

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 12.

## Nachweisung und Bestimmung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren.

Von

G. Lunge und A. Lwoff.<sup>1)</sup>

Wie allbekannt, wird das Diphenylamin als eines der empfindlichsten Reagentien zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Stickstoffsäuren angewendet und zeigt gleichzeitig Salpetersäure und Salpetrigsäure an, die man also auf diesem Wege nicht unterscheiden kann. Insbesondere ist dieses Reagens auch für die Prüfung der „chemisch-reinen“ Schwefelsäure und in der Wasseranalyse in Gebrauch. Es ist auch wohl bekannt, dass es keineswegs gleichgültig ist, in welcher Weise das Reagens angewendet wird. An und für sich besagt es also noch gar nichts, wenn man z. B. erklärt, eine Schwefelsäure „halte die Diphenylaminprobe aus“. Je nachdem diese Probe angestellt wird, kann sie in einem bestimmten Falle gar nichts oder aber schon ein recht deutliches Ergebniss zeigen. Ganz concentrirte Schwefelsäure, versetzt mit Diphenylamin in fester Form oder aufgelöst in ebenfalls ganz concentrirter Schwefelsäure, zeigt oft gar nichts, während bei Zusatz einer geringen Menge von Wasser eine starke Bläuung auftritt.

Bei der in Lunge's Taschenbuch für Sodafabrikation, 2. Aufl., S. 147 f. beschriebenen Darstellungsart der Diphenylaminlösung enthält diese gleich von vornherein etwas Wasser. Noch zweckmässiger ist die davon ein wenig abweichende Vorschrift in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie, 2. Aufl. I, 157,

<sup>1)</sup> Durch eine besondere Veranlassung wurde ich darauf hingewiesen, die Nachweisung und, was noch viel mehr nöthig war, auch die quantitative Bestimmung minimaler Mengen von Salpetersäure und Salpetrigsäure, zunächst als Verunreinigung von Schwefelsäure, dann aber auch bei der Wasseranalyse, einer neuen Bearbeitung zu unterziehen, bei der ich durch Herrn A. Lwoff in dankenswerthe Weise unterstützt worden bin. Die im Folgenden beschriebenen Methoden schliessen sich somit den früher von mir ausgebildeten (der „Nitrometer“-Methode für Stickstoffsäuren überhaupt, der „Chamäleon“-Methode für Salpetrigsäure) als Ergänzung für die Fälle an, wo die früheren Methoden wegen zu geringer Mengen der Bestandtheile im Stiche lassen.

G. Lunge.

wonach man 0,5 g Diphenylamin in 100 cc concentrirter, reiner Schwefelsäure mit Zusatz von 20 cc Wasser löst; die durch den Zusatz von Wasser erfolgende Erwärmung befördert die Lösung, und in wohl verschlossenen Flaschen hält sich das Reagens lange Zeit, ehe es durch Bräunung untauglich wird, natürlich um so länger, je reiner (weisser) das Diphenylamin ist.

A. a. O. ist auch vorgeschrieben, wie man bei der Probe selbst verfahren soll. Man giesst in ein Probirrohr oder Kelchglas zuerst einige cc der specifisch schwereren Flüssigkeit, also bei 66grädiger Säure diese, bei schwächerer aber in der Regel zuerst das Reagens; darüber schichtet man die specifisch leichtere Flüssigkeit und wartet einige Minuten, um zu sehen, ob sich an der Berührungsschicht ein kornblumenblauer Ring bildet. Wir möchten hier noch hinzufügen, dass man die geringsten Spuren dieses Ringes gewahrt, wenn man das Glas seitlich gegen einen weissen Hintergrund hält. Wir wollen diese Art der Anstellung der Probe als „Lunge'sche Probe“ bezeichnen.

