

### Bestimmung der Salpetersäure auf colorimetrischem Wege.

(Mittheilung aus dem staatlichen hygien. Institut zu Hamburg. Direktor Prof. Dr. Dunbar.)

Von Dr. Herm. Noll, Assistent am hygien. Institut.

Da die Bestimmung der Salpetersäure mit Indigolösung viel zu wünschen übrig lässt und in manchen Fällen, wie bei Wässern mit sehr geringem Salpetersäuregehalt und besonders bei Abwässern, gar nicht zu verwenden ist, ebenso andere Methoden, z. B. die nach Schulze-Tiemann und Henriet, die gute Resultate geben, wieder den Nachtheil haben, dass sie zeitraubend und mit umständlichen Manipulationen verbunden sind, so versuchte ich die Salpetersäure mit Brucin quantitativ auf colorimetrischem Wege zu bestimmen.

Brucin ist schon lange wegen seiner Empfindlichkeit gegen Salpetersäure sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Bestimmung derselben angewandt.

Kersting<sup>1)</sup> stellt fest, dass die Brucinreaction noch bei Gegenwart von  $\frac{1}{100}$  mg Salpetersäure eintritt, was von Reichardt<sup>2)</sup> bestätigt wird. Dieser setzt zu  $\frac{1}{2}$  bis 1 Tropfen der Nitratlösung im Porzellanschälchen einen bis zwei Tropfen einer gesättigten wässrigen Brucinlösung und tröpfelt dann 1—6—10 Tropfen Schwefelsäure zu. Er schliesst dann von dem grösseren oder geringeren Zusatz an Schwefelsäure auf den Salpetersäuregehalt, der um so geringer ist, je mehr Schwefelsäure bis zum Auftreten einer Farbenreaction erforderlich ist.

Nicholson<sup>3)</sup> dampft 1 ccm der Nitratlösung in einem Porzellanschälchen zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit 2 Tropfen conc. Schwefelsäure und giebt ein kleines Körnchen Brucin hinzu unter Umrühren mit einem Glasstabe. Als Grenze der Reaction bezeichnet er  $\frac{1}{100}$  mg im Liter. Wagner<sup>4)</sup> giebt in ein kleines 10 ccm fassendes Porzellanschälchen 1 ccm der zu prüfenden Nitratlösung, fügt ein Körnchen Brucin bei und giesst mittels eines  $\frac{1}{2}$  ccm fassenden Platirlöffels dieses Quantum conc. Schwefelsäure

auf einmal zu. Nach dem früheren oder späteren Auftreten der Färbung und aus der Haltbarkeit derselben bestimmt er dann den Salpetersäuregehalt. Er hat auf diese Weise die Salpetersäure noch in einer Salpeterlösung 1 : 500 000 nachweisen können. Dr. Luck<sup>5)</sup> bestimmt die Salpetersäure mit Brucin in der Weise, dass er zu 3 Tropfen Nitratlösung auf einem Uhrglase 1—5 Tropfen Schwefelsäure tropft, ein Körnchen Brucin zusetzt, auf einer heissen Eisenplatte erwärmt und hierauf Zinnchlorür zufügt, wodurch eine violette Färbung entsteht.

J. West Knights<sup>6)</sup> hat folgende Bestimmungsweise: 10 ccm Salpeterlösung (0,721 KNO<sub>3</sub> im Liter) werden in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit 3 ccm Brucinlösung (1,0 g Brucin in 100 ccm Alkohol) befeuchtet, ungefähr 6 Tropfen kalt gesättigte Oxalsäurelösung zugefügt und vorsichtig zur völligen Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in wenig destillirtem Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm aufgefüllt. Diese Lösung soll eine gesättigt rothe Farbe besitzen, ohne orange oder braunen Schimmer, selbst nach beträchtlicher Verdünnung. 1 ccm derselben entspricht 0,00001 g Stickstoff als Nitrat. Von dem zu prüfenden Wasser werden 10 ccm in ähnlicher Weise wie oben mit 0,5 bis 2 ccm Brucinlösung und 3 bis 4 Tropfen Oxalsäurelösung behandelt. Die erhaltene rothe Flüssigkeit wird entsprechend verdünnt und mit Hülfe der Vergleichsflüssigkeit die in derselben enthaltene Salpetersäuremenge colorimetrisch ermittelt.

