus. Nach 1 Stunde vergleicht man die Färbungen, indem man die Röhren sowohl im durchfallenden wie im auffallenden Licht, in letzterem Falle, indem man eine weisse Porzellan-

platte dahinter hält, betrachtet. Dabei zeigt sich der geringste Farbenunterschied sehr deutlich. Man unterscheidet noch etwa 0,1—0,2 mg Salpetersäure im Liter in der Farbe. Bei künstlichem Licht ist die Unterscheidung der Farben sehr schwer. Man nimmt daher die Untersuchung zweckmäßig immer nur bei Tageslicht vor.

Meistens ist es zweckmäßig, mehrere Verdünnungen des Wassers nebeneinander zu untersuchen.

Ganz besonders ist darauf zu achten, dass die Einwirkungszeit beim Wasser und den Vergleichslösungen die gleiche ist, denn nur in diesem Falle erhält man vergleichbare Färbungen.

Es ist natürlich nicht zu vermeiden, dass zwischen der Reaktions-Anstellung im ersten und letzten Röhrchen eine gewisse Zeit verstreicht. Die Blaufärbung tritt daher in jedem nachfolgenden Röhrchen etwas später auf als in den vorangegangenen. Dieser Unterschied hat sich aber stets schon nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen vollkommen ausgeglichen, so dass dadurch keine Störung veranlasst wird.

Hat man mehrere Proben oder verschiedene Verdünnungen zugleich mit allen Vergleichslösungen zu untersuchen, so kann man die zwischen der Reaktions-Anstellung im ersten und letzten Röhrchen liegende Zeit dadurch verkürzen, dass man nicht jedes einzelne Röhrchen unter der Wasserleitung kühlt, sondern die Röhrchen in ein Glas einsetzt, durch das kaltes Wasser fortgesetzt zu- und abströmt. Wir benutzen dazu einfach ein Hartglas-Becherglas, in das mittels Schlauchs von der Wasserleitung aus Wasser eingeleitet wird. Auf den Rand des Becherglases hängt man ein umgebogenes Glasrohr, das in das Wasser eintaucht, und dessen anderes Ende mit einem Schlauch verbunden ist, der über dem Abguss hängt. Dieses Rohr lässt man als Heber wirken. Ein Überfließen des Wassers über den Rand des Becherglases kann man, ebenso wie ein Abreißen der Wassersäule des Heberrohres, sehr leicht vermeiden, da die Wasserzuführung sich so reguliert, dass durch gleichzeitiges Einsaugen von etwas Luft in das Heberrohr gerade so viel Wasser abfließt wie zufließt.

In Eiswasser zu kühlen ist nicht zweckmäßig, da dann die Röhrchen meist zu weit gekühlt werden. Bei verschieden stark gekühlten Röhrchen kann aber die Blaufärbung auch bei denselben Gehalten etwas von einander abweichen.

Wenn man sich an die obige Vorschrift hält, so ist aber das Verfahren absolut zuverlässig und immer ganz gleichmäßig.

Bei einer Reaktion von dieser Schärfe ist natürlich die Prüfung aller Reagenzien auf die Abwesenheit von Salpetersäure, beziehungsweise Stoffen, die mit Diphenylamin reagieren, von der grössten Bedeutung.

Im einzelnen ist folgendes zu beachten: Alle Gefässe, in denen gearbeitet wird, sind auf das Sorgfältigste mit destilliertem Wasser zu spülen. Die Reagenzröhrchen werden zweckmässig mit destilliertem Wasser ausgekocht, getrocknet und in einer geschlossenen Schublade aufbewahrt.

Jede Anwendung von Filtrierpapier muss vermieden werden. Auch die besten Analysenfilter für analytische Arbeiten enthalten Nitrate. Derartige Filter gaben, trotzdem sie tagelang auf dem Wasserbade mit destilliertem Wasser ausgezogen wurden, im chloridhaltigen Auszug stets die Reaktion, und es gelang nicht, die Reaktion in diesem Auszug zum Verschwinden zu bringen.

Selbstverständlich muss man ferner das zu prüfende Wasser vor Salpetersäure, beziehungsweise Körpern, wie Chlor, Brom etc., die ebenfalls mit dem Reagens reagieren, schützen.

Alle Reagenzien bewahrt man gut verschlossen an einem gegen Salpetersäure geschützten Ort auf. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Reagenzien nicht auf das Reagensgestell der Arbeitsplätze in die Nähe von Salpetersäure gestellt werden.

Die meisten Schwefelsäuren des Handels sind salpetersäurehaltig. Auch die als purissimum pro analysi bezogene Schwefelsäure enthielt geringe Mengen von Salpetersäure. Eine Schwefelsäure, die völlig frei ist von Salpetersäure, ist aber für diese Untersuchungen eine Voraussetzung, ohne die das Arbeiten unmöglich wäre, da mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure das Reagens schon ohne weiteres schwach bis dunkel blau wird, je nach dem Gehalt an Salpetersäure. Garantiert nach dem Kontaktverfahren hergestellte Schwefelsäure erwies sich ebenfalls als salpetersäurehaltig, was daher rührte, dass die betreffende Fabrik das gebildete Schwefelsäure-Anhydrid in nitrathaltiges Brunnenwasser einleitete. Wir veranlassten die Firma, das Schwefelsäure-Anhydrid in destilliertes Wasser einzuleiten. Die so erhaltene Schwefelsäure ergab die völlige Abwesenheit von Salpetersäure.¹⁾

¹⁾ Die vollkommen salpetersäurefreie Schwefelsäure kann von der hiesigen Firma Dr. Bachfeld & Co., Kaiserstrasse 33, bezogen werden. Der Preis ist ungefähr der gleiche wie der gewöhnlicher reiner Schwefelsäure.