Mit einer einzigen Ausnahme wollen wir alle anderen Proben mit Diphenylamin übergehen, da sie nach unseren eigenen Versuchen, wie auch nach sonstigen Angaben, nicht so empfindlich sind wie die Probe von A. Wagner (Zsch. f. analyt. Ch. 1881, 329), die namentlich von Krauch (Prüf. d. chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 41) und Boeckmann (Untersuchungsmethoden, 3. Aufl. I, 271) empfohlen wird. Man soll in ein Porzellanschälchen 1 cc der zu prüfenden Flüssigkeit (bei Schwefelsäure aber 1 cc destillirtes Wasser) geben, einige Krystalle von Diphenylamin zugeben und dann mit einem Platinlöffel hintereinander je 0,5 cc concentrirte Schwefelsäure zusetzen. Beim ersten Zusatz schmilzt das Diphenylamin, beim zweiten löst es sich auf und bei Spuren von Stickstoffsäuren entsteht bald eine blaue Flüssigkeit, die später in gelb übergeht.

Wir haben (abgesehen von den übrigen, weniger genauen Proben) diejenigen von Lunge und A. Wagner sorgfältig und vielfach mit einander verglichen, und können mit aller Bestimmtheit behaupten, dass die Lunge'sche Probe der Wagner'schen an Empfindlichkeit weit voran steht, und dass

die erstere bei Säuren, bei denen die letztere vollkommen versagt, noch sehr starke Reaction ergeben kann. In der That ist es uns nicht gelungen, eine einzige Schwefelsäure, weder Handelssäure, noch durch vielstündiges Kochen mit Ammoniumsulfat selbst dargestellt, aufzutreiben, die nicht nach der Lunge'schen Probe noch eine schwache Reaction auf Stickstoffsäuren gegeben hätte. Selbstverständlich besitzt daher auch das Reagens selbst (die halbprocentige Diphenylaminlösung) eine gewisse Färbung, nämlich einen ganz schwach grünlichen Schein, der aber die Wahrnehmung des tiefblauen Ringes an der Berührungsschicht mit der zu prüfenden Schicht durchaus nicht hindert. Man kann diesen Ring noch sehr deutlich erkennen bei 1 cc einer Säure, welche im Liter  $\frac{1}{20}$  mg Stickstoff, sei es als Nitrat oder Nitrit zugesetzt, enthält; das Reagens zeigt Nitrat und Nitrit mit gleicher Empfindlichkeit an. Die Wagner'sche Probe zeigt hier nichts und tritt erst bei  $\frac{1}{10}$  mg N pro Liter, und zwar noch ganz undeutlich, in Wirkung. Da sie ferner entschieden umständlicher als die Lunge'sche ist, wenn einmal das Reagens für letztere bereitet ist, so scheint doch die letztere Probe der Wagner'schen jedenfalls vorzuziehen<sup>2)</sup>.

Eine stärkere als  $\frac{1}{2}$  proc. Diphenylaminlösung hat vor der letzteren keinen Vortheil und schien uns eher weniger gute Reactionen auf minimale Mengen von Stickstoffsäuren zu geben, was möglicherweise auf einem Zufalle beruhte.

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoffsäuren auf colorimetrischem Wege ist das Diphenylamin schon mehrfach vorgeschlagen worden, zuerst wohl von E. Kopp, (B. B. 5, 284), und zwar in Schwefelsäure. Er hielt dieses Verfahren nicht für absolut genau, aber doch ausreichend für technische Zwecke. Spiegel (Chem. Centralbl. 1887, 363) nahm diese Methode wieder auf, erhielt aber damit nur „annähernd genaue“ Resultate. Ein grosser Nachtheil derselben ist von vornherein der, dass sämtliche Oxydationsmittel das Diphenylamin ebenso wie die Stickstoffsäuren bläuen, wie Chlorate, Jodate, Eisenchlorid, Ferrisulfat, Kaliumchlorat (Walden, Chem. Zeit. Repert. 1887 S. 256; J. A. Müller, Bull. Soc. Chem. [3] 2, 670); auch die so häufig in der Schwefelsäure vorkommende selenige Säure (Lunge, B. B. 1887 S. 2031).

<sup>2)</sup> Nach dem mündlichen Vortrage obiger Abhandlung auf der Kölner Versammlung erklärte Herr Dr. Krauch, dass auch er sich von der grösseren Empfindlichkeit der Lunge'schen Probe überzeugt habe.

Schon dies macht das Diphenylamin für sehr viele Zwecke unanwendbar.

