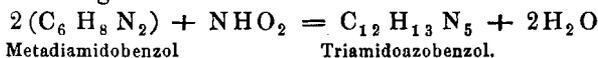


Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Gelbfärbung, welche beim Zusammentreffen sehr verdünnter Lösungen von Metadiamidobenzol und salpetriger Säure beobachtet wird, auf der Bildung von Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ ¹⁾ beruht, welches bekanntlich die Grundlage des Farbstoffs ist, der unter dem Namen Phenylenbraun oder Vesuvin eine bedeutende technische Verwendung findet. Die Bildung des Triamidoazobenzols vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Da Ortho- und Paradiamidobenzol durch salpetrige Säure nicht in Farbstoffe übergeführt werden, so ist ersichtlich, dass dieselben auch nicht anstatt der Metaverbindung als Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden können. Wohl aber könnte man hierzu im Nothfall das bei 99° schmelzende (1:3) Toluylendiamin verwenden, jedoch kann dieses, was seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure anbelangt, mit dem Metadiamidobenzol kaum wetteifern und ausserdem besitzt es noch die unangenehme Eigenschaft, dass seine Lösungen in Schwefelsäure sehr leicht einen röthlichen Stich annehmen.

158. C. Preusse und Ferd. Tiemann: Ueber Bestimmungen der salpetrigen Säure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXI.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat Hr. P. Griess ²⁾ gezeigt, dass kleine Mengen von salpetriger Säure in wässerigen Lösungen von Diamidobenzoesäure eine gelbe Färbung hervorrufen, und hat auf diese sehr scharfe Reaction ein vergleichend colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure gegründet. Neuerdings hat derselbe gefunden, dass salpetrige Säure in ganz gleicher Weise auf das bei 63° schmelzende Metaphenylendiamin, welches durch Reduction des bei 89—90° schmelzenden Dinitrobenzols leicht dargestellt werden kann, einwirkt. (Siehe die vorstehende Mittheilung des Hrn. Griess.)

Die aromatischen Amine werden durch salpetrige Säure zunächst in Diazoverbindungen umgewandelt. Diese sind, wie Griess zuerst nachgewiesen hat, im Stande, Amine, Amide und Phenole zu fixiren. Die so entstehenden Doppelverbindungen besitzen zuweilen stark tinctorielle Eigenschaften. Die Farbentechnik ³⁾ hat diese Reactionen zur

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1867, 33.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV, 334.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte X, 213, 388, 1378; Otto N. Witt diese Berichte X, 350, 1509.

Fabrikation einer ganzen Reihe neuer Farbstoffe benutzt. Die Färbung, welche salpetrige Säure in einer Lösung von Metaphenyldiamin hervorbringt, beruht auf der Bildung eines derartigen Farbstoffs, des Triamido-Azobenzols, welche Verbindung unter dem Namen Phenylenbraun seit längerer Zeit in dem Handel vorkommt. Hr. Griess hat den einen von uns eingeladen, die Anwendbarkeit der von ihm aufgefundenen Reaction zur Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure zu prüfen. Da wir uns seit längerer Zeit mit einem vergleichenden Studium der bei der Wasseranalyse in Anwendung kommenden Methoden beschäftigen und unter diesen die Verfahren zur Bestimmung der salpetrigen Säure besondere Beachtung verdienen, so haben wir der Aufforderung des Hrn. Griess gern Folge geleistet, umso mehr als in letzterer Zeit gegen das bisher übliche, auf der Jodzinkstärkereaction beruhende Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern wiederholt Einwendungen erhoben worden sind.