Man prüft die Schwefelsäure am einfachsten auf Salpetersäure in der Weise, dass man in einer Probe im Reagensrohr eine Messerspitze voll Bruzin auflöst; die Säure muss dabei vollkommen farblos bleiben. Die geringsten Mengen von Salpetersäure verraten sich durch eine Rotbis Rosafärbung der Säure. Auch das destillierte Wasser kann Spuren von Salpetersäure und salpetriger Säure enthalten. Man prüft es, indem man zu 100 *ccm* 2 *ccm* gesättigte Kochsalzlösung zugibt und dann in der oben geschilderten Weise die Reaktion ausführt. Ist die Reaktion positiv, so destilliert man einen Teil des Wassers, versetzt 100 *ccm* dieses frisch destillierten Wassers mit 2 *ccm* gesättigter Kochsalzlösung und führt wiederum die Reaktion aus, um zu bestimmen, ob nicht vielleicht das Kochsalz die Veranlassung für die positive Reaktion war.

Alle anderen zu prüfenden Körper löst man in destilliertem Wasser, dem man auf 100 *ccm* 2 *ccm* gesättigte Chlornatriumlösung zumischt und prüft dann mit dem Reagens. Eisessig verdünnt man mit dem chloridhaltigen Wasser zehnfach und unterwirft ihn dann der Reaktion.

Von grösster Bedeutung ist bei unserer Reaktion ein genügender Gehalt an Chloriden in dem zu untersuchenden Wasser, ja man kann sagen, dass die neue Reaktion eigentlich gar keine Reaktion auf Salpetersäure, sondern auf freies Chlor ist. Bei völliger Abwesenheit von Chloriden tritt die Reaktion nämlich auch bei einem Gehalt von 100 *mg* Salpetersäure im Liter innerhalb vier Stunden nicht auf. Lässt man aber in das Reaktionsgemisch einen Tropfen Salzsäure einfallen, so tritt die Blaufärbung bei diesem Gehalt momentan so stark auf, dass die Flüssigkeit nach wenigen Sekunden fast schwarz erscheint.

Wir prüften nun unser Verfahren in der Weise, dass wir von fremder Hand Wasser mit bestimmtem Nitratgehalt herstellen liessen. Die Wasser wurden dann sowohl nach unserm Verfahren als auch daneben zum Vergleich nach den gebräuchlichsten anderen Salpetersäure-Bestimmungsmethoden untersucht. Damit wir aus den Ergebnissen der anderen Methoden nicht schon den Salpetersäure-Gehalt entnehmen konnten, wurde stets zuerst das Diphenylamin-Verfahren ausgeführt. Von anderen Methoden wandten wir das Verfahren nach Noll mit Bruzin-Schwefelsäure an, das Ulsch'sche Verfahren und das gasvolumetrische Verfahren nach Schulze-Tiemann. Beim Ulsch'schen Verfahren führten wir einen blinden Versuch mit allen verwendeten Chemikalien aus und brachten den dabei erhaltenen Wert in Abzug. Dieser blinde Versuch erweist sich bei diesem Verfahren als

notwendig. Man titriert stets einige $\frac{1}{10}$ ccm Natronlauge zurück und würde daher bei Weglassen des blinden Versuches besonders bei niederen Salpetersäure-Gehalten erhebliche Fehler erhalten.

Über die Ergebnisse dieser Versuche gibt die nachfolgende Tabelle Auskunft:

Tabelle 1.

| No. | Zu 1 Liter zugesetzt N_2O_5 (Milligramm im Liter) | N_2O_5 im Liter bestimmt mit, beziehungsweise nach | | | |
|-----|---|--|--------------------------------------|-------|---------------------|
| | | Diphenyl- amin- Schwefel- säure | Bruzin- schwefel- säure (Noll) | Ulsch | Schulze- Tiemann |
| 1 | 4,45 | 4,9 | 4,25 | 4,97 | 4,64 |
| 2 | 3,33 | 3,35 | 2,85 | 2,81 | 3,51 |
| 3 | 0,68 | 0,7 | 0,97 | 0,81 | 0,98 |
| 4 | 5,16 | 5,07 | 5,0 | 4,86 | 5,52 |
| 5 | 9,29 | 9,3 | 9,0 | 8,92 | 9,54 |
| 6 | 23,70 | 20,92 | 23,75 | 23,23 | 23,98 |
| 7 | 57,80 | 50,05 | 58,14 | 56,74 | 56,56 |

Aus dieser Tabelle ergibt sich, dass das Diphenylamin-Verfahren bei niedrigen Gehalten von Salpetersäure (etwa bis 10 mg Salpetersäure im Liter) allen anderen Salpetersäure-Bestimmungs-Verfahren an Genauigkeit mindestens nicht nachsteht. Bei höheren Gehalten wird es wegen der notwendig werdenden starken Verdünnung und der damit verbundenen Multiplikation des Fehlers ungenauer. Unter Umständen wird es aber, wenn man sich schnell über den ungefähren Salpetersäure-Gehalt eines Wassers ein Urteil verschaffen will, auch bei hohen Salpetersäure-Gehalten als approximatives Verfahren gute Dienste leisten können.