Auch verschiedene andere Reagentien sind zu ähnlichen Zwecken vorgeschlagen worden, z. B. Phenol (durch Umwandlung in Pikrinsäure), von Grandval und Lajoux (Compt. r. 101, 62); Phenolschwefelsäure von Rideal (Chem. N. 60, 261), Johnson (ebend. 61, 15) und Hooker (B. B. 21, 3302); Acetophenol von Lajoux (J. Soc. Chim. [3] 26, 292); Jodkaliumstärke von Thresh (Chem. Centralbl. 1890, 2, 773); Pyrogallol von Rosenfeld (Z. anal. Ch. 29, 661); Carbazol von Mason (Chem. N. 64, 197); Gallussäure von Davy (Chem. N. 46, 1).

Keine dieser Methoden schienen uns von vornherein, schon nach der Beschreibung ihrer Erfinder, eine genügende Brauchbarkeit für colorimetrische Zwecke bei Anwesenheit sehr geringer Mengen beider Stickstoffsäuren zu versprechen, weshalb wir von ihrer Verfolgung absahen. Dass wir dies auch mit der notorisch ungenauen Indigoprobe thaten, verstand sich von selbst.

Wir versuchten immerhin, ob sich die Diphenylaminreaction zu einer quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoffsäuren auf colorimetrischem Wege überhaupt verwenden lasse; aber trotz sehr zahlreicher Versuche, deren Mittheilung wohl unnöthig ist, gelang es uns nicht, hierbei einen Erfolg zu erzielen. Die auf irgend welchem Wege hervorgebrachten Färbungen standen nicht im Verhältnisse zu den wirklich vorhandenen Mengen von Nitrat oder Nitrit. Sehr häufig war eine genauere Vergleichung der Farbentiefe dadurch ausgeschlossen, dass die Nuance der Farbe ungleich, das eine Mal viel mehr grünblau, das andere Mal reinblau war. Zuweilen kam sogar stärkere Färbung bei geringerem Stickstoffgehalte heraus, während, wie wir wohl kaum zu sagen brauchen, alle sonstigen Bedingungen genau gleich gestellt waren und vor allem peinlichste Reinlichkeit beobachtet wurde. Die Versuche wurden in einem weit von dem Hauptlaboratorium entfernten, von sonst Niemandem benutzten Locale angestellt, in dem überhaupt nie geraucht worden ist, und in dem keinerlei sonstige Arbeit verrichtet wurde. Kurz, obwohl alle zufälligen Verunreinigungen so gut wie möglich ausgeschlossen waren, gelang es doch nicht, eine brauchbare colorimetrische Methode auf die Benutzung der Diphenylaminreaction zu gründen.

Das erstrebte Ziel bot sich uns aber in noch vollkommenerer Weise auf anderem Wege dar, nämlich sogar soweit, dass nunmehr beide Stickstoffsäuren neben ein-

ander in den kleinsten Mengen bestimmt werden können. Es ist allgemein bekannt, dass man Salpetrigsäure neben Salpetersäure leicht auffinden kann; unter anderem, dass verschiedene von P. Griess vorgeschlagene Reagentien eine äusserst scharfe Nachweisung von Salpetrigsäure durch Bildung von Azofarbstoffen gestatten, während diese Reagentien natürlich auf Salpetersäure keinen Einfluss haben. Hieran konnte man direct anknüpfen. Dagegen ist es unseres Wissens bisher immer als ein Mangel empfunden worden, dass man nicht ebenso scharf sehr kleine Mengen von Salpetersäure auch in Gegenwart von Salpetrigsäure nachweisen könne. Diphenylamin, Indigo, Eisenvitriol u. s. w. zeigen beide Säuren an, und auch vom Brucin scheint dies bisher stillschweigend angenommen worden zu sein. Es ist uns nicht gelungen, irgend eine Stelle in der Litteratur aufzufinden, wo es ausgesprochen wäre, dass Brucin mit Salpetrigsäure überhaupt gar nicht reagirt. Im Gegentheil, in Rose-Finkener's Handb. d. analyt. Chem., 6. Aufl. I, 812 ist ausdrücklich gesagt, dass die Brucinreaction auch bei Salpetrigsäure eintritt; ebenso Walden a. a. O. Es wird öfters hervorgehoben, dass eine gewisse, als „chemisch-rein“ bezeichnete Schwefelsäure „die Brucinprobe bestehe“, als ob dies die Abwesenheit von Stickstoffsäuren überhaupt verbürge. Gleichgiltig, ob dies schon früher anderweitig erkannt worden ist oder nicht, wir haben uns auf das Bestimmteste überzeugt, dass Brucin in der That mit Salpetrigsäure (bez. Nitrosylschwefelsäure) nicht die bekannte Farbenreaction gibt. Man kann also die kleinsten Spuren von Salpetersäure neben einem grossen Überschusse von Salpetrigsäure auf diesem Wege nachweisen, vorausgesetzt, dass genügend viel Schwefelsäure vorhanden ist. Bei Vermischung gleicher Volumina einer wässerigen Lösung, die ein wenig Kaliumnitrat enthielt, und concentrirter reiner Schwefelsäure trat keine Farbenreaction ein, dagegen augenblicklich bei Vermischung von 1 Volum der wässerigen Lösung mit 3 Volum der concentrirten Schwefelsäure, wobei wie gewöhnlich die Farbe erst roth war und sehr bald in Gelb überging.