N. Kostjaminev<sup>7)</sup> bestimmt die Salpetersäure folgendermaassen: Er setzt zu 5 ccm des zu prüfenden Wassers in einer Porzellanschale unter Umrühren langsam (etwa 2 ccm in der Minute) Brucinschwefelsäure (1:3000) hinzu, bis die Flüssigkeit gleichbleibend hellrosa geworden ist. Der Verbrauch an Brucinschwefelsäure steht dann in einem umgekehrten Verhältniss zum Nitratgehalt des Wassers.

P. Cazeneuve und H. Défourmel<sup>8)</sup> bestimmen die Salpetersäure in Wässern durch

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie **2**, 403.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie **9**, 214.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 94.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie **20**, 337.

<sup>5)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie **8**, 408.

<sup>6)</sup> The Analyst **6**, 56.

<sup>7)</sup> Wratsch **1900**, **21**, 728—733.

<sup>8)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris (3) **25**, 639—640.

Brucin und krystallisierbare Ameisensäure. Es wird ein Liter Wasser verdampft, der Rückstand mit 20 ccm destillirtem Wasser aufgenommen, dann mit 0,05 g Brucin wieder verdampft und in die noch heisse Schale einige Tropfen conc. Ameisensäure und ein wenig Wasser gegeben. Es tritt eine gelbe Färbung auf, die in 12 Stunden, wenn etwas  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben wird, in  $\frac{1}{4}$  Stunde in Rosa übergeht. Die Empfindlichkeit der Reaction soll 1:100000 erreichen und mit Hülfe der Reaction auf colorimetrischem Wege eine quantitative Bestimmung der Nitratmenge ausgeführt werden können.

Die Methode, die ich angewendet habe, wird in folgender Weise ausgeführt. Man lässt auf 10 ccm des zu untersuchenden Wassers eine Lösung von 0,05 g Brucin in 20 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,840) unter Umrühren  $\frac{1}{4}$  Minute einwirken und giesst das Gemisch in einen Hühner'schen Cylinder, in dem sich bereits 70 ccm Wasser befinden. Das zu untersuchende Wasser muss ev. so verdünnt werden, dass in 1 l nicht mehr als 50 mg Salpetersäure vorhanden sind, da ein zu hoher Gehalt an Salpetersäure mit Brucin Färbungen giebt, die zu Täuschungen Veranlassung geben können.

Als Vergleichsflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 0,1871 g Kaliumnitrat in 1 l destillirten Wassers. 10 ccm dieser Lösung entsprechen 1 mg Salpetersäure. Von dieser Lösung werden 5 ccm, ev. weniger zur Bestimmung verwandt. Es ist erforderlich, dass die Vergleichsflüssigkeit mit destillirtem Wasser auf 10 ccm aufgefüllt wird, damit stets 10 ccm Wasser und 10 ccm Vergleichsflüssigkeit zur Verwendung gelangen. Die Vergleichslösung muss dem Salpetersäuregehalt des Wassers angepasst sein.

Man giebt nun zur Vergleichslösung auch die Brucinschwefelsäure (0,05 g:20 ccm), lässt  $\frac{1}{4}$  Minute einwirken und giesst das Gemisch in einen Hühner'schen Cylinder, der mit 70 ccm destillirtem Wasser angefüllt ist. Nach dem Entweichen der Luftblasen lässt man von der stärker gefärbten Flüssigkeit so viel ab, bis die Farbenintensitäten gleich sind.

Man hat bei der Ausführung der Methode darauf zu achten, dass die Brucinschwefelsäure auf das zu untersuchende Wasser und auf die Vergleichslösung genau die gleiche Zeit einwirkt und dann das Gemisch sofort mit 70 ccm Wasser verdünnt wird, da sich die Farbe in dieser Verdünnung gut hält, wogegen durch zu lange Einwirkung der Brucinschwefelsäure auf das zu untersuchende Wasser Farbenunterschiede hervortreten können.

Die zur Verwendung gelangende Brucin-schwefelsäure darf nicht über 24 Stunden alt sein.

Ist in dem zu untersuchenden Wasser salpetrige Säure vorhanden, so ist dieselbe natürlich zu beseitigen resp. zu bestimmen und in Abzug zu bringen, da die Brucinschwefelsäure auf salpetrige Säure ebenso einwirkt, wie auf Salpetersäure.