Durch die von uns angestellten Versuche hat sich alsbald ergeben, dass auf die Metaphenyldiaminreaction sehr wohl eine vergleichend colorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säuren begründet werden kann. Die Reaction ist ungemein scharf und ein geübtes Auge erkennt noch deutlich die Färbung, welche in einem farblosen, 0.0000003 Theile salpetrige Säure (N_2O_3) enthaltenden Wasser auf Zusatz von Schwefelsäure und Metaphenyldiamin nach Verlauf von etwa 10 Minuten entsteht. Die Schärfe der Reaction bedingt aber auch, dass verschiedene Farbtöne bei derselben nur innerhalb sehr enger Grenzen deutlich erkannt werden können. In 16—18 Cc. hohen Schichten einer wässrigen Lösung unterscheidet das Auge am leichtesten diejenigen Farbensnuancen, welche durch 3 bis 30 Hundertmilliontheile salpetrige Säure (0.003 bis 0.030 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. Wasser) hervorgerufen werden. (Die dabei auftretenden Färbungen sind denen sehr ähnlich, welche Nessler'sches Reagens in sehr verdünnten Ammoniaklösungen erzeugt.) Unter den angegebenen Bedingungen sind noch Unterschiede in den Färbungen wahrzunehmen, welche durch einen Mehr- oder Mindergehalt von 0.002 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. Wasser bedingt werden. Weniger als 3 Hundertmilliontheile N_2O_3 sind in einer wässrigen Lösung mit Hilfe von Metaphenyldiamin nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen, überschreitet der Salpetrigsäuregehalt der zu untersuchenden Lösung die angegebene obere Grenze, so muss die Lösung in einem bestimmten Verhältniss mit salpetrigsäurefreiem, farblosem Wasser verdünnt werden, bevor man zur Anstellung der colorimetrischen Probe schreitet.

An Reagentien sind zu dieser Probe erforderlich:

1) Eine verdünnte Lösung von Metaphenyldiamin, welche durch Auflösen von 5 Grm. dieser Base in 1 Liter Wasser erhalten wird. Man übersättigt dieselbe zweckmässig schwach mit verdünnter Schwefelsäure, da sie sich dann besser hält. Es ist dabei natürlich vorausgesetzt, dass man, wie bei dem zunächst beschriebenen Verfahren, mit schwefelsauren Lösungen weiter operirt.

2) Eine verdünnte Schwefelsäure, welche durch Vermischen von 1 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure mit 2 Vol. destillirtem Wasser bereitet wird.

3) Eine Lösung von salpetrigsaurem Alkali, von welcher 1 Cc. 0.01 Mgr. salpetrige Säure (N_2O_3) enthält. Behufs Darstellung dieser Lösung werden 0.406 Gr. reinen, trocknen Silbernitrits in heissem Wasser aufgelöst und durch hinzugefügtes reines Kalium- oder Natriumchlorid zu Alkalinitrit zersetzt. Man füllt die Lösung nach dem Erkalten zum Liter auf, lässt das gefällte Chlorsilber sich vollständig absetzen und verdünnt 100 Cc. der darüber stehenden klaren Flüssigkeit abermals zum Liter. Von Apparaten bedarf man:

1) 4 enger Cylinder von farblosem Glase, welche von 100 Cc. Wasser bis zu einer Höhe von 16—18 Cc. angefüllt werden und an dieser Stelle mit einer Marke versehen sind;

2) einer graduirten Burette oder Pipette zum Zulassen der Schwefelsäure;

3) einer graduirten Burette oder Pipette zum Zulassen der Metaphenyldiaminlösung.

Die Ausführung eines Versuches geschieht zweckmässig in folgender Weise:

100 Cc. der zu prüfenden, verdünnten, farblosen, wässrigen Lösung der salpetrigen Säure werden in einen der obigen Glasylinder gebracht und darin mit 1 Cc. verdünnter Schwefelsäure und 1 Cc. Metaphenyldiaminlösung versetzt. Erscheint bei dem Umrühren mit einem Glasstabe sofort eine rothe Färbung, so ist der Versuch mit 50, 20, 10 Cc. der Lösung, welche man zuvor mit salpetrigsäurefreiem Wasser zu 100 Cc. verdünnt hat, zu wiederholen. Die Verdünnung ist eine genügende, wenn eine deutliche Reaction erst nach Verlauf von 1—2 Minuten eintritt. Die direct bestimmte Menge von salpetriger Säure ist in diesem Falle mit dem Verdünnungscoefficienten zu multipliciren.