Gerade dieser bekannte Umschlag der Farbe hat vermuthlich bisher von dem Versuche abgehalten, die Brucinreaction als eine colorimetrische zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von Salpetersäure zu verwenden. Unter gewöhnlichen Umständen sieht man in der That, wie das Roth schnell in Orange, dann langsamer in Citronen- oder Goldgelb und schliesslich,

aber zuweilen erst nach langer Zeit, in ein grünliches Gelb, das wir als „Schwefelgelb“ bezeichnen wollen, übergeht. Es scheint aber bisher nicht bemerkt worden zu sein, dass an diesem Punkte ein Beharrungszustand erreicht ist, und dass man zwar nicht die früheren Farbentöne, wohl aber das schliesslich eintretende Schwefelgelb in der That zu durchaus genügenden colorimetrischen Messungen benutzen kann.

Wir verwendeten zu unseren Versuchen eine Lösung von 0,2 g Brucin in 100 cc conc. reiner Schwefelsäure, die wir i. F. einfach als „Brucinlösung“ bezeichnen wollen. Zwar konnten wir zur Zeit hier keine „chemisch-reine“ Schwefelsäure auftreiben, oder durch Stunden langes Kochen mit Ammonsulfat darstellen, welche nicht mit Brucin schon an'sich reagirt hätte (s. o.); aber die eigene sehr unbedeutende Färbung unserer Brucinlösung verschwand vollkommen bei Anwendung von nur 1 cc derselben auf 50 cc Flüssigkeit und hinderte nicht im Mindesten die Ausführung der Operation.

Mit 1 cc dieser Brucinlösung trat die Reaction schon bei  $\frac{1}{100}$  mg Salpetersäure-Stickstoff in 50 cc Flüssigkeit (wovon mindestens  $\frac{3}{4}$  conc. Schwefelsäure sein muss, vgl. oben) sehr deutlich ein, und ist dabei die Empfindlichkeitsgrenze jedenfalls noch nicht erreicht; es dauerte dann bei gewöhnlicher Temperatur meist 20 bis 30 Minuten, bis der Beharrungszustand bei „Schwefelgelb“ erreicht war. Manchmal jedoch dauerte dies eine Stunde und darüber; dies ist sehr lästig, weil an eine colorimetrische Vergleichung gar nicht zu denken ist, so lange die eine der Lösungen noch nicht genau dieselbe Nuance wie die andere zeigt. Es war uns deshalb eine sehr willkommene Entdeckung, dass man durch Erhitzen auf 70 bis 80° den Farbumschlag bis Schwefelgelb schon in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Minute hervorbringen kann, und bei längerem Erhitzen keine Änderung eintritt, also ein Übertreiben der Wirkung kaum zu befürchten ist. Dies ermöglicht die sofortige Vergleichung der zu prüfenden mit einer normalen Lösung, wobei wir wie folgt verfahren:

Ausser der oben erwähnten „Brucinlösung“ (0,2 g Brucin in 100 cc concentrirter reiner Schwefelsäure) wird noch eine „Normallösung“ vorrätzig gehalten, welche  $\frac{1}{100}$  mg Stickstoff in Form von Salpetersäure in 1 cc Schwefelsäure enthält. Man bereitet sie am bequemsten, indem man 0,0721 g reinen Kalisalpeter in 100 cc destillirtem Wasser auflöst und von dieser Lösung genau 10 cc mit concentrirter reiner Schwefelsäure auf 100 cc bringt. Beide Lösungen werden

zweckmässig in gut verschlossenen Glashahn-büretten vorrätig gehalten, von denen die für die „Normallösung“ bestimmte eine Ablesung auf  $\frac{1}{100}$  cc gestatten sollte (also z. B. bei Eintheilung in  $\frac{1}{20}$  cc).