Das Verfahren zeichnet sich unseres Erachtens vor den anderen Verfahren besonders durch seine Einfachheit und Schnelligkeit der Ausführung aus. Alle anderen Methoden — auch das Bruzin-Verfahren nach Noll, das bisher das einfachste war, nicht ausgeschlossen — sind zeitraubender und beanspruchen ausserdem bestimmte Apparate. So bedarf man zur Ausführung des Noll'schen Bruzin-Verfahrens mehrerer Hehner'scher Zylinder, beim Ulsch'schen Verfahren ist ein Destillations-Apparat notwendig, und endlich beansprucht das Schulze-Tiemann'sche Verfahren eine recht komplizierte Apparatur, mit welcher umzugehen und richtig zu arbeiten man zuerst lernen muss.

Das Diphenylamin-Verfahren beansprucht nichts weiter als das Reagens, das im Gegensatz zur Bruzin-Schwefelsäure vorrätig gehalten werden kann; ferner eine gesättigte Kochsalzlösung, fünf in wenigen Minuten herzustellende Vergleichslösungen, die beliebig lang aufbewahrt werden können, Reagentgläser und einige Pipetten. Man kann beim Diphenylamin-Verfahren ohne grösseren Zeitaufwand die Bestimmung gleichzeitig mehrfach oder in verschiedenen Verdünnungen ausführen. Dadurch werden die Ergebnisse sicherer. Die Zahlen der Tabelle sind jedesmal aus 4 bis 6 Einzelbestimmungen, die nebeneinander mit den Vergleichslösungen ausgeführt wurden, zum Teil unverdünnt, zum Teil in derselben Verdünnung, zum Teil in verschiedenen Verdünnungen, berechnet.

Ein weiterer erheblicher Vorzug unseres Verfahrens besteht darin, dass man auch bei den minimalsten Gehalten an Salpetersäure mit wenigen Kubikzentimetern Wasser die Untersuchung ausführen kann, wohingegen für die Ausführung des Ulsch'schen und Schulze-Tiemann'schen Verfahrens in diesen Fällen mindestens 1 l Wasser notwendig ist.

Ganz besonders eignet sich unser Verfahren für die Bestimmung von minimalen Gehalten an Salpetersäure bis herab zu wenigen Zehntel Kubikzentimetern. In diesen Fällen ist unser Verfahren nicht nur das einfachste, sondern auch unbedingt das genaueste.

Etwa im Wasser vorhandenes Eisen muss entfernt werden, da Ferrisalze ebenfalls mit Diphenylamin reagieren. Die Entfernung des Eisens kann in bekannter Weise mit Ammoniak erfolgen.

Das vorstehend geschilderte Verfahren bezieht sich einstweilen nur auf die Ermittlung von Salpetersäure in Trink-, Gebrauchs-, Flusswasser etc. Die Anwendung des Verfahrens auf Abwasser dürfte in bestimmten Fällen bedeutungsvoll werden können. So wäre es möglich, auf einfachem Wege bei der Kontrolle biologischer Kläranlagen mit Hilfe unseres Verfahrens in den Abläufen aus den biologischen Körpern den Salpetersäuregehalt, der ja einen wertvollen Anhaltspunkt für das richtige Funktionieren der Körper abgibt, zu ermitteln. Es kann ferner Abwasser geben, wie beispielsweise aus Zuckerfabriken, das neben Zucker organische, stickstoffhaltige Substanzen enthält. In derartigen Abwässern ist es bisher weder nach Ulsch, noch nach Noll mit Bruzin-Schwefelsäure, noch nach Schulze-Tiemann möglich, geringe Salpetersäuregehalte zu bestimmen. Orientierende Versuche zeigten

uns, dass bei Anwendung des Verfahrens auf mit Nitrat versetztes, häusliches, faulendes Abwasser bei Verwendung der auf die oben geschilderte Weise hergestellten Vergleichslösungen etwas zu geringe Gehalte an Salpetersäure gefunden wurden. Die Anwendung des Verfahrens auf Abwasser scheint daher nur eine Frage der Herstellung von geeigneten Vergleichslösungen zu sein. Wir haben die Absicht, die Anwendung des Verfahrens auf Abwasser zu studieren und in einer besonderen Arbeit über die Ergebnisse zu berichten.

II. Salpetrige Säure.

Das Verhalten des Nitratreagens gegen salpetrige Säure ist sehr interessant. In der gleichen Weise ausgeführt, wie oben angegeben, tritt die Reaktion mit salpetriger Säure ebenso auf wie mit Salpetersäure. Auch ist die Stärke der Blaufärbung für 1 mg salpetrige Säure und 1 mg Salpetersäure ungefähr dieselbe. Die Reaktion mit salpetriger Säure unterscheidet sich jedoch deutlich von der mit Salpetersäure dadurch, dass bei salpetriger Säure die Reaktion viel schneller auftritt als bei Salpetersäure. Im Einklang damit wird auch die grösste Stärke der Blaufärbung schneller erreicht als bei Salpetersäure; während bei dieser die grösste Stärke immer erst nach etwa 1 Stunde erreicht ist, ist die grösste Blaufärbung bei salpetriger Säure meist schon nach 20 Minuten bis $\frac{1}{2}$ Stunde vorhanden. Die Farbe bleibt dann etwa eine weitere $\frac{1}{2}$ Stunde bestehen und verschwindet dann allmählich wieder.