Möglichst gleichzeitig mit der Anstellung des obigen Versuches versetzt man in 3 anderen Cylindern reines destillirtes Wasser mit 0.3 bis 2.5 Cc. der titrirten Alkalinitritlösung, füllt bis zur Marke auf, und fügt 1 Cc. verdünnte Schwefelsäure, sowie 1 Cc. Metaphenyldiaminlösung zu der Flüssigkeit in je einem der Cylinder. Man vergleicht danach die auf diese Weise hervorgebrachten Fär-

bungen mit der, welche die zu untersuchende Lösung annimmt. Man stellt zu dem Ende je einen der, die titrirten Lösungen enthaltenden Cylinder neben den Cylinder, in welchem sich die zu prüfende Nitritlösung befindet und sieht von oben durch die hohen Flüssigkeitssäulen auf ein untergelegtes Stück weisses Papier. Ungemein geringe Färbungen sind noch, nachdem man die Cylinder schräg gestellt hat, durch Betrachtung der Oberflächen der Lösungen, an welche das Licht aus den Flüssigkeiten reflectirt wird, wahrzunehmen; es versteht sich von selbst, dass man gefärbtes Licht, welches von der Umgebung auf diese Oberflächen geworfen werden kann, bei letzterem Versuche sorgfältig vermeiden muss.

Durch einigemal wiederholte Versuche, bei denen man je nach dem Ausfall der ersten Probe wechselnde Mengen der titrirten Nitritlösung anwendet, gelingt es, in der zu prüfenden, eventuell verdünnten Nitritlösung und einer künstlich hergestellten Nitritlösung von bestimmtem Gehalt an salpetriger Säure genau dieselben Farbentöne zu erzeugen. Man hat jedoch bei diesen Versuchen auch in der zu untersuchenden Nitritlösung stets von Neuem die Reaction auf salpetrige Säure hervorzurufen, da die Intensität der durch eine bestimmte Menge salpetriger Säure bedingten Färbung während längerer Zeit wächst. Ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure in zwei verschiedenen Lösungen darf mithin aus gleichen Farbennüancen erst gefolgt werden, wenn die Reaction in beiden zu nahezu derselben Zeit eingeleitet ist und in den nämlichen Zeitintervallen in gleicher Weise an Intensität zunimmt. Man setzt die Beobachtung der eintretenden Färbungen zweckmässig 20—25 Minuten fort.

Um die Zuverlässigkeit des im Vorstehenden beschriebenen Verfahrens zu prüfen, hat der eine von uns nach demselben wiederholt die salpetrige Säure in Lösungen bestimmt, welche der andere durch Versetzen stark verunreinigter, natürlich von salpetriger Säure vollständig freier Brunnenwasser mit abgemessenen Volumen titrirter Nitritlösungen bereitet hatte; die dabei erhaltenen Resultate waren vollständig zufriedenstellende, so lange wir es mit farblosen Wassern zu thun hatten. Gefärbte Wässer müssen zuvor entfärbt werden. Es geschieht dies, indem man die darin gelösten Bicarbonate der Erdalkalimetalle durch Hinzufügen von Natronlauge und Natriumcarbonat fällt, auf 200 Cc. Wasser werden 3 Cc. Sodalösung (1:3) und $\frac{1}{2}$ Cc. Natronlauge (1:2) angewendet. Weiche gefärbte Wasser versetzt man zweckmässig vorher mit einigen Tropfen Alaunlösung (1:10). Die färbenden Bestandtheile gehen meist in die entstehenden Niederschläge über; nur zuweilen führt der angegebene Weg nicht zum Ziele; in diesem Falle ist die obige Methode nicht anwendbar.