Die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit kann, wenn es Schwefelsäure von nicht unter 1,7 spec. Gewicht ist, direct benutzt werden; wässrige Flüssigkeiten oder schwächere Säuren müssen, natürlich in genau abgemessenem Verhältnisse, mit concentrirter reiner Schwefelsäure versetzt werden, um ungefähr auf obige Stärke zu kommen, also z. B. Wasser selbst mit dem dreifachen Volum concentrirter Säure.

Zur Vergleichung benutzt man enge Cylinder aus vollkommen weissem Glase, in 50 cc eingetheilt; die unserigen haben bis zu 50 cc eine Höhe von 24 cm und müssen, des Umrührens wegen, noch etwa 10 cm über die Theilung hinausragen. Sehr bequem, doch nicht unerlässlich, ist es, wenn diese Cylinder etwa 5 cm über dem Boden seitliche Glashähne tragen („Hehner'sche Cylinder“). Am genauesten kann man natürlich mit eigentlichen Colorimetern, z. B. dem sehr guten Instrumente mit Lummer-Brodhuhn'schem Prisma (bei A. Krüss in Hamburg) arbeiten, doch muss man dessen mit Messingfuss versehenen Cylinder durch solche ersetzen, die einen Fuss von weissem Glase haben.

Man gibt in den einen Cylinder 1 cc der Normallösung und 1 cc Brucinlösung, füllt mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 50 cc auf, giesst das Gemisch in einen Kolben, erwärmt auf 70 bis 80°, kühlt nach erfolgtem Farbenwechsel auf Schwefelgelb ab und giesst die Lösung in den einen der Cylinder. Genau ebenso verfährt man mit der zu probirenden Flüssigkeit, mit der man zunächst meist eine Vorprobe anstellen wird, nach deren Ausfall man sie, wie sie ist, oder vermischt mit mehr concentrirter Schwefelsäure, in den Colorimetercylinder bringen wird. Man wird dann in dem einen oder anderen der Cylinder durch Abgiessen eines Theiles seines Inhalts (oder Ablassen mittels des erwähnten Hahnes) den Farbenton dem des anderen Cylinders völlig gleichmachen, und in bekannter Weise von dem Gehalt der Normallösung auf den der unbekannten Lösung schliessen.

Selenige Säure hat, wie schon früher von Lunge hervorgehoben worden ist (Berl. Ber. 1887, 2031), keinen Einfluss auf Brucin.

Durch die Anwesenheit erheblicherer Mengen von Eisensalzen, wie sie z. B. bei concentrirter Schwefelsäure vorkommen können, wird die Brucinprobe etwas weniger empfind-

lich, weil die Farbnuancen verschiedener Säuren dann, auch bei gleichem Gehalt an  $\text{HNO}_3$ , nicht mehr ganz gleichförmig ausfallen.