Das Interessanteste aber ist, dass bei Nitrit die Chloride überflüssig sind. Die Reaktion tritt ohne Chloride in nitrithaltigem, destilliertem Wasser mit ganz genau derselben Stärke auf wie in einer gleichen Nitritlösung mit Chloriden.

Bei weiteren Versuchen fanden wir nun die interessante Tatsache, dass man für Nitrit das Reagens noch beträchtlich weiter verdünnen kann, die Reaktion tritt dann mit salpetriger Säure immer noch kräftig ein. Dabei kommt man aber an einen Punkt, bei dem die Reaktion mit Salpetersäure, auch wenn reichlich Chloride vorhanden sind, nicht mehr eintritt. Man kann also bei Anwendung eines solchen verdünnten Reagens die salpetrige Säure neben sehr viel Salpetersäure bestimmen, ohne dass die Salpersäure die Nitritreaktion irgendwie beeinflusst.

Wir verzichten darauf, die Versuche zur Auffindung der zweckmässigsten Verdünnung näher zu schildern, und beschränken uns darauf, die Art der Bereitung des Nitritreagens anzugeben:

0,06 *g* Diphenylamin werden in einen 500 *ccm*-Messkolben gebracht und mit 325 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) übergossen. Darauf wird konzentrierte Schwefelsäure (1,84 spezifisches Gewicht) bis fast zur Marke zugegeben. Infolge der starken Erwärmung schmilzt in derselben Weise wie beim Nitratreagens das Diphenylamin und löst sich in der Schwefelsäure auf. Man kühlt dann ab und füllt mit konzentrierter Schwefelsäure auf, genau in derselben Weise wie beim Nitratreagens.

Man kann die Herstellung des Nitritreagens auch einfach in der Weise vornehmen, dass man 500 *ccm* Nitratreagens mit 200 *ccm* Wasser verdünnt.

Das Reagens ist, in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, unbegrenzte Zeit haltbar.

Für die Ausführung der Reaktion gibt man 5 *ccm* des zu untersuchenden Wassers in ein Reagensrohr und lässt dann mit einer Pipette an der Wand des Rohres entlang die gleiche Menge, also 5 *ccm* Reagens hinunterfliessen. Man mischt und kühlt unter der Wasserleitung ab. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt eine Blaufärbung auf, die schon bei 1 *mg* salpetriger Säure im Liter ausserordentlich stark ist und die nach etwa 10 Minuten ihre grösste Stärke erreicht. Von da an schlägt die Farbe allmählich um und geht schliesslich in gelb-grün über. Die Reaktion ist in dieser Form ungefähr ebenso scharf wie die Nitratreaktion. 0,1 *mg* salpetriger Säure im Liter erzeugen noch eine deutliche Blaufärbung.

Auch hier ist die Farbe so beständig, dass man sie in ihrer Stärke genau bestimmen kann. Zur quantitativen Bestimmung muss man sich wieder Vergleichslösungen herstellen. Die Herstellung dieser Vergleichslösungen erfolgt hier einfach in der Weise, dass man eine Lösung von 0,1816 *g* Natriumnitrit in 1 *l* destillierten Wassers = 100 *mg* salpetriger Säure im Liter herstellt. Diese Lösung verdünnt man in der entsprechenden Weise mit destilliertem Wasser, so dass Vergleichslösungen von 0,5, 1, 1,5, 2 und 2,5 *mg* salpetriger Säure im Liter entstehen. Unsere so hergestellten Nitrit-Vergleichslösungen sind jetzt über $\frac{1}{4}$ Jahr alt und haben von ihrem Nitritgehalt bisher nichts eingebüsst. Die Ausführung der Nitrit-Bestimmung geschieht dann ebenfalls so, dass man in der oben geschilderten Weise die Reaktion mit dem Wasser

und zugleich mit den Vergleichslösungen ausführt und nach 10 Minuten die Farben vergleicht.

Ist über 2,5 *mg* Nitrit vorhanden, so verdünnt man das Wasser auf das Doppelte, beziehungsweise auf ein mehrfaches, mit destilliertem Wasser und untersucht von neuem mit den Vergleichslösungen. Sind nur Spuren von Nitrit vorhanden, oder hat man bei einem negativen Ausfall der Nitritreaktion Veranlassung anzunehmen, dass geringere Mengen als 0,1 *mg* salpetriger Säure im Liter vorhanden sind, und will man diese Mengen bestimmen, so kann man in der Weise verfahren, dass man 100 *ccm* Wasser mit 1 Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und nun das Wasser auf 10 *ccm* einengt. In dieser 10-fach konzentrierten Flüssigkeit stellt man dann in der oben geschilderten Weise die Reaktion an. Auf diese Weise kann man noch 0,01 *mg* salpetrige Säure im Liter Wasser bestimmen.

Im übrigen gilt hier alles, was bezüglich der zweckmäßigen Ausführung der Bestimmung bei Salpetersäure ausgeführt worden ist, in entsprechender Weise.