Bemerkungen über die Anwendbarkeit des obigen Verfahrens und der auf der Jodzinkstärkereaction beruhenden Methode zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern.

Bei der zuletzt genannten Probe vergleicht man die blauen Farbentöne, welche in dem zu prüfenden nitrithaltigen Wasser und in einer als Controreflüssigkeit dienenden titrirten Lösung von salpetrigsaurem Alkali auf Zusatz von Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure entstehen. Die Anstellung¹⁾ der colorimetrischen Proben geschieht ebenso wie bei dem beschriebenen neuen Verfahren; es sind dabei die nämlichen Cautelen in Bezug auf gleichzeitiges Einleiten der Nitritreaction in den zur Prüfung verwandten Nitritlösungen zu beachten, da auch die Jodzinkstärkereaction in voller Intensität nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit erscheint. Auf das durchaus normale allmähliche Intensiverwerden der Reaction glauben wir dem von Kämmerer²⁾ mehrfach betonten Nachbläuen gegenüber, welches derselbe bei der Prüfung verunreinigter Nitritlösungen beobachtet hat, nochmals besonders aufmerksam machen zu sollen. Am deutlichsten sind bei der Jodzinkstärkereaction geringe Farbennüancen zu unterscheiden, wenn der Salpetrigsäuregehalt der zur Prüfung verwandten Lösungen zwischen 5 und 40 Hundertmilliontheilen $N_2 O_3$ schwankt. Jodzinkstärke und Metaphenylendiamin zeigen salpetrige Säure mithin nahezu gleich scharf an. Geringe Gelbfärbungen der zu prüfenden natürlichen Wasser, welche bei der Metaphenylendiaminreaction, wie schon bemerkt, störend wirken, sind ohne Bedeutung, wenn man die salpetrige Säure mit Hilfe von Jodzinkstärke bestimmt. Die Lösung des letzteren Reagens wird leicht blau und dadurch unbrauchbar; nach den bis jetzt von uns gemachten Erfahrungen erweist die verdünnte, namentlich mit Schwefelsäure angesäuerte Metaphenylendiaminlösung sich weit haltbarer.

Gegen die Anwendbarkeit der Jodzinkstärkereaction bei der Wasseranalyse hat man eingewendet,³⁾ dass dieselbe auch durch Ferriverbindungen, welche zuweilen in kleiner Menge in natürlichen Wassern vorkommen, veranlasst werden kann. Dieser Einwand ist nach den von uns gemachten Beobachtungen durchaus berechtigt; bereits 1 Mgr. Eisenchlorid ($Fe_2 Cl_6 + 12 aq$) z. B. ruft in 100 Cc. eines mit Zinkjodidstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure versetzten Wassers eine deutliche Bläuung hervor. Die Anwesenheit von salpetriger Säure in Wassern, welche die obige Reaction zeigen, darf daher mit Bestimmtheit erst gefolgert werden, nachdem man sich

1) Kubel-Tiemann Anleitung zur Untersuchung von Wasser, S. 72.

2) Journ. pr. Chemie XIV, 319.

3) Z. B. C. Aeby, Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 378.

von dem Nichtvorhandensein von Eisensalzen in diesen Wassern überzeugt hat.

Obschon die erwähnte Bläuung nur durch Ferrisalze erzeugt wird, genügt es doch, das Wasser im Allgemeinen auf Eisenverbindungen zu prüfen, weil ursprünglich von demselben aufgenommene Ferroverbindungen (doppeltkohlensaures Eisenoxydul) darin rasch theilweise oder ganz oxydirt werden und daher kleine Mengen von Ferriverbindungen (z. B. fein suspendirtes Eisenoxydhydrat) sich stets vorfinden, wenn überhaupt Eisensalze zugegen sind.

