

gefülltes Glasröhrchen, wäscht mit heissem Wasser aus und löst den Niederschlag in mindestens 10 *ccm* heisser Salpetersäure ¹⁾). In der Lösung wird das Kupfer nach der vom Verfasser früher angegebenen, abgeänderten Jodidmethode ²⁾) bestimmt.

Wenn mit X das Gewicht des reduzierten Kupfers und mit J das Gewicht des in Reaktion tretenden Zuckers bezeichnet wird, so drücken folgende Gleichungen die Beziehungen zwischen Zuckerarten und Kupfer aus:

$$\text{Glukose} \quad X = -0,17 + 3,0923 J - 0,002026 J^2$$

$$\text{Invertzucker} \quad X = -1,30 + 3,2918 J - 0,002455 J^2$$

$$\text{Laktose} \quad X = 0,59 + 1,5786 J - 0,000217 J^2$$

$$\text{Maltose} \quad X = -1,69 + 1,5988 J - 0,000187 J^2$$

Die für jedes Milligramm Kupfer, von 30 bis 450 *mg*, entsprechende Menge Zucker hat der Verfasser in einer Tabelle für Glukose, Invertzucker, Laktose und Maltose zusammengestellt.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel, Gesundheitspflege, Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Grünhut.

Quantitative Bestimmung des Nitritions im Trinkwasser. Zum Nachweis des Nitritions im Trinkwasser dient eine Reihe von Reaktionen, die auf der diazotierenden Wirkung des Nitritions in saurer Lösung und der Überführung des entstandenen Diazoniumsalzes in einen Azofarbstoff beruhen. Die bekanntesten dieser Reaktionen sind die beiden von P. Griess ³⁾) angegebenen. Sie sind auch zu quantitativen Bestimmungen herangezogen, die auf eine Farbenvergleichung hinauslaufen, deren Einbürgerung aber nach M. Lombard ⁴⁾) unterblieb, weil die für jede Untersuchung erneut erforderliche Herstellung der Vergleichslösungen zu unbequem war. Lombard suchte deshalb nach einer

¹⁾ Ein Teil Salpetersäure auf 3 Teile Wasser.

²⁾ Journ. of the American chem. Society **33**, 1947.

³⁾ Vergl. diese Zeitschrift **17**, 369 (1878); **18**, 127 (1879) [m-Phenylendiamin] und **18**, 597 (1879); **33**, 222 (1894) [Sulfanilsäure-*o*-Naphthylamin].

⁴⁾ Bulletin de la société chimique de France (4 sér.), **13**, 304 (1913).

Reaktion, die zu Farbentönen führt, für welche dauernd haltbare Vergleichslösungen verfügbar sind. Er fand sie in der Überführung des Nitritions in Tropäolin Y¹⁾, (Salze der 4-Oxyazobenzol-4'-Sulfosäure), deren Lösungen mit Kaliumpyrochromatlösungen unmittelbar vergleichbar sind.

Das Reagens bereitet man, indem man in 100 *ccm* gesättigter Ammoniumchloridlösung²⁾ 1 *g* Sulfanilsäure unter Erwärmen auflöst; dann gibt man 1,5 *g* Phenol und schliesslich noch 100 *ccm* doppelt-normal-Salzsäure hinzu. Die Reaktion wird ausgeführt, indem man zu 50 *ccm* der zu untersuchenden Nitritlösung 1 *ccm* des Reagenses hinzufügt, dann $\frac{1}{4}$ Stunde einwirken lässt und schliesslich durch Zugabe von etwa 1 *ccm* Ammoniakflüssigkeit alkalisch macht. Einmal muss man sich nun durch Verdünnen entsprechender Mengen einer Natriumnitritlösung, deren Gehalt 5 *mg* in 1 *l* beträgt, 19 Lösungen herstellen, die 0,1 — 0,2 — 0,3 — 0,4 — 0,5 — 0,6 — 0,7 — 0,8 — 0,9 — 1,0 — 1,25 — 1,50 — 1,75 — 2,0 — 2,5 — 3,0 — 3,5 — 4,0 — 5,0 *mg* Natriumnitrit (NaNO_2) in 1 Liter enthalten. Mit diesen 19 Lösungen stellt man die beschriebene Reaktion an und bereitet sich nun weiter 19 Kaliumpyrochromatlösungen, deren Farbentöne mit den Farben der 19 Reaktionsflüssigkeiten übereinstimmen.