Für die quantitative colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure ist das erste der von Griess vorgeschlagenen Reagentien, Metaphenylendiamin, schon längst von Tiemann und Preusse (Ber. Ber. 11, 627) bei Wasseranalysen vorgeschlagen worden. Es ist uns unbekannt, in wie weit sich diese Methode Verbreitung verschafft hat; in der uns bekannten Litteratur der Wasseranalysen haben wir keine praktische Anwendung derselben verzeichnet gefunden, was sich, wenn es wirklich der Fall ist, schon daraus leicht erklären lässt, dass im Trinkwasser ausserordentlich selten Salpetrigsäure in irgend wie bestimmbarer Menge sich vorfindet. Einen grossen Nachtheil besitzt das Phenylendiamin und selbst die Salze desselben, nämlich die unvermeidliche, schliesslich bis zur Verharzung gehende Missfärbung, welche dazu zwingt, die Lösung immer wieder durch längeres Kochen mit Thierkohle zu reinigen. Erheblich weniger ist diesem Umstande das Toluyldiamin ausgesetzt, welches aus diesem Grunde schon 1884 von Einem von uns bei den Analysen der Zürcher Wasser verwendet worden ist, aber auch dieses bez. seine Lösung färbt sich mit der Zeit zu stark für colorimetrischen Gebrauch. Wir sind deshalb auf das empfindlichste der Griess'schen Reagentien zurückgekommen, die Combination von  $\alpha$ -Naphtylamin mit Sulfanilsäure. Der Eine von uns hat gezeigt (d. Z. 1889, 665), dass Ilosvay (Bull. Soc. chim. 1889(3) 2 S. 347) vollkommen im Rechte war, als er bei diesem Reagens den Ersatz von Salzsäure durch Essigsäure empfahl, dass man aber auch, entgegengesetzt der (auch von Ilosvay befolgten) Griess'schen Vorschrift durchaus nicht nöthig hat, die beiden Componenten getrennt aufzubewahren und zuerst die Sulfanilsäure, dann nach einiger Zeit erst die Naphtylaminlösung zuzusetzen. Vielmehr ist es sogar vorzuziehen, beide Componenten gleich gemischt aufzubewahren, weil dann eine eintretende Röthung schon anzeigt, dass eine Verunreinigung mit Salpetrigsäure aus der Luft vorgefallen ist, die man dann durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtriren wieder beseitigen kann. Das gemischte Reagens (das wir jetzt einfach als „Reagens“ bezeichnen wollen) bleibt bei richtiger Zubereitung beliebig lange gebrauchsfähig, selbst in weissen Flaschen und dem Lichte ausgesetzt, vorausgesetzt, dass die Flaschen vollkommen dicht schliessen.

Bei den Versuchen über die Anwendung desselben zur colorimetrischen Nitritbestim-

mung fiel uns bald auf, dass man nicht zu wenig davon anwenden müsse. Auch wenn die verwendeten Mengen jedenfalls schon das Vielfache des der salpetrigen Säure entsprechenden Azofarbstoffes erzeugen konnten, so fielen anfangs die colorimetrischen Messungen durchaus nicht mit den wirklich vorhandenen Mengen von salpetriger Säure zusammen; vielmehr nahm die Intensität der Farbe in viel geringerem Grade als der Gehalt an salpetriger Säure zu. Sobald man aber einen noch grösseren Überschuss des Reagens (mindestens das Hundertfache der theoretisch notwendigen Menge) verwendete, stellte sich auch hier wieder ein vollkommener Parallelismus der Intensität der Färbung mit dem Gehalte an salpetriger Säure heraus. Bei Beobachtung der unten zu gebenden Vorschrift für die Bereitung des neuen Reagens genügt ein Zusatz von 1 cc desselben in allen Fällen, bei denen colorimetrische Messung überhaupt noch möglich ist, was bei höherer Concentration natürlich aufhört.

Bekanntlich tritt die Rothfärbung durch dieses Reagens bei äusserst geringen Mengen von salpetriger Säure erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Dies scheint ein Hinderniss für die Anwendung zu colorimetrischen Zwecken zu sein, ist es aber in Wirklichkeit nicht, denn, wie wir gefunden haben, besteht der Parallelismus der Färbungsintensität mit dem Gehalt an Salpetrigsäure, falls die übrigen Bedingungen, vor allem die Zeitdauer des Wartens, gleich sind, unter allen Umständen. Das heisst: wenn man im Colorimeter eine Normallösung von bestimmtem Gehalte mit der unbekannten Lösung vergleichen will, so braucht man nur beide unmittelbar hintereinander mit dem Reagens zu versetzen; dann kann man die Vergleichung beliebig nach 5 Minuten, oder  $\frac{1}{2}$  Stunde, oder 24 Stunden vornehmen und wird immer das gleiche Ergebniss finden; die absolute Färbungsintensität wird zunehmen, die relative aber wird immer gleich bleiben.