Eine Prüfung der Reagenzien wie bei der Nitratreaktion und Bestimmung erübrigt sich hier, weil salpetrige Säure in den meisten Reagenzien, ausgenommen das destillierte Wasser, welches zweckmäßig geprüft wird, nicht vorkommt.

Wir prüften nun unser Verfahren zunächst in der Weise, dass wir von fremder Hand Nitritlösungen herstellen liessen und den Nitritgehalt nach unserem Verfahren bestimmten. Es ergab sich folgendes:

| Tabelle 2. | |
|---|-----------|
| N ₂ O ₃ <i>mg</i> i. Liter. | |
| Vorhanden: | Gefunden: |
| 0,01 | 0 |
| 0,22 | 0,19 |
| 0,19 | 0,20 |
| 0,94 | 1,00 |
| 0,06 | 0,05 |
| 3,30 | 3,50 |
| 2,16 | 2,20 |
| 4,0 | 3,50 |
| 0,16 | 0,25 |
| 2,90 | 3,00 |
| 4,20 | 4,70 |

Die Übereinstimmung ist also eine vollkommen genügende.

Dass Salpetersäure, wenn sie gleichzeitig im Wasser vorhanden ist, die Bestimmung der salpetrigen Säure nicht stört, zeigen folgende Bestimmungen an drei Wassern, die nitrathaltig waren, und zu denen Nitrit zugegeben wurde. Die Untersuchung dieser Wasser ergab folgendes:

Tabelle 3.

| N_2O_5 mg i. Liter. | N_2O_3 mg i. Liter. | |
|-----------------------|-----------------------|-----------|
| | Vorhanden: | Gefunden: |
| 4,44 | 0,42 | 0,4 |
| 22,2 | 3,06 | 3,5 |
| 11,9 | 2,50 | 2,7 |

Im Wasser vorhandenes Eisen muss auch hier vor Ausführung der Bestimmung entfernt werden, da Ferrisalze auch mit dem Nitritreagens reagieren. Während 10 mg Eisen im Liter eine Reaktion von etwa 0,5 mg salpetriger Säure im Liter vortäuschen, geben 2 mg Eisen kaum noch eine und 1 mg Eisen im Liter keine Nitritreaktion mehr.

Das Eisen kann durch Fällen mit Ammoniak entfernt werden, die Nitrite werden dabei nicht beeinflusst und können im Filtrat nachgewiesen und bestimmt werden.

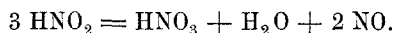
Wir erwähnten schon, dass das Nitratreagens sich gegen salpetrige Säure ganz ähnlich verhält wie gegen Salpetersäure, und dass auch 1 mg salpetrige Säure in der Stärke der erzeugten Blaufärbung etwa 1 mg Salpetersäure entspricht. Man könnte deshalb in Wassern, die Salpetersäure und salpetrige Säure enthalten, so vorgehen, dass man einmal Salpetersäure und salpetrige Säure zusammen mit dem Nitratreagens und dann die salpetrige Säure mit dem Nitritreagens bestimmt; die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ergäbe dann den Nitratgehalt.

Differenzbestimmungen dieser Art haben jedoch immer ihre Nachteile, und so suchten wir denn nach einem Verfahren, die salpetrige Säure aus dem Wasser zu entfernen, ohne dass dabei die Salpetersäure angegriffen würde. In dem ursprünglichen Wasser könnte man dann mit Nitritreagens die salpetrige Säure auf die geschilderte Weise bestimmen, und in dem von Nitrit befreiten Teil des Wassers könnte mit Nitratreagens die Salpetersäure direkt bestimmt werden.

Wir versuchten zunächst zu diesem Zwecke das Wasser mit Essigsäure einzudampfen. Die salpetrige Säure ist eine sehr schwache Säure,

die sicherlich von Essigsäure in Freiheit gesetzt wird und beim Abdampfen flüchtig ist.

Wir versetzten also ein Wasser, das 10 *mg* salpetrige Säure im Liter enthielt, mit Essigsäure, kochten eine Zeitlang, füllten aufs ursprüngliche Volumen wieder auf und prüften auf Nitrit. Die Nitritreaktion war in der Tat negativ geworden. Als wir nun aber dasselbe so behandelte Wasser nach Zusatz der nötigen Mengen Chlornatrium mit Nitratreagens prüften, ergab sich, dass das Wasser eine starke Salpetersäurereaktion gab. Bei späteren Nachuntersuchungen zeigte sich dieses Resultat immer wieder. Salpetersäurefreies aber nitrihaltiges Wasser wurde durch Kochen mit Essigsäure stets frei von salpetriger Säure, wies aber dafür nach dem Kochen einen Salpetersäuregehalt auf, den es vorher nicht gehabt hatte. Die salpetrige Säure erfährt also offenbar bei dieser Behandlung eine Zersetzung unter teilweiser Oxydation zu Salpetersäure, etwa nach der Gleichung:



Die Entfernung der salpetrigen Säure aus dem Wasser ist also auf diese Weise nicht möglich.

