

oder Salpetersäure (s. o.) bereiten¹⁾. Die Eiweisskörper reagieren mit Mercurinitrat und salpetriger Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur. Nach kürzerer oder längerer Zeit — je nach der Concentration der Lösung — erhält man purpur- oder kermesrothe flockige Niederschläge, welche sich verhältnissmässig leicht auswaschen lassen und in Alkalilauge mit rothgelber Farbe löslich sind. Um Eiweiss in Samenkörnern u. dgl. nachzuweisen, bedient man sich zweckmässig eines Reactionsgemisches von 5 Vol. Mercurinitratlösung, 1 Vol. Natriumnitritlösung und 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Legt man beispielsweise Längsschnitte von Gerstenkörnern in das Gemisch, so färben sich die Schnittflächen allmäthlich rothviolett, wobei die Kleberschicht und der Embryo in der Färbung deutlich hervortreten; die Spelze färbt sich dunkelbraunroth. Da man bei der neuen Ausführung der Millon'schen Reaction sehr beständige Färbungen erzielt, so lag der Gedanke nahe, dieselbe zu einer colorimetrischen Bestimmung des Eiweissgehaltes von Körnerfrüchten u. dgl. auszubilden. Versuche in dieser Richtung führten jedoch bisher nicht zu dem erwünschten Ziele, da ein Unterschied von 1 und selbst mehr Proc. im Eiweissgehalt den Grad der Färbung nicht mehr deutlich beeinflusste.

Die Untersuchung über die Mercurisalicylsäure und ähnliche Quecksilberverbindungen, welche die Millon'sche Reaction geben, soll fortgesetzt werden.

München, im Juni 1900.

Kritische Studien über die wichtigsten Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser.

Von Dr. H. Mennicke.

Durch die Veröffentlichungen von H. Erdmann¹⁾ ist das Interesse der Hygieniker neuerdings wiederum auf die salpetrige Säure im Trinkwasser hingelenkt worden, und namentlich E. Schaer²⁾ hat einen bemerkenswerthen Beitrag zur Klarstellung dieses Problems geliefert. Es kann aber nicht oft genug betont werden, dass die wichtige Frage nach der hygienischen Bedeutung der salpetrigen Säure im Wasser

¹⁾ Man nimmt 1—2 Tropfen des Gemisches auf 1 ccm der zu prüfenden Lösung und kocht 2 Minuten.

²⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 33. Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 210.

³⁾ Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 1232.

durch rohe qualitative Proben in keiner Weise gefördert werden kann. Was uns noth thut, sind einwandfreie Methoden zur quantitativen Bestimmung der hier in Betracht kommenden sehr geringen Mengen salpetriger Säure. Dies hat nicht nur G. Romijn³⁾ in seinen oberflächlichen Bemerkungen verkannt, sondern auch in dem namentlich die älteren Ansichten Fluegge's wiedergebenden Aufsatz von L. Spiegel⁴⁾ herrscht in dieser Hinsicht nicht genügende Klarheit. Spiegel fand die Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens geringer als die von Jodkaliumstärkelösung. Auf Grund wiederholter Versuche möchte ich erwiedern, dass hier ein Versehen vorliegen muss, und dass die Spiegel'sche Kritik überhaupt einen etwas einseitigen Eindruck macht. Sein Vorschlag, Kreosot oder Guajakol speciell als für Laien berechnete Reagentien auf N_2O_3 zu verwenden, kann nicht ernst genommen werden; es kommen da zu vielerlei Umstände in Betracht, die hier gar nicht erst erwähnt werden können.

Zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in Verdünnungen von 1 : 100000 bis 1 : 10 Mill. — bei einem grösseren Gehalt an N_2O_3 als 1 : 100000 giebt die Methode von Feldhaus-Kubel (Tit. mit $KMnO_4$) genaue Resultate — sind gebräuchlich:

Jodkaliumstärkelösung,
Zinkjodidstärkelösung,
das Griess'sche⁵⁾ und
das Riegler'sches Reagens.⁶⁾

Dazu kommt in der neuesten Zeit Erdmann's Amidonaphtol-K-säurereagens.

1) Zinkjodid- und Kaliumjodidstärkelösung: Schon an anderer Stelle⁷⁾ habe ich mich darüber ausgesprochen und die Empfindlichkeit der Lösung seinerzeit zu 1 : 50000000 als $NaNO_2$ gefunden: ohne Berücksichtigung der angewandten Versuchswassermenge 1 : 1000000. Es ist bekannt, dass directes Sonnenlicht, Wasserstoffsperoxyd, Ozon, organische Stoffe und bereits 1 mg $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ in 100 H_2O und andere oxydirend oder reducirend wirkende Körper in schwefel- oder essigsaurer⁸⁾ Lö-

³⁾ Chemiker-Zeitung 1900, **24**, 145; vergl. Mennicke, daselbst S. 243.

⁴⁾ Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 639; Chemiker-Ztg. Repertorium 1900, 113.

⁵⁾ Vergl. diese Arbeit, S. 33.

⁶⁾ Na-naphtionat und β -Naphthol.

Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, **25**, 677.

Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, **26**, 377.

⁷⁾ Diese Zeitschrift 1900, 235.

⁸⁾ Journ. prakt. Chemie **11**, 63.

Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 377.

sung auf das nachtheiligste und verschiedenartigste einwirken, sodass die colorimetrische Methode von Trommsdorf⁹⁾ bei deren Gegenwart überhaupt nicht oder nur unter grossen Schwierigkeiten möglich ist. Bei dieser werden 100 ccm des fragl. Wassers mit 5—6 Tropfen H_2SO_4 1:3, nach anderen 1 ccm und $\frac{1}{2}$ ccm des Reagens, resp. 2 ccm versetzt. Die Reactionen sind in hohem Grade von der Zeit und der Menge der zugesetzten Reagentien abhängig. Trübe, gefärbte Wässer sind mit 0,5 ccm $NaOH$ 1:2, etwas Soda und Alaun von der Concentration 1:3, resp. 1:10 zu klären. Bezuglich des Jodkaliumstärkereagens sei noch erwähnt, dass ich bei der Ausführung 50 ccm H_2O , 3 Tropfen conc. H_2SO_4 und 3 ccm Reagens anwendete und höchstens 3—5 Minuten auf Eintreten der Jodamylumfärbung infolge Vorhandenseins von N_2O_3 wartete.