Wässrige Lösungen kann man nach Zusatz des Reagens meist unmittelbar oder doch nach  $\frac{1}{4}$  Stunde vergleichen. Dagegen machen schon kleine Mengen von freien Mineralsäuren die Reaction viel langsamer und weniger intensiv, und grössere Mengen davon heben sie ganz auf. Dies ist auch ganz leicht erklärlich, da, wie jeder Farbstoffchemiker weiss, die „Kuppelung“ der beiden Componenten von Azofarbstoffen durch irgend grössere Mengen von Mineralsäuren sehr erschwert, wenn nicht ganz verhindert wird. Mit hin würde das obige Verfahren auf einen für die Praxis gerade sehr

wichtigen Fall, die Bestimmung kleiner Mengen von Salpetrigsäure in der Schwefelsäure, kaum angewendet werden können, wenn dieser Nachtheil nicht zum Glück durch ein einfaches Mittel vollkommen behoben werden könnte, nämlich durch Zusatz von so viel Natriumacetat, dass die freie Mineralsäure abgestumpft wird<sup>3)</sup>. (Natürlich muss das Natriumacetat nicht für sich mit dem Reagens eine Färbung geben, was zuweilen bei „Handelswaare“ vorkommt). Dieser Kunstgriff gestattet zugleich auch, hier eine „Normallösung“ anzuwenden, wozu bekanntermaassen eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumnitrit oder salpetriger Säure durchaus unbrauchbar wäre, da sie sich sehr schnell verändert. Man bringt nämlich die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure. Man löst z. B. 0,0493 reines Natriumnitrit, = 10 mg N, in 100 cc reinem Wasser, setzt hiervon 10 cc zu 90 cc reiner Schwefelsäure und hat nun wieder eine Normallösung, von der jedes cc =  $\frac{1}{100}$  mg Nitritstickstoff enthält.

Zum praktischen Gebrauche verdünnt man 1 cc des „Reagens“ in jedem der beiden Colorimetercylinder mit je etwa 40 cc Wasser, setzt etwa 5 g Natriumacetat (festes) und 1 cc der „Normallösung“ in dem einen Cylinder, in dem anderen das Natriumacetat und 1 cc der unbekannten Säure zu, mischt sofort gut durch, damit die salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens auf das Reagens wirken kann, und vergleicht die Farben nach beliebig langem Warten; meist kann dies schon nach 5 Minuten geschehen. Erwärmen ist hier nicht nur nicht nöthig, sondern es ist entschieden davon abzurathen. Zum Mischen empfehlen sich, wie bei der Nessler'schen Ammoniakprobe, Glasröhren von etwas grösserer Länge als diejenige des Cylinders, die unten zu einer dem inneren Durchmesser des Cylinders nahezu gleich grossen Kugel aufgeblasen sind; bei drei- oder viermaliger Auf- und Abbewegung dieser Rührer findet sich die Flüssigkeit gleichförmig gemischt.

Das „Reagens“ bereiten wir wie folgt. 0,100 g reines (weisses)  $\alpha$ -Naphthylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 cc Wasser aufgelöst, dazu 5 cc Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer

<sup>3)</sup> Wurster (Berl. Ber. 22, 1909) fand ebenfalls, dass die Griess'sche Reaction durch Zusatz von Ammoniumacetat empfindlicher werde.

Die bei Zusatz von Natriumacetat eintretende Färbung ist nicht nur weit intensiver als die bei freier Mineralsäure entstehende, sondern hat auch eine andere Nuance, und es dürfen daher nur immer Lösungen gleicher Art mit einander verglichen werden.

Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 cc zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwach rosenrothe Färbung derselben, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 cc auf 50 cc der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Zinkstaub leicht beseitigt werden. 1 cc davon zeigt  $\frac{1}{1000}$  mg Nitritstickstoff in 100 cc Wasser nach 10 Minuten schon ganz deutlich an.