Lehmann¹⁾ gibt an, dass die salpetrige Säure bei gleichzeitigem Vorhandensein von Salpetersäure aus dem Wasser in der Weise entfernt werden kann, dass man einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und eine Messerspitze reinen (salpetersäurefreien) Harnstoffes zu zirka 100 *ccm* Wasser zusetzt. Man lässt bei Zimmertemperatur eine Zeitlang stehen. Die grössten Mengen salpetriger Säure, die jemals im Trinkwasser vorkommen, sollen so, ohne dass gleichzeitig anwesende Salpetersäuremengen im geringsten angegriffen werden, verschwinden. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Wir prüften dieses Verfahren in der Weise, dass wir Lösungen von Nitrat, Nitrit, sowie Nitrit und Nitrat (mit den notwendigen Mengen von Chloriden) herstellten und je 100 *ccm* mit 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 + 3) und 200 *mg* Harnstoff versetzten und über Nacht in geschlossenem Zylinder stehen liessen. Daneben wurden in derselben Weise blinde Versuche ausgeführt. Am anderen Morgen wurde der Nitrit- und Nitratgehalt in den Lösungen bestimmt. Die nachfolgende

1) Die Methoden der praktischen Hygiene. Wiesbaden 1901, Verlag von J. F. Bergmann.

Tabelle gibt nähere Auskunft über die Art der im einzelnen ausgeführten Versuche und ihre Ergebnisse.

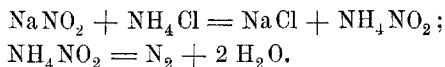
Tabelle 4.

| Vorhanden <i>mg</i> i. Liter | | Zusatz auf 100 <i>ccm</i> | Gefunden nach 14 Stunden <i>mg</i> i. Liter | |
|---------------------------------|-------------------------------|---|---|-------------------------------|
| N ₂ O ₃ | N ₂ O ₅ | | N ₂ O ₃ | N ₂ O ₅ |
| 0 | 1 | 5 Tropfen SO ₃ | 0 | 1 |
| 0 | 1 | 200 <i>mg</i> Harnstoff und 5 Tropfen SO ₃ | 0 | 1 |
| 0 | 0 | 200 <i>mg</i> Harnstoff | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 200 <i>mg</i> Harnstoff und 5 Tropfen SO ₃ | 0 | 0 |
| 5 | 0 | 200 <i>mg</i> Harnstoff und 5 <i>ccm</i> 10-prozentige Essigsäure | 4 | — |
| 5 | 1 | 200 <i>mg</i> Harnstoff und 5 Tropfen SO ₃ | 0 | 1 |

Hiernach kann man also in der Tat die salpetrige Säure in 100 *ccm* durch Zusatz von 200 *mg* Harnstoff und 5 Tropfen Schwefelsäure in 14 Stunden (Stehenlassen über Nacht) zerstören, ohne dass gleichzeitig anwesende Spuren von Salpetersäure im geringsten beeinflusst werden.

Man darf die Schwefelsäure nicht durch Essigsäure ersetzen; in diesem Falle wird nur ein geringer Bruchteil der salpetrigen Säure zerstört.

Beim Eindampfen von Nitriten mit Chlorammonium wird die salpetrige Säure nach folgender Gleichung zerstört:



Wir prüften die Anwendbarkeit dieses Verfahrens für unseren Zweck in folgender Weise: 100 *ccm* Wasser mit verschiedenen Nitrat-, beziehungsweise Nitritgehalten wurden mit 5 *ccm* einer 10-prozentigen Chlorammonlösung versetzt, auf dem Wasserbad auf etwa 25 *ccm* eingekocht, dann wieder mit destilliertem Wasser auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt und der Nitrat- und Nitritgehalt bestimmt. Die

Einzelheiten und die Ergebnisse der Untersuchung zeigt die nachstehende Tabelle.

Tabelle 5.

| Vorhanden <i>mg</i> i. Liter | | Gefunden nach der Behandlung mit Chlorammon <i>mg</i> i. Liter | |
|---------------------------------|----------|---|----------|
| N_2O_3 | N_2O_5 | N_2O_3 | N_2O_5 |
| 0 | 1 | 0 | 1 |
| 5 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1 | 0 | 1 |

Hiernach gelingt es also auch durch Eindampfen mit Chlorammon das Nitrit quantitativ zu entfernen, ohne dass geringere Mengen von Salpetersäure dabei zerstört werden. Wir haben nun von fremder Hand fünf Wasser mit verschiedenen Nitrat- und Nitritgehalten herstellen lassen. In diesen Wassern wurde zunächst der Nitritgehalt nach unserem Verfahren sowohl, wie nach den gebräuchlichsten anderen Verfahren bestimmt. Von letzteren Verfahren wandten wir das Verfahren nach Trommsdorff mit Jodzinkstärke an, das Verfahren von Preusse-Tiemann mit Metaphenylendiamin und endlich das Verfahren von Feldhaus-Kubel mit Chamäleonlösung. Wir entfernten dann in einer zweiten Portion des Wassers das Nitrit auf die angegebene Weise mit Harnstoff und Schwefelsäure nach K. B. Lehmann und bestimmten nun den Nitratgehalt sowohl mit unserem Nitratreagens, als auch nach denselben Verfahren, die wir bei Prüfung unseres Nitrat-Verfahrens angewandt haben (vergl. Tabelle 1).

Endlich bestimmten wir in dem Wasser Nitrat und Nitrit mit Nitratreagens und zum Vergleich auch mit Bruzin-Schwefelsäure, nach Ulsch und nach Schulze-Tiemann.