Eine wässerige Lösung von Metaphenylendiamin ist gegen Ferriverbindungen, namentlich Eisenchlorid, ebenfalls sehr empfindlich und wird dadurch leicht mehr oder weniger gelb gefärbt. Weit indifferent gegen Ferrisalze verhält sich dagegen eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von Metaphenylendiamin; wenn man daher bei der Prüfung eines Wassers auf salpetrige Säure, wie vorgeschrieben, zunächst verdünnte Schwefelsäure und dann erst Metaphenylendiaminlösung hinzugefügt, so wird die eintretende Reaction der salpetrigen Säure durch kleine Mengen etwa vorhandener Eisenverbindungen nicht wesentlich beeinflusst. Nach den von uns angestellten Versuchen darf der Eisengehalt eines nitrithaltigen Wassers bis auf 1—2 Mgr. Eisen in 100 Cc. Wasser, Verhältniss 1—2 : 100000, steigen, ohne dass in einem solchen Wasser eine andere Reaction als in einem eisenfreien Wasser von gleichem Gehalt an salpetriger Säure entsteht. Eine so grosse Menge von Eisenverbindungen findet sich nur selten in natürlichen Wassern; soweit der störende Einfluss von Ferrisalzen in Betracht kommt, muss man daher der neuen Methode vor der älteren unzweifelhaft den Vorzug geben.

Gegen die Prüfung verunreinigter natürlicher Wasser auf salpetrige Säure mittelst Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure hat Kämmer¹⁾ angewendet, dass durch die hinzugefügte Schwefelsäure aus eventuell vorhandenen Nitraten in Freiheit gesetzte Salpetersäure durch gleichzeitig anwesende, leicht zersetzbare, organische Stoffe im Verlaufe des Versuches zu salpetriger Säure reducirt werden könne. Es sei mithin möglich, dass in derartigen Wassern durch die obige Reaction salpetrige Säure angezeigt werde, obschon dieselbe ursprünglich nicht vorhanden sei. Kämmerer¹⁾ schlägt daher vor, statt mit verdünnter Schwefelsäure mit Essigsäure, welche die Nitrate nicht zersetze, anzusäuern.

Nun haben bereits Fresenius²⁾ und Fischer³⁾ darauf hingewiesen, dass die Empfindlichkeit der Reaction durch diese Abänderung erheblich beeinträchtigt wird.

1) Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 377; Journ. pr. Chemie XI, 63.

2) Zeitschrift für analyt. Chemie XII, 427.

3) Dingl. pol. Journ. CXII, 405.

Gratama¹⁾ hat beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Reduc-tion der Salpetersäure durch organische Verunreinigungen in natür-lichen Wassern nicht beobachtet und hält daher das von Kämmerer ausgesprochene Bedenken für durchaus unberechtigt.

Mit den erwähnten Beobachtungen von Fresenius, Fischer und Gratama stehen die Ergebnisse unserer Versuche vollständig im Einklang.

Wenn man Essigsäure an Stelle von Schwefelsäure zum Ansäuern benutzt, büsst die Jodzinkstärkereaction so sehr an Empfindlichkeit ein, dass darauf ein scharfes colorimetrisches Verfahren nicht mehr gegründet werden kann.

Die Schärfe der obigen Reaction ist aber bei der Wasseranalyse von einiger Bedeutung, weil salpetrige Säure fast ausschliesslich in stark verunreinigten Wassern auftritt und sich auch in diesen gewöhn-lich nur in sehr geringer Menge findet.

Dass gleichzeitig vorhandene organische Verunreinigungen die Jodzinkstärkereaction auf salpetrige Säure erheblich verlangsamen, hat der eine von uns bereits vor einigen Jahren nachgewiesen; es erhellt dies aus den nachfolgenden, damals angestellten Versuchen:²⁾.