II) E. Riegler'sches Reagens: Früher nur Naphthionsäure (Acidum Naphtylamin-Sulfonicum- α). Jetzt geschieht die Darstellung in verbesselter Form wie folgt: 2 g chem. pur. Na -naphthionat + 1 g β -Naphtol puriss. werden mit 200 ccm Wasser kräftig geschüttelt und filtrirt. Das Reagens ist im Dunkeln aufzubewahren. Die Empfindlichkeit wurde in der abweichendsten Weise von anderer Seite zu 1:1000000 als $NaNO_2$, 1:2000000 als KNO_2 ¹⁰⁾ und 1:20 bis 100 Mill. als N_2O_3 festgestellt. Anwendung: 10 ccm fragl. Wasser + 10 Tropfen Reagens + 2 Tropfen conc. HCl und 20 Tropfen NH_3 . An der Berührzone, dann beim Schütteln tritt rosa bis rothe Färbung ein. Die wässrige Lösung von β -Naphtol allein ist farblos und klar, die des Natrium-naphthionates dagegen zeigt äusserst starke veilchenblaue Fluorescenz, die auch in hohem Grade dem fertigen Riegler'schen Reagens anhaftet und zwar in einer Weise, dass bei der Anwendung von nur 10 ccm fragl. Wassers sie sich als äusserst störend überträgt und wirkt. Ich habe wiederholt im Laufe meiner Versuche die Beobachtung gemacht, dass das aus Merck'schen chem. reinen, weissen Präparaten (puriss. und med. rekryst. album Pharm. Germ. III) hergestellte Reagens selten spiegelblank, meist von vornherein trüb war und sich bereits nach 3—5 Tagen unter Zunahme der Fluorescenz stark trübte, worauf bald starke Salzausscheidung und nach 10—14 Tagen völlige Unempfindlichkeit und Unbrauchbar-

⁹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869, 8, 358 und 1870, 9, 168.

¹⁰⁾ Goblet, Bull. Assoc. Belg. chim. 1899, 13, 345—347. — Zeitschr. f. Nahr. u. Gen. Mittel-Untersuchung, 1900, Ref. S. 128.

keit folgte. Die Fluorescenz ist entschieden stärker als die des Griess'schen Reagens. Bei der colorimetrischen Bestimmung werden 100 ccm fragl. Wasser mit 20—30 Tropfen Naphtolreagens und 4 Tropfen conc. HCl versetzt, geschüttelt + 20 Tropfen Ammoniak, geschüttelt. Die characteristische Färbung ist rein rosa. Die Vergleichslösungen werden hier wie überall durch Verdünnung der später näher erwähnten Lösungen von bekanntem $NaNO_2$ -Gehalt erhalten. Im Ganzen zeigt sich das Riegler'sche Reagens eben wegen seiner Fluorescenz sowie wegen des Umstandes, dass, wie später an Beispielen ersichtlich, bei bereits mässigem Gehalt an N_2O_3 Farbstoff bei Farbenwechsel sich ausscheidet und eine colorimetrische Bestimmung unmöglich ist, sehr minderwerthig.

P. Griess'sches Reagens: In der Literatur herrscht hierüber noch nicht völlige Klarheit, resp. werden die verschiedenen Modificationen nicht genügend auseinander gehalten. Das ursprüngliche Griess'sche Reagens ist Metaphenylendiamin¹¹⁾¹²⁾ (m-Diamidobenzol), welches auf alle Oxydationsmittel reagiert, und zwar mit derselben Braunfärbung. Griess hatte es deswegen selbst verlassen. Die letzten veröffentlichten quantitativen Versuche stammen von Goblet¹³⁾ mit einer beobachteten Empfindlichkeit von 1:1000000 als KNO_2 . Bekanntlich haben Preusse-Tiemann eine colorimetrische Methode auf dieses Reagens gegründet (cf. deren Handbuch der Untersuchung der Wässer), und zwar in schwefelsaurer Lösung. In salzsaurer wird es von Krause verwendet.

Darstellung des Reagens: 5 g m-Diamidobenzol (Schmelzpunkt 65°) werden in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst, sodass gerade schwach saure Reaction vorherrscht, und zu 1 Liter aufgefüllt.

Anwendung: 100 ccm Wasser + 1 bis 2 ccm vd. H_2SO_4 1:3 + 1 ccm Reagens. Nach 10 Min. tritt nun als Höhepunkt der Reaction eine hochgelbe bis röthliche, nach meinen Beobachtungen mehr braungelbe bis braune Färbung infolge Bildung von Triamidoazobenzol (Bismarckbraun) auf. Als Maximum wurde eine Verdünnung von 1:300000000 als N_2O_3 bisher constatirt. Jedoch giebt diese Reaction, obgleich organische Stoffe und Ammoniak nicht störend

¹¹⁾ Berichte d. D. chem. G. 1878, 11, 624 und 627.

¹²⁾ Reagentien für spec. chem. u. pharmaceutische Zwecke von F. Jean und G. Mercier.

¹³⁾ Bull. Assoc. Belge chim. 1899, 13, 345 bis 347.

wirken, nicht für jedes Auge geeignete Farbentöne, und wird daher die colorimetrische Methode nach Tiemann-Preusse sehr wenig gebraucht. Als weitere Mängel sind das sehr leichte Nachdunkeln unter Braunwerden, das zuweilen erforderliche vorherige Klären des Wassers mit Soda, Aetznatron und Alaun, sowie die Vorsichtsmaassregel, das Reagens luftdicht und vor Licht geschützt aufzubewahren, zu erwähnen. Gefärbtes m-Phenylendiamin filtrirt man zweckmässig durch Thierkohle.