In allen Fällen wurde auch bei diesen Untersuchungen zuerst das Diphenylamin-Verfahren ausgeführt. Die Resultate unserer Untersuchungen sind mit den wirklich vorhandenen Gehalten in der nachstehenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6.

| Nr. | Vorhanden mg i. Liter | | Summe von $N_2O_5 + N_2O_3$ berechnet als N_2O_5 mg i. Liter | Gefunden $N_2O_5 + N_2O_3$ mg i. Liter | | | | Gefunden N_2O_3 mg i. Liter | | | | Gefunden N_2O_5 , nach Entfernung von N_2O_3 mg i. Liter | | |
|-----|--------------------------|----------|---|--|--------|-------|---------------------|----------------------------------|------------|---------------------|--------------------|--|--------|---------------------|
| | N_2O_3 | N_2O_5 | | Diphenyl- | Bruzin | Ulsch | Schulze- Tiemann | Diphenylamin | Tromsdorff | Preusse- Tiemann | Feldhaus- Kubel | Diphenylamin | Bruzin | Schulze- Tiemann |
| | | | | amin | | | | | | | | | | |
| 1 | 0,88 | 4,90 | 6,15 | 6,0 | 6,67 | 6,21 | 6,56 | 0,86 | 0,75 | 0,80 | 0,76 | 5,30 | 5,55 | 4,96 |
| 2 | 4,33 | 4,33 | 10,48 | 9,0 | 9,0 | 10,53 | 10,6 | 4,60 | 4,20 | 4,20 | 3,42 | 4,70 | 4,90 | 4,69 |
| 3 | 1,77 | 1,94 | 4,45 | 3,25 | 4,12 | 4,86 | 4,73 | 1,80 | 1,56 | 1,59 | 1,38 | 2,25 | 2,11 | 2,63 |
| 4 | 3,14 | 8,72 | 13,18 | 12,0 | 11,36 | 12,97 | 13,3 | 2,85 | 3,09 | 3,16 | 2,47 | 8,07 | 8,89 | 9,09 |
| 5 | 2,43 | 3,67 | 7,12 | 6,75 | 6,0 | 6,92 | 7,81 | 2,52 | 2,13 | 2,10 | 2,00 | 3,75 | 3,83 | 4,82 |

Aus diesen Zahlen ergibt sich, dass unser Diphenylamin-Verfahren die salpetrige Säure im Wasser mindestens ebenso genau bestimmt wie die übrigen Verfahren.

Die Trennung von Nitrat und Nitrit ist eine vollkommen genaue, und es wird nach der Harnstoffbehandlung mit allen Verfahren der wirklich vorhandene Salpetersäuregehalt mit genügender Genauigkeit gefunden.

Salpetersäure und salpetrige Säure zusammen bestimmt, ergibt sowohl mit Diphenylamin als auch mit Bruzin mit genügender Genauigkeit den vorhandenen Gehalt an Salpetersäure und salpetriger Säure. Die Verfahren nach Ulsch und Schulze-Tiemann geben bei diesen Gehalten recht genau den als Salpetersäure berechneten Wert der Summe von Nitrat und Nitrit.

Auch das Nitritverfahren gilt bisher nur für die Bestimmung im Trinkwasser, Gebrauchswasser, Flusswasser etc. und kann noch nicht ohne weiteres auf Abwasser übertragen werden. Wir werden es aber, ebenso wie das Salpetersäure-Bestimmungs-Verfahren, für Abwasser prüfen und über die Ergebnisse demnächst berichten.

Der Hauptvorteil unseres Verfahrens der Nitritbestimmung gegenüber den gebräuchlichen Verfahren beruht ebenfalls in der einfachen und schnellen Ausführbarkeit ohne besondere Apparatur und mit wenigen Kubikzentimetern Wasser.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Hauptergebnisse unserer Arbeit fassen wir in folgende Sätze zusammen:

1. Die Diphenylaminreaktion für den Nachweis von Salpetersäure in den natürlichen Wassern liefert in den bisherigen Ausführungsformen sehr schwankende Ergebnisse.
2. Der Grund dafür liegt einmal in den verschiedenen Vorschriften, dann aber vor allem darin begründet, dass die Wasser nicht genügend Chloride enthalten, deren Anwesenheit in genügender Menge von ausschlaggebender Bedeutung ist, und dass die Schwefelsäure-Konzentration des Reaktionsgemisches meist eine unzureichende ist.
3. Unter Beachtung dieser Momente kann man mit einem auf bestimmte Weise bereiteten Reagens, das in bestimmtem Mengenverhältnis mit dem zu untersuchenden Wasser, welchem Chlornatrium in geringen Mengen beige gemischt ist, versetzt wird, die Reaktion wie jede andere unter Durchschütteln im Röhrchen vornehmen. Die Flüssigkeit färbt sich dann bei höherem Gehalt sofort, bei niedrigem Gehalt nach und nach prachtvoll blau.
4. Die Grenze der Schärfe unserer Reaktion liegt bei 0,1 mg Salpetersäure im Liter. Bei diesem Gehalt ist die Reaktionsflüssigkeit nach 1 Stunde noch deutlich blau gefärbt. Bei 0,05 mg im Liter ist die Reaktion negativ.
5. Da die Stärke der entstehenden Blaufärbung stets dem Nitratgehalte entspricht, so konnte Tillmans für Milch eine kolorimetrische Bestimmungsmethode ausarbeiten. Diese Methode kann auf Wasser übertragen werden. Man führt die Reaktion in dem zu untersuchenden Wasser, eventuell nach vorherigem Verdünnen, gleichzeitig mit 5 Vergleichslösungen von bekanntem Nitratgehalt aus und vergleicht die entstehenden Farben.
6. Für die Prüfung des Verfahrens wurden von fremder Hand Wasser mit bestimmtem Nitratgehalt hergestellt und diese Proben dann nach unserem Verfahren, nach Noll, nach Ulsch und nach Schulze-Tiemann auf den Nitratgehalt untersucht.