In reinen und in verunreinigten Nitritlösungen wurde mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure die Reaction auf sal-petrige Säure hervorgerufen; die verunreinigten Lösungen wurden dargestellt, indem man reinen Nitritlösungen 1) eine Caramellösung, welche im Liter die 1 Gr. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, und 2) eine Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, beide natürlich absolut frei von salpetriger Säure, hinzufügte. Es wurden dabei die nachfolgenden Resultate erhalten:

I. Reine Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N ₂ O ₃	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	50 Minuten	nicht beobachtet
0.01	40 -	- -
0.02	18—20 -	60—70 Minuten
0.03	14 -	40 -
0.04	8—10 -	30 -

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chemie XIV, 72.

²⁾ Kubel-Tiemann, Anleitung u. s. f. S. 77.

II. Verunreinigte Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N_2O_3	Cc. Caramel-lösung	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	2	keine Reaction	—
0.01	2	- -	—
0.02	2	40—50 Minuten	nicht beobachtet
0.03	2	25—30 -	- -
0.04	2	14 -	35—40 Minuten.

III. Verunreinigte Lösungen.

100 Cc. enthielten Mgr. N_2O_3	Cc. Harn-lösung	Eine starke Reaction trat ein nach	Die Flüssigkeit erschien in 12—15 Cm. dicken Schichten undurchsichtig nach
0.005	2	keine Reaction	—
0.01	2	- -	—
0.02	2	70 Minuten	nicht beobachtet
0.03	2	45—50 -	- -
0.04	2	35—40 -	- -

Die zu den obigen Versuchen benutzten Salpetersäuremengen sind mit Bestimmtheit nicht mehr nachzuweisen, wenn man mit Essigsäure ansäuert; nach Kämmerers eigenen Angaben rufen erst 0.044 Mgr. N_2O_3 in 100 Cc. eines mit Essigsäure versetzten Wassers eine schwache, violette Färbung hervor. Es ist dabei vorausgesetzt, dass man es mit reinen Nitritlösungen zu thun hat; die Empfindlichkeit der Reaction wird aber auch in diesem Falle noch erheblich herabgestimmt, wenn organische Verunreinigungen zugegen sind.

Um festzustellen, ob Salpetersäure durch organische Verunreinigungen in verdünnter wässriger Lösung zu salpetriger Säure reducirt werde, haben wir eine Reihe von stark verunreinigten Nitratlösungen mittelst Jodzinkstärkelösung und verdünnter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. Die zu den Versuchen benutzten vollständig nitritfreien Nitratlösungen enthielten in 100 Cc. 1—12 Mgr. N_2O_5 , 1—2 Cc. eines normalen Menschenharns und zum Theil auch $\frac{1}{2}$ Cc. einer durch Gährung aus Zucker erhaltenen concentrirten Milchsäurelösung, in welcher sich Zersetzungsproducte gefaulten Käses befanden. In keiner dieser Lösungen trat nach Verlauf von 30—40 Minuten eine wahrnehmbare Bläuung ein.

Diese Versuche machen es mithin ungemein unwahrscheinlich, dass bei dem Ansäuern stark verunreinigter natürlicher Wasser etwa vorhandene Salpetersäure durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe in der kurzen Zeit, welche zur Ausführung eines Versuches erforderlich ist, in irgend wie erheblicher Menge zu salpetriger Säure reducirt werde.

Da wir ferner bei der Prüfung stark verunreinigter Berliner Grundwasser, welche sehr bedeutende Mengen von Nitraten und organischen Substanzen neben einander enthielten, im Verlauf der angestellten Proben nie eine Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure beobachtet haben, so erscheint auch uns der von Kämmerer gegen das bisher übliche Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure in natürlichen Wassern erhobene Einwand ein durchaus unbegründeter zu sein.