Vollkommener ist das Griess'sche α -Naphtylamin-Sulfanilsäure-Reagens¹⁴⁾. Es existiren mehrere Modificationen, die hauptsächlich betreffs der Menge der Sulfanilsäure und Art der sauren Lösung abweichen. Dieses Griess'sche Reagens, gleichviel in welcher Modification, leidet auch unter der veilchenblauen Fluorescenz, obgleich diese bei weitem nicht die Stärke des Riegler'schen erreicht. Dazu kommt, dass die Lösung nach dem Griess'schen Recept selbst bei ganz weissem Salz bald unter Färbung nachdunkelt, wodurch die Empfindlichkeit sehr viel einbüsst, und dass sie, selbst bei Aufbewahrung unter Lichtabschluss, mit der Zeit ihre Wirksamkeit ohne sichtliche Veränderung völlig einbüssen kann. Ausserdem tritt die Reaction in der Kälte bei starker Verdünnung erst so spät ein, dass man nicht weiss, falls nicht in luftdicht verschliessbaren Flaschen gearbeitet wurde, ob die Reaction durch atmosphärische Einflüsse erzeugt sein kann. Beschleunigt wird die Reaction durch Erwärmung auf 70—80° während 10 Minuten. Ihre Empfindlichkeit ist äusserst stark; giebt sich doch eine deutliche rothe Färbung bereits nach einigen Minuten noch bei 1:100 Mill. N_2O_3 zu erkennen und soll die Reaction bis über 1:1000 Mill. N_2O_3 constatirt worden sein. Ammoniak, Salpetersäure und organische Verunreinigungen sollen nicht stören; ebenfalls stark oxydirende Stoffe nicht. Das Griess'sche Reagens wird in mässig salzsaurer, schwefelsaurer, essigsaurer und wässriger Lösung des schwefelsauren Salzes angewandt. Bezuglich der diversen Modificationen gebe ich Folgendes wieder:

1. Ministerialerlass zur Wasseruntersuchung für Elsass-Lothringen vom 31. Juli 1894¹⁵⁾: 0,1 g Naphtylamin

¹⁴⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 1879: 12, 427.
Zeitschr. f. analyt. Chemie 1879, 597.

Bökmann, chem.-techn. Untersuch.-meth., I. Bd. sub Prüfung der H_2SO_4 auf Verunreinigungen.

¹⁵⁾ Jahrbuch der Medicinalverwaltung in Elsass-Lothringen 1895, 7, 130.

wird in 100 ccm Wasser heiss gelöst, 5 ccm Eisessig und 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser gelöst zugegeben. Zur quantitativen Bestimmung sollen 40 ccm Wasser, 1 ccm Reagens und 5 g Natriumacetat in einem Cylinder gemischt werden, während man zur qualitativen Prüfung 100 ccm fragl. Wasser mit 2 ccm Reagens versetzt.

2. Nach Illosvay¹⁶⁾: 0,5 g Sulfanilsäure werden in 150 ccm verdünnter Essigsäure (30 Proc. = 1,041) gelöst. Ferner wird 0,1 g festes α -Naphtylamin (Schmelzpunkt 50°) mit 20 ccm Wasser gekocht, die farblose Lösung vom blauvioletten Rückstand abgegossen, dazu 150 ccm verdünnter Essigsäure. Getrennte Aufbewahrung. Anwendung: 20 ccm fragl. Wasser + 2 bis 3 ccm der Sulfanilsäurelösung werden im Schüttelcylinder auf 70—80° erwärmt, dazu etwas Naphtylaminlösung. Nach 1 Min. tritt bei Gegenwart von N_2O_3 noch bei 1:1000 Mill. Rothfärbung auf.

3. Nach Lunge¹⁷⁾: Beide Lösungen wurden zusammengegossen. Es ist vorzüglich darauf zu achten, dass auch der geringste Luftzutritt verhindert wird. Die vereinte Lösung färbt sich sehr bald. Das Reagens kann durch Schütteln mit Zink wieder entfärbt werden. Jedoch ist mir dies nicht immer gelungen; man thut besser, frische Lösungen zu bereiten. Directe Beleuchtung schadet weniger.

4. Nach Lunge-Wolff¹⁸⁾: 0,1 g festes α -Naphtylamin, 5 ccm Eisessig, 0,1 g Sulfanilsäure in 200 ccm Wasser gelöst. Hiermit war bisher N_2O_3 bis zu 1:100 Mill. nachgewiesen worden.

Man ersieht, dass also die verschiedenen Modificationen hauptsächlich hinsichtlich der Sulfanilsäuremenge abweichen. Ihnen allen haften übereinstimmend der Mangel der Haltbarkeit der Lösung an, die, wenn auch nicht starke, so doch deutliche veilchenblaue Fluorescenz, sowie die Schwerlöslichkeit des gebildeten Farbstoffs. Bei meinen Versuchen gelangte das Griess'sche Reagens als wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes 0,1:100 + 1:100, als essigsaurer Lösung, d. h. mit 5 g Eisessig, von 0,1:100 und 0,1:100 und schliesslich in wässriger Lösung als schwefelsaures Salz 0,1:100 + 0,1:100 in Anwendung. Da ich aber keinen besonderen Vortheil dieser einzelnen Arten erkannte, blieb ich bei der Lunge-Wolff'schen Modification, weil auch diese

¹⁶⁾ Illosvay, Bull. Soc. chim. [3] 2, 317.

¹⁷⁾ Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1889, 666.