Das Ergebnis war, dass das Diphenylamin-Verfahren bei niedrigen Nitratgehalten keinem der anderen Verfahren an Genauigkeit nachsteht. Bei höherem Gehalt wird das Verfahren infolge der notwendig werdenden starken Verdünnung und der damit verbundenen starken Multiplikation des Analysenfehlers ungenauer.

7. Salpetrige Säure reagiert in derselben Weise mit dem Nitratreagens wie Salpetersäure, nur tritt die Reaktion schneller auf. Ein weiterer Unterschied ist der, dass für salpetrige Säure die Chloride überflüssig sind; die Reaktion tritt mit derselben Schärfe in vollkommen chloridfreiem Wasser auf.

Man kann mit dem Nitratreagens unter Verwendung von Vergleichslösungen mit bekanntem Nitratgehalt die Summe von Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser mit annähernder Genauigkeit bestimmen.

8. Verdünnt man das Nitratreagens mit Wasser, so erhält man bei einer bestimmten Verdünnung ein Reagens, das salpetrige Säure sehr scharf anzeigt, auf Salpetersäure aber in keiner Weise mehr reagiert.
9. Das so hergestellte Nitritreagens weist in der angegebenen Ausführung die salpetrige Säure mit derselben Schärfe nach wie das Nitratreagens die Salpetersäure. Bei einem Gehalt von 0,1 mg salpetriger Säure im Liter wird die Flüssigkeit noch deutlich blau. Bei 0,05 mg salpetriger Säure im Liter ist dagegen die Reaktion negativ.
10. In derselben Weise wie bei Salpetersäure lässt sich mit Vergleichslösungen von bekanntem Nitritgehalt eine kolorimetrische quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure ausführen.
11. In Wassern, die Nitrat und Nitrit enthalten, bestimmt man zunächst mit Nitritreagens die salpetrige Säure. Man entfernt dann nach K. B. Lehmann mit Harnstoff und Schwefelsäure oder durch Einkochen mit Chlorammonium die salpetrige Säure und bestimmt darauf die Salpetersäure, die bei diesen Behandlungen nicht verändert wird.

Vergleichende Untersuchungen mit unserem und den üblichen sonstigen Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure und salpetrigen Säure, die an Wassern vorgenommen wurden, die von fremder Hand mit Nitrat und Nitrit versetzt waren, ergaben, dass sowohl unser Verfahren der Nitritbestimmung, als der Nitrat-

- bestimmung (nach Entfernung der salpetrigen Säure) den übrigen Verfahren an Genauigkeit nicht nachstand.
12. Die Hauptvorteile unseres Verfahrens der Nitrat- und Nitritbestimmung mit Diphenylaminschwefelsäure erblicken wir
- a) in der schnellen und einfachen Ausführbarkeit der Bestimmung, die keine besondere Apparatur erfordert,
 - b) darin, dass auch bei den minimalsten Gehalten für die Ausführung der Bestimmung nur wenige Kubikzentimeter Wasser erforderlich sind, und
 - c) dass die niedrigsten Gehalte an Salpetersäure und salpetriger Säure im Wasser bis herab zu Zehntelmilligrammen pro Liter sich mit grosser Genauigkeit bestimmen lassen, was bei allen übrigen Verfahren mit mehr oder weniger beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Über die Titration von Phosphaten.

Von

Wilhelm Strecker und Paul Schiffer.

Im Laufe des vergangenen Jahres sind mehrere kritische Arbeiten über analytische Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure erschienen, wie die Veröffentlichungen von Maude¹⁾, Maderna²⁾, Wilkie³⁾, Carpenter⁴⁾, Bube⁵⁾ und Pabstmann⁶⁾. Wir sehen uns daher veranlasst, um eventuelle Kollisionen zu vermeiden, schon jetzt einige Resultate aus einer Arbeit mitzuteilen, die später in grösserem Umfang als Dissertationsarbeit veröffentlicht werden soll.

Da es bei der grossen Zahl der Phosphorsäurebestimmungen, die praktisch vorkommen, wünschenswert erscheint, eine Titrationsmethode zu besitzen, die rasch und sicher genaue Resultate liefert, so haben wir begonnen, die in der Literatur angegebenen, zahlreichen Methoden zur mafsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure einer vergleichenden

1) Chem. Zentralblatt 1910, II, S. 335.

2) Chem. Zentralblatt 1910, II, S. 761.

3) Ibidem.

4) Chem. Zentralblatt 1910, II, S. 1091.

5) Diese Zeitschrift 49, 525—96.

6) Dissertation, München