Die Metaphenylendiaminreaction unterscheidet sich insofern vortheilhaft von der Jodzinkstärkereaction, als ihre Empfindlichkeit nicht nur nicht ab, sondern sogar bemerkbar zunimmt, wenn man mit Essigsäure statt mit Schwefelsäure ansäuert. Wir haben gleichwohl davon Abstand genommen, die Anwendung der ersteren Säure zu empfehlen, weil der nachhaltige Einfluss etwa vorhandener Eisensalze, welcher durch Ansäuern mit Schwefelsäure paralysirt wird, wieder hervortritt, wenn man mit essigsauren Lösungen operirt. Auch sind die in schwefelsaurer Lösung mit Hülfe von Metaphenylendiamin nachweisbaren Mengen von salpetriger Säure bereits so minimale, dass eine geringe Verschärfung der Reaction nach dieser Richtung, wie wir glauben, ohne wesentliche Bedeutung ist.

Vorhandene organische Substanzen üben, soweit sie die Wasser nicht dauernd färben, nach den bis jetzt von uns gemachten Beobachtungen, keinen wesentlichen Einfluss auf die Metaphenylendiaminreaction aus.

Auch das in der vorstehenden Mittheilung des Hrn. Griess erwähnte, durchaus verschiedene Verhalten der salpetrigen Säure und des Wasserstoffhyperoxyds gegen verdünnte Lösungen von Metaphenylendiamin ist ein Vorzug der Metaphenylendiaminreaction.

Gegen das auf derselben beruhende Bestimmungsverfahren der salpetrigen Säure lässt sich demnach nur einwenden, dass mit demselben bei gefärbten, nitrithaltigen Wassern, welche in der oben beschriebenen Weise nur unvollständig entfärbt werden, scharfe Resultate nicht zu erhalten sind. Nun hat Fresenius ¹⁾ bereits vor einigen Jahren vorgeschlagen, die sich der directen Prüfung der natürlichen Wasser auf salpetrige Säure entgegenstellenden Schwierigkeiten durch eine Destillation der mit Essigsäure angesäuerten Wasser zu beseitigen und die salpetrige Säure im Destillat zu bestimmen. Er betont, dass die gesammte Menge der vorhandenen salpetrigen Säure in die ersten Antheile des Destillats übergeht und dass daher die Destillation mit Vortheil angewandt werden kann, um sehr verdünnte Lösungen dieser Säure für die Zwecke der quantitativen Bestimmung zu concentriren.

¹⁾ Zeitschrift für analytische Chemie XII, 427. XV, 230.

Gegen die Anwendung dieser Methode bei der Wasseranalyse hat Kämmerer geltend gemacht.

1) dass im Wasser vorhandene Nitate durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen bei höherer Temperatur zu Nitriten reducirt werden können, in welchem Falle in dem Wasser ursprünglich nicht vorhandene salpetrige Säure in das Destillat übergehen würde,

2) dass durch Essigsäure frei gemachte salpetrige Säure durch im Wasser befindliche organische Materie zu einem niederen Oxyde des Stickstoffs oder zu Stickstoff reducirt und in Folge dessen vollständig übersehen werden könne.

Fresenius hält diesen Bedenken gegenüber sein Verfahren aufrecht; er stützt sich dabei auf eine Untersuchung Plugges¹⁾, welcher nachgewiesen hat, dass selbst stark reducirende organische Stoffe, wie Traubenzucker und Pepton unter den bei dem obigen Verfahren vorgeschriebenen Bedingungen nicht zersetzend auf verdünnte Nitratlösungen einwirken, und auf eigene Versuche, bei denen der gesammte Salpetrigsäuregehalt zweier mit Essigsäure angesäuertes, vorher mit Traubenzucker oder Humussäure versetzter, titrirter Nitritlösungen im Destillat wieder gefunden wurde.