¹⁸⁾ Lunge-Wolff, Reagentien für spec. chem. und pharm. Zwecke von F. Jean u. G. Mercier.

wohl am häufigsten angewandt und der Zusammensetzung der in dem Medicinalverwaltungsjahrbuch von Elsass-Lothringen angegebenen sehr nahe kommt. Ich habe aber eine Empfindlichkeit der Reaction von 1:1000 Mill. bereits nach 1 Minute nie constatiren können, auch beim Erwärmen nicht. Der grösste anhaftende Fehler ist jedenfalls überall der, dass bei Concentrationen von 0,0005 g NaNO_2 in 20 $\text{H}_2\text{O} = 1:40000$, schon nach wenigen Minuten ein braunrother Farbstoff sich ausscheidet, dessen Ausfällung durch Schütteln beschleunigt wird. Diese Ausscheidung tritt nach Beobachtungen Anderer auch besonders bei harten salzhaltigen Wässern ein. Ferner ist bei viel N_2O_3 statt der weinrothen eine Gelbfärbung constatirt worden. Durch alle diese Umstände wird eine colorimetrische Bestimmung natürlich unmöglich. (cf. Tabelle B.).

Diese Ausscheidung tritt auch noch bei weit grösseren Verdünnungen, wenn auch erst nach geraumer Zeit, ein. Die Gelbfärbung kann man theilweise durch Zusatz von mehr Naphylaminlösung verhindern. Um einheitlich zu verfahren, führte ich die Reaction wie folgt aus: 20 ccm fragl. Wässers werden mit 3 ccm Griess'schem Reagens von der Modification Lunge-Wolff versetzt, am besten im Schüttelcylinder zu 25 ccm mit eingeschliffenem Glasstopfen, 10 Min. in ein Wasserbad von 70° eingestellt, dann herausgenommen, noch 10 Min. als Maximum gewartet und die Flüssigkeit beobachtet, resp. colorimetrisch die salpetrige Säure bestimmt.

Versuche zur Prüfung von Schwefelsäure auf Nitrosylschwefelsäure¹⁹⁾ sei es mit Resorcin nach Wilson, sei es nach Griess mit α -Naphylamin-Sulfanilsäure, habe ich ebenfalls nicht angestellt, obgleich es mir an Gelegenheit dazu nicht gefehlt hat. Bezuglich anderer Reagentien auf N_2O_3 verweise ich auf unten citirte Stelle²⁰⁾, sowie bezüglich deren Verhalten auf die Arbeit von Em. Schöne²¹⁾.

Das Griess'sche Reagens bewahrte ich in luftdicht schliessender Flasche auf. Es zeigte, wie ich schon erwähnte, deutliche veilchenblaue Fluorescenz, die vom Erdmann'schen nicht, vom Riegler'schen Reagens jedoch noch weit übertroffen wird.

¹⁹⁾ Lunge und Wolff, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 345.

²⁰⁾ Fresenius, qual. Analyse, 16. Aufl., 317.

²¹⁾ Ber. d. D. chem. Ges. 7, 1693; 11, 482, 561, 874, 1028.

Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 133 und 33, 137.

Jedenfalls wirken die 3 ccm Lösung in den 20 ccm fragl. Wässers nicht beträchtlich störend, und führt man die Reaction in einem luftdicht verschliessbaren Stöpselcylinder aus, so kann von der sehr minimalen Fluorescenz einmal die geringste Rothfärbung, die in solcher Verdünnung mehr mattblau erscheint, unterschieden, als auch die atmosphärischen Einflüsse vermieden werden. Farblose mit dem Griess'schen Reagens versetzte Flüssigkeiten zeigten bei möglichst grosser Oberflächenausdehnung bereits nach 10 Min. an der Oberfläche deutliche Rothfärbung.

Was das H. Erdmann'sche Reagens²²⁾ betrifft, so ist von anderer Seite die ausserordentliche Empfindlichkeit bestätigt worden. Was Empfindlichkeit und Characteristik der Färbung betrifft, so leistet die Amidonaphthol-K-säure Vorzügliches. Dies habe ich in zahlreichen Versuchen und weitgehendsten Anwendungen bestätigt gefunden. Die Vortheile und brauchbaren Eigenschaften des Erdmann'schen Reagens lassen sich in Kurzem dahin zusammenfassen, dass die Empfindlichkeit der des Griess'schen zum mindesten gleichkommt, die der anderen übertrofft; dass die geringe veilchenblaue Fluorescenz bei zweckmässiger, unten näher beschriebener Betrachtung und Anwendung absolut nicht störend wirkt, unter welchen Verhältnissen das Griess'sche und Riegler'sche Reagens trotzdem leiden, gleichviel ob die Reagentien getrennt oder vereint aufbewahrt werden. Schliesslich wirken oxydirende Stoffe nicht besonders ein; Eisenchlorid giebt eine gelbe Farbe, die aber bei Gegenwart von N_2O_3 durch die bordeauxrothe Färbung vollständig überdeckt wird. Nur ist das Roth in diesem Fall weniger rein. An Stelle der Sulfanilsäure verwendet H. Erdmann (Mittheilung auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Hannover, Pfingsten 1900) neuerdings p-Amidobenzoësäureester, welcher sich noch schneller diazotirt. Zu den folgenden Versuchen habe ich bereits von dieser Verbesserung Nutzen gezogen. Während nämlich früher nach Zusatz der salzsäuren Sulfanilsäurelösung bis zur vollständigen Diazotirung 10 Min. gewartet werden musste, genügen jetzt 5 Min. Sonst wird die Reaction genau wie früher ausgeführt, der Höhenpunkt derselben ist also nach 1 Stunde erreicht. Die Wirkung der neuen Reagentien ist nach meinen Beobachtungen eine noch schärfere wie die der alten. Die Fluorescenz ist nur bei hoher Schicht der Flüssig-

²²⁾ Diese Zeitschrift 1900, 33 und 235.