In nachstehenden Tabellen führe ich eine Reihe von Salpetersäurebestimmungen an, die nach den Methoden von Marx-Trommsdorf, Schulze-Tiemann, Henriot und nach meiner Methode ausgeführt wurden.

Nach der Methode von Henriot<sup>9)</sup> wird die Salpetersäure durch überschüssige saure Zinnchloridlösung zu Hydroxylamin reducirt. Die Reaction verläuft in der Siedehitze, wie Verfasser fand, genau nach der Gleichung:

$$3 \text{ Sn Cl}_2 + \text{K NO}_3 + 8 \text{ H Cl} = 3 \text{ Sn Cl}_4 + \text{NH}_2 \text{ OH} \cdot \text{H Cl} + \text{K Cl} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}.$$

Durch Titration des überschüssigen  $\text{Sn Cl}_2$  mittels Jod



lässt sich der Gehalt des Wassers an Nitratstickstoff bestimmen.

Die in nachfolgenden Tabellen aufgeführten Zahlen bedeuten mg  $\text{N}_2\text{O}_5$  im l.

#### Trinkwässer.

	Marx-Trommsdorf	Noll
1.	37,4	42,5
2.	31,6	37,5
3.	36,0	40,5
4.	35,6	39,5
5.	34,8	39,0
6.	37,4	39,5
7.	17,0	17,8

	Marx-Trommsdorf	Schulze-Tiemann	Noll
1.	44,0	44,66	45,0
2.	122,0	106,4	110,0
3.	46,76	41,3	45,5
4.	23,64	34,5	33,3

#### Abwässer.

	Schulze-Tiemann	Noll	Henriot
1.	76,0	78,0	70,2
2.	—	154,0	164,7
3.	116,4	108,0	107,1
4.	57,9	60,0	56,0
5.	—	38,0	34,8
6.	82,1	84,0	—
7.	63,9	65,0	—
8.	72,4	75,0	—
9.	36,2	40,0	—

Herr Dr. Korn, Chemiker in der Siel-Klärversuchsanlage in Eppendorf, war so liebenswürdig, meine Methode im Vergleich mit anderen Methoden bei Abwässern zu prüfen, worüber die Ergebnisse in der letzten Tabelle wiedergegeben sind.

<sup>9)</sup> C. r. d. l'Acad. des sciences **132**, 966—68.

Bei meinen Versuchen habe ich namentlich darauf Bedacht genommen, eine Methode festzulegen, die einfach und schnell ausführbar ist und dabei befriedigende Resultate liefert. Ich habe die Salpetersäure in Wässern, die ca.

10 mg Salpetersäure im l enthalten, noch gut dreimal bestimmen können, bei Wässern, die weniger enthalten, ist es erforderlich, dass sie auf ein geringeres Volumen eingedampft werden.

## Patentbericht.

### Klasse 12: Chemische Verfahren und Apparate.

#### Darstellung von Alkalicyanid. (No. 126 442.)

Vom 1. Mai 1900 ab. Stassfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg Actien-Gesellschaft in Stassfurt.) Wenn bei dem bekannten Verfahren zur synthetischen Darstellung von Cyanid mit Hilfe eines Gemisches von Kohle und Alkali in Gegenwart von Ammoniak in der Glühhitze die Kohle, anstatt mit festem Alkali gemengt, in bekannter Weise mit Alkalilösung getränkt werden soll, ist es von der grössten Wichtigkeit, dass diese Tränkung eine möglichst innige und vollständige und dass dabei das getränkte Product möglichst luftfrei sei. Das wird in der im Patentanspruch gekennzeichneten Weise erreicht.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanid durch Erhitzen von mit Alkalilauge imprägnirter Kohle in Gegenwart von Ammoniak, gekennzeichnet durch die Imprägnirung der Kohle mit Alkalilauge in der Weise, dass man die zu verwendende, grob zerkleinerte Kohle zuerst dämpft, dann mit Wasser oder sehr verdünnter Lauge auskocht und nach der hierdurch erzielten vollständigen Entgasung mit einer starken Lösung des betreffenden Alkalis so lange unter continuirlicher Circulation der letzteren trinkt, bis alles von der Kohle aufgesaugte Wasser durch Lauge von gewünschter Concentration ersetzt ist.