In einer neuerdings veröffentlichten Notiz kommt Kämmerer²⁾ nochmals auf die in der Hitze durch organische Substanzen in manchen natürlichen Wassern bewirkte Reduction der vorhandenen Nitate zurück. Kämmerer weist nach, dass mit Schwefelsäure angesäuerte Nitratlösungen, welche erhebliche Mengen organischer Verunreinigungen enthalten, bei der Destillation längere Zeit grössere Mengen von salpetriger Säure liefern und dass im Allgemeinen bei längerem Erhitzen stark verunreinigter Wasser, z. B. bei andauerndem Kochen derselben zum Zweck der Bestimmung der temporären Härte, die darin gelösten Stoffe sich gegenseitig in sehr bemerkbarer Weise zersetzen. Wie ersichtlich ist, lassen sich die Resultate dieser Versuche nicht gegen die von Fresenius vorgeschlagene Methode geltend machen, da Fresenius mit Essigsäure und nicht mit Schwefelsäure ansäuert und mithin Lösungen destillirt, in denen gebundene und nicht freie Salpetersäure, wie bei Kämmerer's Versuchen, vorhanden ist. Auch ist zu berücksichtigen, dass eine durch längeres Erhitzen verunreinigter Wasser veranlasste Reduction sehr geringer Mengen der vorhandenen Nitate zu Nitriten, selbst wenn sie in Widerspruch mit Plugges Angaben eintreten sollte, für das Verfahren von Fresenius, bei welchem man die salpetrige Säure durch eine, nur kurze Zeit andauernde Destillation bestimmt, ohne Bedeutung sein würde. Der einzige unter Anwendung von Essigsäure von

¹⁾ Zeitschr. f. analyt. Chemie IX, 136.

²⁾ Journal f. praktische Chemie XIV, 316.

Kämmerer ausgeführte Versuch spricht ausserdem für und nicht gegen das Verfahren von Fresenius.

Wichtiger als die Bildung einer geringen Menge, von den anwesenden Nitraten herstammender, salpetriger Säure ist nach unserer Ansicht bei der Wasseranalyse die Zersetzung, welche in Freiheit gesetzte salpetrige Säure durch gleichzeitig anwesende organische Stoffe eventuell erleiden kann, da, wenn sie einträte, man einen Theil der im Wasser vorhandenen Stickstoffverbindungen vollständig übersehen würde.

Die nach dieser Richtung von uns angestellten Versuche bestätigen durchaus die Angaben von Fresenius, soweit reine oder annähernd reine Nitritlösungen in Frage kommen; bei dem Experimentiren mit verunreinigten Nitritlösungen haben wir jedoch etwas abweichende Resultate erhalten und mehrfach eine geringe Zersetzung der vorhandenen salpetrigen Säure bei der Destillation constatiren können.

So wurden z. B. in dem Destillat von 300 Cc. eines nur mässig verunreinigten, nitritfreien Wassers, welche man vor der Destillation mit 0.08 Milligr. $N_2 O_3$ versetzt hatte, nur 0.04 Milligr. $N_2 O_3$ wiedergefunden, während bei dem Controllversuch 0.04 Milligr. $N_2 O_3$, welche man 300 Cc. eines vollständig reinen Wassers hinzugefügt hatte, im Destillat scharf nachzuweisen waren.

Auch bei diesen Versuchen wurden die titrirten Lösungen von dem einen von uns bereitet, und von dem anderen untersucht.

Nach den von uns beobachteten, wenn auch nur geringen Zersetzungen, glauben wir, das Fresenius'sche Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Mengen salpetriger Säure in verunreinigten Nitritlösungen, also auch in natürlichen Wassern, nicht mehr empfehlen zu können; wir ziehen es vor, diejenigen Wasser, welche durch Fällen des gelösten Calciumbicarbonats u. s. f. nicht völlig zu entfärben sind und bei deren Prüfung daher die Metaphenylendiaminreaction scharfe Resultate nicht giebt, direct mit Zinkjodidstärkelösung und Schwefelsäure auf salpetrige Säure zu untersuchen, nachdem wir uns zuvor von dem Nichtvorhandensein von Eisenverbindungen überzeugt haben.