keit, auf dunklem Untergrund und im schräg durchscheinenden Licht bemerkbar. Wendet man die Vorsichtsmaassregel an, 50 ccm aqua redestill.²³⁾ mit fragl. Reagentien im luftdicht verschliessbaren Cylinder zu versetzen und diese Flüssigkeitsmenge immer als Vergleichslösung zur Hand zu haben, so wird man leicht und sicher auch die geringste Farbtönung erkennen und die ausserordentliche Empfindlichkeit der Erdmann'schen Reagentien constatiren können. Da bei enormen Verdünnungen die bordeauxrothe Farbe natürlich zu einem matten, der Fluorescens ähnlichen Schimmer wird, und da ich mich wiederholt überzeugte, dass auch mit der Luft längere Zeit in Berührung gewesenes destillirtes Wasser, was ja auch erklärlich ist, mit den Reagentien veilchenblaue ins heliotrope gehende Färbung giebt, so dürften diese beiden Umstände, die unbedingt vermieden resp. berücksichtigt werden müssen, zu falschen Deutungen Anlass gegeben haben. Andererseits ist es völlig ausgeschlossen, dass atmosphärische Einflüsse im Stöpselcylinder sich geltend machen können. Somit ist der eine der hauptsächlichsten, den anderen Reagentien auf N_2O_3 anhaftenden Fehler ausgeschlossen. Der Nachtheil, dass die Reaction nach 1 Stunde erst ihren Höhepunkt erreicht, dürfte bei Berücksichtigung, dass qualitativ und quantitativ in einer Operation verfahren werden kann, nicht schwer ins Gewicht fallen. Nach diesem Zeitraum wird die Färbung einfach mit der von Vergleichslösungen bekannten Gehaltes verglichen. Ich möchte erwähnen, dass die Reactionen bei mehr als minimalen Spuren salpetriger Säure im offenen Becherglas ausgeführt werden können, da selbst ein Einfluss der Luft diesenfalls auf die deutliche Rothfärbung ohne Wirkung bleiben wird. Eins möchte ich nicht unbemerkt lassen, dass, will man die Erdmann'sche Reaction zu einem hohen Grad der Vollkommenheit und allgemeinen Anwendung bringen, zu berücksichtigen ist, dass bei verunreinigten Wässern, z. B. Abwässern, die Färbung mehr heliotrop²⁴⁾, dagegen bei einem dest. Wasser mit nur $NaNO_2$ -Gehalt mehr wein- bis bordeauxroth ist. Hat man das Auge durch Uebung daran gewöhnt, so entstehen bei der colorimetrischen Bestimmung durchaus keine Schwierigkeiten. Versuche, die ich mit reinem Wasser, das der Reihe nach mit Eisenchlorid, Ammoniak, reducirenden Substanzen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd

und gelöster organischer Substanz in Mengen versetzt wurde, die in der Natur im Wasser schwerlich vorkommen dürften, ergaben im Wasser durchweg günstige Resultate. Denn in keinem Falle wurde die Erdmann'sche Reaction beeinträchtigt oder verhindert. Mit Eisenchlorid allein, ohne N_2O_3 , tritt Gelbfärbung, bei viel in der Natur in Wässern nicht vorkommenden Mengen Bräunung ein. Im ersteren Falle ist bei mehr als Spuren N_2O_3 trotzdem die characteristische Rothfärbung nicht zu übersehen. Die Nüance ist ein wenig verändert. Jedoch betrafen alle diese Verunreinigungen Verhältnisse, wie sie schwerlich selbst in einem relativ schlechten Trinkwasser, für welch' letzteres überhaupt das Erdmann'sche Reagens zunächst bestimmt ist, anzutreffen sind. Dagegen habe ich auch in der Anwendung auf Abwässer (Tabelle B) gute Erfolge erzielt. Ich will nicht unerwähnt lassen, dass bei obigen Versuchen bei NH_3 , H_2O_2 und N_2O_5 -Gegenwart nach 1 Stunde allerdings starke Fluorescenzerscheinungen, die bei der Salpetersäure sogar in deutliche Rothfärbung übergingen, auftraten, ohne dass N_2O_3 zugegen war. Der Grund dürfte wohl in Verunreinigungen zu suchen sein, was besonders der Umstand beweist, dass bei Salpetersäurezusatz sogar positive Reaction sich einstellte, und hier war die Gegenwart von N_2O_3 mehr als möglich. Die unangenehme Eigenschaft des Riegler'schen und Griess'schen Reagens der Farbstoffausscheidung fällt hier vollständig weg, auch tritt bei viel salpetriger Säure keine Farbenänderung auf, selbst in Verhältnissen, wo eine colorimetrische Bestimmung schon nicht mehr geeignet und eine Titration mit $KMnO_4$ in bekannter Weise anwendbar ist. Dies bestätigen auch die Versuche mit den Abwässern, wo außer der salpetrigen Säure noch andere Factoren zur Farbstoffabscheidung beitragen; während nach Griess und Riegler eine quantitative colorimetrische Bestimmung unmöglich wurde, war dies mit dem Erdmann'schen Reagens leicht und sicher der Fall. Und dies ist ein grosser Vortheil z. B.

25 ccm H_2O + 25 ccm $NaNO_2$ -Lösung a, d. h. Verdünnung 1:80000 als $NaNO_2$ in summa, ergab mit Erdmann's Reagens sofort schöne bordeauxrothe Färbung. Die Lösung bleibt absolut klar, auch nach Tagen, im Gegensatz zu denen nach Riegler und Griess. 1 Liter = 0,0125 g $NaNO_2$ = 0,0025 g N.

50 ccm Lösung a, d. h. Verdünnung 1:40000 als $NaNO_2$ in summa blieb mit Erdmann's Reagens bei tiefer bordeaux-

²³⁾ Ueber Kalk und Permanganat destillirt.

²⁴⁾ Durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure wird die Färbung auch hier klar und leuchtend bordeauxroth.

rother Färbung ebenfalls völlig klar. 1 Liter $= 0,0250$ g Na NO₂ $= 0,0050$ g N. Nach Griess und Riegler colorimetrische Bestimmung völlig unmöglich.

Schliesslich verlangen die Erdmann'schen Lösungen nicht die Aufbewahrung unter Lichtabschluss.