#### Darstellung von $\beta$ -Jonon. (No. 126 959. Vom 31. März 1898 ab. Haarmann & Reimer in Holzminnen.)

Die durch Inversion des aliphatischen Citralidenacetessigesters und Verseifung des erhaltenen Inversionsproductes gemäss Patent 124 228<sup>1)</sup> gewonnene Cyclocitralidenacetessigsäure (Jononcarbonsäure) spaltet beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure ab unter Bildung von  $\beta$ -Jonon. Man arbeitet am besten in einem Kohlensäurestrom und siedet nach beendeter Zersetzung das gebildete  $\beta$ -Jonon im Vacuum über. Die gleiche Spaltung tritt allmählich schon beim Erhitzen der Säure mit Alkalilauge ein.

*Patentanspruch:* Verfahren zur Darstellung von  $\beta$ -Jonon, darin bestehend, dass man die gemäss Patent 124 228 erhältliche  $\beta$ -Jononcarbonsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und  $\beta$ -Jonon spaltet.

#### Herstellung von Kohlenwasserstoffen der Benzol-, Naphtalin- und Anthracenreihe aus Metallcarbiden. (No. 125 936. Vom

16. December 1898 ab. Charles Schenck Bradley in Avon und Charles Borrowes Jacobs in East-Orange (V. St. A.)

Das Verfahren beruht darauf, dass bei der Zersetzung eines Metallcarbids durch ein schmelzbares bez. geschmolzenes Metalloxydhydrat ein Oxyd und ausserdem die oben bezeichneten Kohlenwasserstoffe entstehen. Dieselben werden aufgefangen und nach bekannten Verfahren von einander getrennt. Während das Verfahren der deutschen Patentschrift 101 374<sup>1)</sup> stets einen Überschuss an Alkali voraussetzt und dadurch eine eingreifende Zersetzung des angewendeten Carbids veranlasst wird, wird, wenn die Reaktionsbedingungen so gewählt sind, dass das Hydroxyd und das Carbid im Verhältniss ihrer äquivalenten Gewichte vermischt werden und erst eine Erhitzung dieser Mischung auf eine bestimmte Temperatur erfolgt, der Reaktionsverlauf und damit die erzielten Producte ganz anders, so dass nicht eine Zersetzung des zunächst gebildeten Kohlenwasserstoffes, sondern je nach der Höhe der Temperatur die Bildung von verschiedenen Benzol-Kohlenwasserstoffen eintritt. Es ist neu, dass bei sonst gleichen Bedingungen bei höherer Temperatur nicht mehr Acetylen, sondern sofort ein Condensationsproduct entsteht. Neu ist ferner, dass das Verhältniss, in welchem bei dieser Reaction Benzol, Naphtalin und Anthracen entstehen, nur abhängig ist von der bei der Reaction eingehaltenen Temperatur. Die Reactionstemperatur, die zur Bildung dieser drei Verbindungen führt, liegt zwischen 600 und 1200°. Innerhalb dieser Temperaturintervalle bildet sich Benzol in überwiegender Menge bei einer Temperatur von 600 bis 800°. Zwischen 800 und 1000° bildet sich meistens Naphtalin und zwischen 1000 und 1200° bildet sich in überwiegender Menge Anthracen. Bei der Ausführung des Verfahrens wird das Carbid und das Metallhydroxyd fein gemahlen und in Mengen, die möglichst genau dem Verhältniss der chemischen Äquivalentzahl entsprechen, mit einander gemischt und diese Mischung in einem geeigneten Ofen so weit erhitzt, als nöthig ist, um den in jedem einzelnen Falle gewünschten Kohlenwasserstoff zu erzeugen. Zur Erläuterung der chemischen Reaction wird Folgendes bemerkt: Der Wasserstoff des an der Reaction theilnehmenden Hydroxyds verbindet sich mit dem Kohlenstoff des beteiligten Carbids, und es entsteht bei der vorgeschriebenen Hitze durch Polymerisirung des gebildeten Acetylens der gewünschte condensirte Kohlenwasserstoff. Die Bildung von Benzol veranschaulicht z. B. folgende Formelgleichung:

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1901, 1191.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1899, 66.