Die Pyrochromatlösungen werden in gleich langen und gleich weiten zylindrischen Gläsern wohl verstopft aufbewahrt und dienen für alle künftigen Untersuchungen als Grundlage des Farbenvergleichs.

Das Reagens ist gut haltbar; gebraucht man es nur sehr selten, so unterlässt man lieber den Salzsäurezusatz und fügt statt dessen 100 *ccm* destilliertes Wasser hinzu. Dann ist bei Ausführung einer Bestimmung auf 50 *ccm* des zu untersuchenden Wassers 1 *ccm* Reagens und 1 *ccm* Normalsalzsäure zuzusetzen.

Nach diesem Verfahren lassen sich Nitritionsmengen, die 0,1 bis 5 *mg* Natriumnitrit (NaNO_2) in 1 *l* entsprechen, im Trinkwasser unmittelbar bestimmen. Nitritreichere Wasser wären zu verdünnen. Die quantitative Ermittlung geringerer Mengen als 0,1 *mg* hat nach Lombard in der

1) Vergl. P. Griess, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **11**, 2192 (1878); O. N. Witt, ebendasselbst **12**, 259 (1879).

2) Das Ammoniumchlorid soll verhindern, dass bei Anstellung der Reaktion an harten Wassern Magnesiumhydroxyd ausfällt. Bei sehr magnesiumreichen Wassern (Mineralwassern) setzt man überdies dem Wasser noch etwas festes Ammoniumchlorid vor Anstellung der Reaktion hinzu.

Regel kein praktisches Interesse; ist sie doch einmal erforderlich, so hätte sie kolorimetrisch mit Hilfe des Sulfanilsäure- α -Naphthylamin-Reagenses von Griess zu erfolgen, dessen Verwendbarkeit übrigens bei 0,1 mg ihre obere Grenze hat.

Bestimmung des Pyridins neben Ammoniak. G. Lambris¹⁾ weist darauf hin, dass bei Anwendung von Methylorange als Indikator Ammoniak ganz genau und auch Pyridin fast genau alkalimetrisch titriert werden könne, dass jedoch für Mischungen von Ammoniak und Pyridin stets wesentlich zu wenig Säure verbraucht wird. Anders liegen die Verhältnisse bei Benutzung von Kongorot. Dieser Indikator, angewendet in Form einer Lösung von 1 g Farbstoff in 1 l Wasser, gestattet das genaue Titrieren von Ammoniak allein, Pyridin allein und Ammoniak und Pyridin zusammen. Nur muss man auf eine bestimmte Färbung, die zwischen rot und blau liegt, als Endpunkt einstellen, und zu diesem Zwecke für die Titrierung jedesmal eine Vergleichslösung von eben dieser Färbung herstellen. Hierzu misst man zweimal je 20 ccm einer verdünnten Ammoniaklösung ab, deren Gehalt gar nicht bekannt zu sein braucht, titriert die erste Lösung unter Verwendung von Methylorange mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure genau aus und lässt alsdann die hierbei verbrauchte Säuremenge zu der zweiten Lösung nach Zugabe von 20 Tropfen Kongorotlösung zufließen. Wählt man die hierbei entstehende Färbung als Endpunkt der Titrierung, so ergeben sich bei Ammoniakbestimmungen natürlich genau richtige Resultate; von Pyridin werden 94 % der vorhandenen Menge gefunden²⁾. Innerhalb der so bezeichneten Grenzen lässt sich auch die Summe beider Stoffe richtig ermitteln.

Damit sind die Grundlagen für die gemeinschaftliche Bestimmung von Ammoniak und Pyridin gegeben. Die Trennung beider Stoffe gründet Lambris auf die Wahrnehmung, dass aus Pyridinsulfat, bei kurz dauerndem Erhitzen auf 130° in Mischung mit Ammoniumsulfat, das Pyridin vollständig flüchtig wird, die mit ihm verbundene Schwefelsäure hingegen von dem Ammoniumsulfat zurück gehalten wird, welches dabei in Hydrosulfat übergeht. In dem verbleibenden Rückstand kann demnach die dem Pyridin äquivalente

¹⁾ Zeitschrift f. anorganische Chemie 81, 32 (1913).

²⁾ Nahezu dieselbe Genauigkeitsgrenze wird bei dem Verfahren von Bayer, vergl. diese Zeitschrift 52, 782 (1913), erreicht.