Quantitative vergleichende Versuche mit den einzelnen Reagentien.

Als Ausgangslösungen zum Vergleich bei den colorimetrischen Bestimmungen sind folgende geeignet:

a) 0,406 g reines trocknes Silbernitrit²⁵⁾ werden im Literkolben mit heissem Wasser gelöst, durch reine Chlornatrium- oder -kaliumlösung zersetzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten direct mit destillirtem Wasser zu einem Liter aufgefüllt, gemischt, absetzen gelassen. 10 ccm der klar überstehenden Flüssigkeit werden zu 1000 ccm verdünnt, gemischt. Hiervon ist

$$1 \text{ ccm} = 0,001 \text{ mg N}_2\text{O}_3 = 0,000001 \text{ g N}_2\text{O}_3 \\ 100 \text{ ccm} = 0,1 \text{ mg N}_2\text{O}_3 = 0,0001 \text{ g N}_2\text{O}_3$$

b) Von Natrium nitros. puriss. wird die N₂O₃ maassanalytisch mit Chamäleonlösung von bekanntem Titer nach Lunge²⁶⁾ bestimmt. Hiervon wird nach Erdmann soviel als 0,5 g vollprozentigem Na NO₂ entsprechend abgewogen, in 180 ccm H₂O gelöst und mit Alkohol zu 200 ccm aufgefüllt. Diese Nitritlösung hält sich lange, ohne sich zu verändern.

$$\text{Mithin 1 Liter} = 2,5 \text{ g Na NO}_2 = \text{ca. } 0,5 \text{ g N.} \\ 1 \text{ ccm} = 0,0025 \text{ g NaNO}_2 = \text{ca. } 0,0005 \text{ g N.}$$

Erforderlichenfalls wird 1 ccm hiervon zu 100 ccm verdünnt. Hiervon ist
1 ccm = 0,000025 g Na NO₂ = 0,000005 g N = a²⁷⁾

Die folgenden Versuche wurden bei Abhaltung directen Sonnenlichtes, mit stets frisch bereiteter Nitritlösung und unter Anwendung erst frisch bereiteter Reagentien ausgeführt. Die Beobachtungen geschahen in gleicher Schichthöhe und auf weissem Untergrund, um störende Fluorescenzerscheinungen möglichst zu vermeiden. Des Weiteren wurden, wie ich schon früher andeutete, die Reactionen bei Verdünnungen über

²⁵⁾ Walter-Gärtner, König, Unters. landwirthsch. u. gew. wicht. Stoffe 1898, 612.

²⁶⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie 1891, 629. Rep. der Chem. Ztg. 1892, 124.

²⁷⁾ Russwurm, Pharm. Centr. 1899, 40, 518; er empfiehlt 0,0480 g K NO₂ à Liter, also 1 ccm = 0,000048 g KNO₂ statt der von der Kriegssanitätsordnung pro Liter vorgeschriebenen 0,0024 g K NO₂. Diese verliert bald an Wirksamkeit, erstere hält sich $\frac{1}{2}$ Jahr unverändert und weicht nicht viel von der Concentration der Erdmann'schen Lösung ab.

1:100 Mill. in luftdicht verschliessbaren Schüttelzylindern ausgeführt, um Einflüsse der Luft zu vermeiden; ferner wurden in Zweifelsfällen stets die absolut N₂O₃-freien mit den fragl. Reagentien versetzten Lösungen zum Vergleich herbeigezogen, um die geringste Farbtönung constatiren zu können. Aus der folgenden Tabelle ergibt sich, dass bei Innehaltung dieser Vorschriften eine Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens als höchste Leistung bis 1:2000 Millionen als NaNO₂²⁸⁾ festgesetzt werden konnte; für das Jodkaliumstärkereagens bei 3 Minuten Wartezeit nur 1:200 Millionen, das Griess'sche 1:400 Millionen und das Riegler'sche höchstens auch 1:200 Mill. Diese Grenzzahlen stimmen mit früheren Befunden überein und werden auch durch die Beispiele der Tabelle B bestätigt. Die Versuche wurden betreffs der angewandten Wassermengen den Ausführungsbestimmungen bei der Wasseruntersuchung angepasst.

Auf das Aussehen, die chemische Beschaffenheit u. s. w. einzugehen, würde zu weit führen. Es genügt wohl, wenn ich bemerke, dass in den Abwässern speciell alle die Verunreinigungen vorkommen, die als von besonderem Einfluss sonst in Rede kämen. Bacteriologische Untersuchungen fanden nicht statt. Jedenfalls ist die Tabelle B sehr lehrreich. Die Ergebnisse harmoniren völlig mit denen der Tabelle A und dem früher Gesagten. Aus ihr gehen am auffälligsten die Brauchbarkeit und die Vorzüge der Erdmann'schen Reagentien gegenüber den anderen hervor. Zudem sind die Beispiele sehr treffend; z. B. wird das Elbwasser bei Hamburg, im Reiherstieg und Köhlbrand sowohl von den Schiffen als auch auf dem Land direct als Trinkwasser benutzt. Bezuglich des Brunnenwassers erwähne ich, dass nach meinen Beobachtungen eine derartige Verunreinigung infolge localer Verhältnisse vorzusehen war. Leider steht mir in diesem Falle das Recht nicht zu, weitere erforderliche Maassregeln zu treffen. Was schliesslich die geringen Mengen N₂O₃ in den Leitungswässern betrifft, so bedarf es wohl nicht des nochmaligen Hinweises, dass diese allein nicht dazu führen können, das Wasser als unbrauchbar zu bezeichnen, da die anderen Factoren sämmtlich normal sind. Sie lassen auch nicht weitere Schlüsse als berechtigt zu, es zeugt nur für die ausserordentliche Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens bei richtiger Anwendung.

²⁸⁾ Ohne diese Maassregeln mit den Erdmann'schen Reagentien früherer Zusammensetzung 1:300 Mill.

Tabelle A.

No.	Volumen der Versuchsfüssigkeit ¹⁾ ausser Reagentien				Angewandte Menge Na NO ₂				Mithin Verdünnung abhängig der Reagentienlösungen								Reaction			
	Jodkalium ccm.	Rieger ccm.	Griss ccm.	Erdmann ccm.	als Na NO ₂ ²⁾ bei Berücksichtigung der jeweils angewandten Wassermengen.				als Nitrit-N				mit Jodkaliumstärkung				nach			
	Jodkalium Mill.	Rieger	Griss	Erdmann Mill.	Jodkalium Mill.	Rieger	Griss	Erdmann Mill.	Farblos	Sehr schwache Fluoreszenz	Rieger	Griss	Farblos	Sehr schwache Fluoreszenz	Rieger	Griss ⁵⁾	Erdmann ⁴⁾			
1	50	10	20	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
2	—	—	—	—	1 ccm a = 0,000025 Na NO ₂ entspr. 5 g N à cbm	1:2	1:400000	1:800000	1:2	1:10	1:2	1:4	1:10 ³)	Sofort schwach deutlich	Sofort rosa	Warm sofort rot	Unter nor- malen Ver- hältnissen			
3	—	—	—	—	1/10 ccm a = 0,0000025 Na NO ₂	1:20	1:4	1:8	1:20	1:100	1:20	1:40	1:100	Sehr schwach do.	Sofort rosa	Warm sofort rot	äusserst schwache Fluores- zenz			
4	—	—	—	—	1/50 ccm a = 0,0000005 Na NO ₂	1:100	1:20	1:40	1:100	1:500	1:200	1:500	1:500	—	Schwach rosa	Warm nach rosa	Deutlich rot			
5	—	—	—	—	1/100 ccm a = 0,00000025 g entspr. 0,05 g N à cbm	1:200	1:40	1:80	1:200	1:1000	1:200	1:400	1:1000	—	Sehr schwach rosa	Warm nach rosa	Schwach rosa			
6	—	—	—	—	1/500 ccm a = 0,2 ccm x.	1:1000	1:200	1:400	1:1000	—	—	—	—	—	Grenze	Grenze	Gerade noch erkennbar			
60 [*] 7	—	—	—	—	1/1000 ccm a = 0,1 ccm x.	1:2000	1:400	1:800	1:2000	—	—	—	—	—	—	—	Gerade noch erkennbar			
8	—	—	—	—	1/3000 ccm a = 0,02 ccm x.	1:10000	1:2000	1:4000	1:10000	—	—	—	—	—	—	—	Grenze			

¹⁾ Absolut reines H₂O. ²⁾ Na NO₂ × 0,5507 = N₂O₂. ³⁾ d. h. z. B. 1 g Nitrit-N in 10 Mill. ccm H₂O.

⁴⁾ Nach 1 Stunde; cf. das früher Gesagte.

⁵⁾ In essigsaurer Lösung nach Lunge-Wolff.

Tabelle B.

No.	Art.	Bezeichnung	Direchter Nachweis von N_2O_3 mit				Colorimetrisch bestimpter Gehalt an N_2O_3 pro 1 Liter nach Erdmann.
			Jodkalium-stärkelösung	Riegler	Reagens nach Griess	Erdmann	
1	Flusswässer	Wasser aus der Landscheide bei Harburg nach Aufn. div. Abwässer	negativ	negativ Es tritt schwache Gelbfärbung auf	Schwach aber deutlich pos.	Nach 1 Std. stark bordeauxrothe Farbe	0.00055 g
2		Wasser aus der Moorwetter bei Harburg kurz vor Mündung	negativ	negativ	Schwach aber deutlich pos.	Deutl. pos. Reaction	0.000055 g
3		Elbwasser bei Ebbe aus Süderelbe bei Altenwerder	negativ Nach 5 Min. schwach pos.	negativ	Gerade noch erkennbar positiv	Nach 15 Min. bereits pos., nach 1 Std. deutlich pos.	0.00000275 g
4		Elbwasser bei Flut aus Reitersieg bei Wilhelmsburg	Bis 3 Min. negativ	negativ	Sehr schwache aber noch erkennbar pos. Reaction	Nach 3 Min. bereits schwach pos., nach 1 Std. deutlich	0.00000055 g
5		Elbwasser aus vereinigter Elbe bei Neumühlen-Hamburg b. Ebbe	Sehr schwache pos. Reaction	Schr schwach positiv	Gerade erkennbare Reaction	Sofort schwach, dann deutlich roth	0.0000055 g
6	Wasserleitungswasser	Trinkwasser der Stadt Harburg	negativ	negativ	negativ	Erst nach $\frac{1}{4}$ Std. tritt schwächste Reaction auf. Gerade nachweisbar	Minimalste Spuren
7		Trinkwasser der Stadt Hamburg	negativ	negativ	negativ	Nach 1 Std. deutl., wenn auch schwache Reaction	0.00000080 g
8		Trinkwasser der Stadt Altona	negativ	negativ	negativ	Sehr schwache, aber noch pos. Reaction	0.00000028 g
9	Regen- u. Brunnen- wasser Schneew. Schneew.	Brunnenwasser aus Eissendorf-Harburg	Schwach, aber deutlich positiv	Sehr schwach positiv	Deutlich pos.	Sofort roth. Nach 1 Std. stark positiv	0.00275 g
10		Regenwasser, Schneewasser	negativ	negativ	negativ	Kaum erkennbare positive Reaction	Minimalste Spuren
11	Gewerbliche Abwässer	Gerbereiabwasser	negativ.	negativ Es tritt braun-gelbe Färbung auf	negativ	Sehr schwache Reaction	Nur Spuren
12		Brauereiabwasser	Sofort tief-blau	Sofort tief-roth. Nach 3 Min. Farbstoffaussch., col. unmöglich	Kalt sofort schwach pos. Warm nach 10 Min. deutl. pos., jedoch Farbstoffabsch. Colorim. unmöglich	Sofort bordeauxroth. Nach 1 Std. stark pos. Bleibt klar, col. sehr gut bestimmbar	0.006884 g
13	Sämtlich öffentlich zugängig	Gesammt-Abwasser aus Brauerei, Mälzerei, Brennerei	Nach 2 Min. deutlich pos.	Sehr schwach positiv	Deutl. pos. Reaction	Sofort pos. Nach 1 Std. stark positiv	0.000275 g
14		Wollkämmerei-abwasser	negativ	negativ	Noch erkennbare äußerst schwache pos. Reaction	Sofort nichts. Nach 1 Std. deutlich schwach pos.	0.0000055 g
15		Abflussgraben der Abwässer von Stock- und Gummikammfabrik	Sofort sehr schwach pos.	Sofort sehr schwach pos.	Schwache aber deutliche pos. Reaction	Sofort schwach pos. Nach 10 Min. bereits deutl., nach 1 Std. stark positiv	0.000096 g

Die Uebereinstimmung der einzelnen Befunde untereinander ist sehr gut. In Beziehung zur Tabelle A zeigt sich bei B auch, dass da, wo die anderen Reagentien längst versagen, man nach Erdmann noch deutliche positive Reaction erhält; z. B. Wasserprobe No. 7. Schliesslich möchte ich noch erwähnen, dass bei starken Verdünnungen die nach Griess und Erdmann erhaltenen Färbungen sehr ähnlich sind, und dass ferner die Zusammensetzung der meisten angeführten Wässer je nach Zeit, Ebbe oder Fluth und Witterungsverhältnissen schwankt.

Ziehe ich das Facit aus meinen Untersuchungen, so kann ich nur sagen, dass das Erdmann'sche Reagens allen anderen diesbezüglichen voran und fast absolut frei von Mängeln ist, und empfehle ich, es weiteren kritischen unparteiischen Betrachtungen zu unterwerfen.

Die in der Tabelle B angeführten Wasserproben habe ich eigenhändig entnommen. Sie wurden sämmtlich sofort untersucht; die Abwässer waren alle öffentlich zugängig.

Zum Abmessen von Mengen einer wässerigen Flüssigkeit vermittelst Messkolben und Messcylindern.

Von Dr. J. Bergmann.

Einfüllung und Begrenzung der abzumessenden Flüssigkeitsmengen. Das Vorliegende hat ein Füllstativ zum Gegenstande. Vor der Beschreibung will ich mit einigen Worten auf die Bedingungen eingehen, unter welchen dasselbe zum Füllen bestimmt ist. Es handle sich um die Aufgabe, viele Mengen einer wässerigen Flüssigkeit vermittelst Messkolben oder Messcylindern abzumessen, und zwar mit Geräthen von den Grössen:

Kolben von 50 ccm bis zu 2 l,
Cylinder - 5 - - - 1 l.

Dabei soll, wenn eine Abmessung beendet ist, die Innenseite des Geräthes über der Flüssigkeitssäule tropfenfrei, der Meniscus ausgebildet und auf die den Messraum abgrenzende Marke scharf eingestellt sein.

Bei der Gestalt der Zugänge zu den Messräumen pflegt man zum Füllen und Einstellen des Meniscus Röhren zu verwenden und Querschnitt und Länge auszuwählen. Abgemessen wird dann im Allgemeinen so, dass man bei Raummaassen unter 100 ccm mit demselben Rohr füllt und einstellt. In

Räume jenseits dieser Grenze bringt man die Flüssigkeit mit einem Füllrohr von entsprechender Weite, stellt angenähert ein und corrigirt mit weiten Capillaren oder mit in Spitzen ausgezogenen Röhren. Die Correctionen sind schnell ausgeführt. Dennoch wird auch bei den 100 ccm überschreitenden Messräumen beabsichtigt, die Füllung so zu bewirken, dass die zu corrigirende Quantität thunlichst klein ausfällt.

Wegen der Mündungsweiten und der Tiefen der Zugänge lässt sich das Einbringen der Flüssigkeit in den Messraum ohne Vorbereitungen, wie etwa bei Anwendung eines Fülltrichters, so wie gefordert aber nicht jederzeit leicht ausführen.

Um Grössenverhältnisse der Zugänge zu erwähnen, so hat man als Durchmesser der Mündung — hier kommt die Öffnung in Betracht, die eben so gross oder kleiner ist als die Weite der sie tragenden Röhre, bei Stopfenschliff die enge Stelle, und als Abstand des tiefsten Theilungsstriches vom Gefässrande beispielsweise die Längen:

An Kolben,

Raumgehalt	Durchmesser der Mündung
50 ccm	4 mm
1 l	15 -

an Cylindern,

Raumgehalt	Durchmesser der Mündung	Tiefe bis zum untersten Theilstrich
5 ccm	7 1/2 mm	16 cm
50 -	15 -	32 -
1 l	21 -	48 -

Demnach bleibt für das Kölbchen von 50 ccm der äussere Durchmesser des Füllrohres unter 4 mm. Mit demselben Rohre gefüllt würden Literkolben eine nahezu 20, die von 2 l eine etwa 40 mal so lange Fülldauer beanspruchen, als die Kölbchen zu 50 ccm. Man wechselt also die Rohrweiten.

Die Strecken, welche die Mündung des Füllrohres bis zum Messraum zurückzulegen hat, sind ebenso abgestuft und erreichen eine beträchtliche Länge. Bei den angeführten Zugangstiefen beträgt, wenn einer der von den unteren Theilstrichen begrenzten Raumtheile gefüllt werden muss, die Länge des Weges für den Cylinder von 50 ccm nahezu $1\frac{1}{3}$ m, für denjenigen von 1 l Raumgehalt angenähert $1\frac{1}{2}$ m.

Unter diesen Verhältnissen und bei nothwendiger, oft zu wiederholender Abmessung einer Flüssigkeit ist zu dem Füllgeschäft eine Vorrichtung sehr willkommen, mit der man