Um die Zuverlässigkeit dieser Methode zu prüfen, liessen wir von einem Assistenten zwei Nitritlösungen von uns unbekannter Zusammensetzung herstellen und untersuchten dann dieselben nach passender Verdünnung durch unsere Methode, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

	Angewendet	Gefunden
A g Na NO <sub>2</sub> im Liter	0,0740	0,0740
B - Na NO <sub>2</sub> - -	0,3081	0,3125

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man selbstverständlich ausser der von Griess vorgeschlagenen Combination von  $\alpha$ -Naphtylamin und Sulfanilsäure sehr viele andere, Azofarbstoffe bildende Combinationen anwenden kann. Eine solche von Sulfanilsäure mit  $\alpha$ -Naphtol ist z. B. von Zambelli vorgeschlagen worden (Chem. Centr. 1887, 363). Wir möchten es aber für völlig überflüssig halten, das allbekannte Griess'sche Reagens durch ein anderes ersetzen zu wollen, nur etwa um etwas „Neues“ zu bringen, da schon dieses Reagens selbst den höchsten Grad der Empfindlichkeit besitzt, bei dem man noch arbeiten kann, ohne durch den kaum je fehlenden Gehalt an Salpetrigsäure in der Luft gestört zu werden. Sollte (wofür der Beweis noch aussteht) ein noch empfindlicheres Reagens auf Salpetrigsäure gefunden werden, so würde es durch diese übergrosse Empfindlichkeit gerade seine praktische Brauchbarkeit für die meisten Fälle verlieren. Besonders warnen müssen wir gegen alle Reactionen, die, wie die Zambelli'sche, in alkalischer Lösung angestellt werden, da eine absolut nitrat- und nitritfreie Natronlauge sehr schwer aufzutreiben ist. Einen der grössten Vorzüge der Lunge'schen Modification des Griess'schen Reagens sehen wir gerade darin, dass es schon gemischt vorrätig gehalten und jede zufällige Verunreinigung durch Spuren von Salpetrigsäure durch die Färbung des Reagens selbst angezeigt wird.

Nachschrift. Seit Obiges in den Druck gegeben ist, sind wir auf eine vor ganz kurzem veröffentlichte Abhandlung von Ilosvay gestossen (Bull. Soc. chim. 5. März

1894, 11, 216), deren Titel: „Sur le dosage de l'ammoniaque par le colorimètre“ es erklärlich macht, dass wir nicht von vorn herein vermuthen konnten, sie beziehe sich auch auf die colorimetrische Bestimmung der Säuren des Stickstoffs, wie das in der That der Fall ist. Ilosvay hat sich ebenfalls davon überzeugt, dass man die Griess'sche Reaction sehr gut colorimetrisch für Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetrigsäure verwerthen könne, und dafür im wesentlichen dieselben Bedingungen wie wir ermittelt. Doch bewahrt er u. a. die beiden Componenten des Reagens, wie früher, getrennt auf, während wir, wie bemerkt, aus guten Gründen dieselben gemischt aufzubewahren vorziehen. Durchaus verwerfen müssen wir es aber, dass er als Normallösung eine solche von Kaliumnitrit anwendet, deren Gehalt an wirklichem KNO<sub>2</sub> sich viel zu schnell verändert, während Nitrosylschwefelsäure vollkommen stabil ist.

Die Salpetersäure bestimmt er colorimetrisch als Ammoniak nach Reduction durch Eisen nach der Methode von Ulsch — eine weitaus complicirtere als die von uns beschriebene Brucinmethode.

## Brennen von Kaffee.

Von

Heinrich Trillich.

(Nachtrag zu S. 327 d. Z.)

IV. Die Glasuren. Angeblich, zur Erhaltung des Aromas; wie Liebig nicht ohne Grund annahm, finden Glasirungen des Röstkaffees mit Zucker oder Ölen statt. Dem von vielen Seiten geleugneten, aromaconservirenden Einfluss dieser Umhüllung muss ich auf Grund praktischer Versuche beipflichten —, sie braucht aber nicht mit 12 bis 20 Proc. Zucker gemacht zu werden, wie dies in Norddeutschland geschieht. In Süddeutschland sind derartige schwarze, jede Bohnenqualität verdeckende Glasuren überhaupt nicht üblich; wenn sie angewendet werden, genügen zu Conservirungszwecken 2 Proc., alles übrige ist eine absichtliche, entweder auf Täuschung berechnete oder die reelle Concurrenz schädigende Beschwerung.

Aus neueren Bestimmungen, die ich durch öfteres Schütteln von 10 g Kaffee mit 100 g Wasser während  $\frac{1}{4}$  Stunde, Abfiltriren, Eindampfen von 50 cc und Trocknen des Rückstandes durchführe, seien folgende Ergebnisse gewählt: