

	Gefunden:		Berechnet für		
	1.	2.	$C_{14}H_{12}O$:	$C_{18}H_{10}O$:	$C_{18}H_{12}O$:
H	6,1	6,0	6,12	5,53	6,57
C	85,2	85,3	85,71	85,67	84,74
O	8,7	8,7	8,16	8,79	8,69
M.-G.	188,4		196	182	184.

Wir haben dann noch versucht die Natur des Sauerstoffes zu ergründen, indem wir auf Fraktion II Phenylisocyanat, Natriumbisulfit, Hydroxylamin, Semikarbazon, Amidoguanidin etc. einwirken ließen. Alle Versuche waren ohne Erfolg, so daß wir nicht in der Lage sind, nähere Angaben über die Bindungsweise des Sauerstoffes zu machen. Ebensovienig vermögen wir etwas über die Natur des Kohlenstoffkernes auszusagen; das hohe spezifische Gewicht und der niedrige Wasserstoffgehalt deuten allerdings auf einen aromatischen Komplex, doch muß es späteren Untersuchungen überlassen bleiben, die Natur des interessanten Körpers aufzuklären. Wir gedenken zunächst die von der Firma Heinrich Haensel in Aussicht gestellten weiteren Mitteilungen abzuwarten, bevor wir Anstalten zur Fortführung unserer Untersuchungen treffen werden.

Dezember 1902.

Pharm.-chem. Institut Marburg und Breslau.

Mitteilung aus dem pharm.-chemischen
Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.

Von H. Beckurts.

Ein einfaches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Von G. Frerichs.

Die zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser bisher angewandten Methoden sind entweder nicht sehr genau, oder ihre Ausführung ist zu umständlich. Letzteres gilt namentlich für die gasometrische Methode nach Schulze-Tiemann. Die kolorimetrischen

Bestimmungen lassen zwar an Einfachheit nichts zu wünschen übrig, die Genauigkeit ist aber keine besonders hervorragende. Dasselbe trifft auch für die Indigomethode zu.

Im nachstehenden soll nun eine Methode beschrieben werden, welche es ermöglicht, die Salpetersäure im Wasser auf mühelose Weise mit derselben Genauigkeit zu bestimmen, mit welcher die Chloride durch Titration mit Silbernitratlösung bestimmt werden.

Das Verfahren beruht einfach darauf, daß sich die im Wasser vorkommenden Nitrate durch Salzsäure sehr leicht in Chloride verwandeln lassen und daß ein Ueberschuß an Salzsäure schon beim Abdampfen auf dem Wasserbade entfernt wird.

Man hat also weiter nichts nötig, als den ursprünglichen Gehalt an Chloriden zu titrieren, mit Salzsäure zur Trockne einzudampfen und wieder mit Silbernitrat zu titrieren. Die nach Abzug der ursprünglichen Menge verbleibende Menge des Chlors entspricht dann dem vorhanden gewesenem Gehalt an Salpetersäure. Vorausgesetzt ist hierbei natürlich die Entfernung der Karbonate, da die Kohlensäure ebenfalls durch Chlor ersetzt wird und als Salpetersäure mit bestimmt werden würde.

Um die Karbonate des Calciums und Magnesiums, sowie auch Eisen und Aluminiumverbindungen und die geringen Mengen von Silikaten zu entfernen, hat man nur nötig das Wasser zur Trockne zu verdampfen und den Abdampfrückstand, dessen Menge man in der Regel ja auch bestimmt, mit Wasser zu behandeln. Man kann dann das Filtrat, welches die Gesamtmenge der Chloride und Nitrate und einen Teil der Sulfate enthält, zur Bestimmung der Salpetersäure ohne weiteres benutzen, indem man dasselbe mit Salzsäure eindampft und den Rückstand mit Silbernitrat titriert.

Zur Entfernung von Alkalikarbonaten, welche aber nur höchst selten und dann nur in geringer Menge vorkommen, fügt man dem Wasser eine kleine Menge Chlorcalcium oder Chlorbaryum hinzu, bestimmt die nun vorhandene Menge Chlor, dampft zur Trockne ein und verwendet den kalten Auszug des Abdampfrückstandes zur Bestimmung der Salpetersäure.

Ist die ursprünglich vorhandene Menge an Chlor sehr groß, etwa mehr als 30 mg in 100 ccm Wasser — ein Fall der selten vorkommen dürfte — so ist es zweckmäßig, den größten Teil der Chloride in Sulfate zu verwandeln, indem man das Wasser mit Silbersulfat behandelt. Um 10 mg Chlor zu entfernen, sind theoretisch 43,9 mg Silbersulfat erforderlich. Da es nun von Nachteil ist, wenn das Wasser Silber im Ueberschuß enthält, so darf man nicht die ganze erforderliche Menge

an Silbersulfat anwenden, sondern es empfiehlt sich, auf je 1 mg Chlor 4 mg Silbersulfat dem Wasser zuzusetzen, es bleibt dann etwa der 10. Teil des Chlors im Wasser zurück. Man führt die Behandlung eines Wassers mit Silbersulfat einfach in der Weise aus, daß man zunächst die Menge des Chlors bestimmt, dann 300 ccm des Wassers mit dem vierfachen des in dieser Menge enthaltenen Chlors an trockenem zerriebenen Silbersulfat versetzt und unter öfterem Umschütteln einige Zeit an einem warmen Ort stellt. Nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers bestimmt man in einem Teil des Filtrates die Menge des noch vorhandenen Chlors und in einem anderen Teil die Salpetersäure.

Die Umwandlung der Chloride in Sulfate ist nicht unbedingt notwendig, sie ist aber bei Gegenwart nur kleiner Mengen von Salpetersäure deswegen vorteilhaft, weil die zur Erzielung genauer Resultate nötige Menge Wasser unverhältnismäßig viel Silberlösung zur Bindung des ursprünglichen Chlors erfordern würde. Sehr zu empfehlen ist die Entfernung der größten Menge des Chlors dann, wenn dasselbe an Magnesium gebunden ist, weil größere Mengen Chlormagnesium eine vorsichtigere Ausführung der Bestimmung bedingen.

Bei der Bestimmung der Salpetersäure nach dem oben erläuterten Prinzip ist die Beschaffenheit der zur Verwendung gelangenden Salzsäure zu berücksichtigen, denn selbst die reinste Säure hinterläßt beim Abdampfen größerer Mengen einen Rückstand, welcher bestimmbare Mengen von Chloriden enthält. Um die dadurch bedingten Fehler auszuschneiden, ist es nicht etwa nötig, jedesmal eine frisch destillierte Salzsäure zu verwenden, sondern man braucht nur einen blinden Versuch auszuführen, indem man die gleiche Menge an Salzsäure, welche man bei der Bestimmung der Salpetersäure verwendet, in einer Porzellanschale verdampft und das Chlor in dem Rückstande bestimmt.

Da die Umsetzung zwischen Nitraten und Chlorwasserstoff ein Prozeß ist, welcher nicht im einfachen stöchiometrischen Verhältnisse vor sich geht, sondern nur dann im gewünschten Sinne verläuft, wenn die Menge des Chlorwasserstoffes diejenige der Nitrate um ein Vielfaches übertrifft, so ist zur vollständigen Zersetzung der Nitrate ein erheblicher Ueberschuß an Salzsäure erforderlich¹⁾. So genügte einmaliges Abdampfen von 0,1 g Kalisalpeter mit 20 ccm Salzsäure nicht zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure; nach nochmaligem Eindampfen mit 20 ccm Salzsäure war jedoch keine Salpetersäure mehr nachzuweisen, 50 ccm 25 % iger Salzsäure werden also auf jeden Fall zur Zersetzung von 0,1 g Salpeter ausreichen. In 50 ccm verschiedener

¹⁾ Umgekehrt kann man durch Salpetersäure Chloride wieder in Nitrate verwandeln.

Salzsäuren wurden nun 0,5—2,3 mg Chlor im Rückstande gefunden, eine Menge, welche bei einer Salpetersäurebestimmung erhebliche Fehler bedingen würde und deshalb auf jeden Fall in Rechnung zu setzen ist.

Um nun eine Bestimmung der Salpetersäure im Wasser auszuführen, orientiert man sich zunächst über die Menge der vorhandenen Salpetersäure, wozu die Diphenylaminreaktion genügt. Erhält man eine starke Blaufärbung, so genügen zur Bestimmung 100 ccm des Wassers, ist die Reaktion nur schwach, so verwendet man eine entsprechend größere Menge. Das Wasser wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Unlösliche abfiltriert. Das Filtrat wird dann mit 50 ccm Salzsäure in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, bis kein stechender Geruch mehr bemerkbar ist. Hierbei hat man auch darauf zu achten, daß am inneren Rande der Schale kein feuchter Beschlag sich befindet, weil ein solcher noch Salzsäure enthalten würde. Zur Sicherheit kann man auch die Schale noch einige Zeit in einem Trockenschrank bis 100° erhitzen. Darauf löst man den Abdampfrückstand in etwa 30—50 ccm Wasser und überzeugt sich nun zunächst davon, daß alle Salpetersäure entfernt ist, indem man einen Tropfen der Lösung mit Diphenylaminschwefelsäure zusammenbringt. In den seltensten Fällen wird ein nochmaliges Eindampfen mit Salzsäure erforderlich sein.

Ist keine Salpetersäure mehr nachweisbar, so titriert man direkt in der Porzellanschale mit Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat als Indikator. Gleichzeitig verdampft man 50 ccm derselben Salzsäure zur Trockne und bestimmt im Rückstande das Chlor. Zur Titration verwendet man zweckmäßig eine Silberlösung, welche 4,8 g Silbernitrat im Liter enthält, und von welcher jedes Kubikzentimeter 1 mg Chlor entspricht. Von der im Rückstande gefundenen Menge Chlor subtrahiert man nun diejenige Menge, welche ursprünglich im Wasser enthalten war und die für den Rückstand der Salzsäure gefundene. Der Rest wird dann zur Ermittlung der vorhanden gewesenen Salpetersäure (N_2O_5) mit 1,525 multipliziert, da 1 mg Chlor 1,525 mg N_2O_5 entspricht. Bei der Verwendung von $\frac{1}{100}$ N.-Silbernitratlösung berechnet man ebenfalls zunächst die Menge des für die Salpetersäure eingetretenen Chlors und multipliziert diese mit 1,525.

Zum Beweise der Zuverlässigkeit der oben beschriebenen Methode wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. 50 ccm einer Lösung von 1 g KNO_3 in 1 Liter wurden mit 2×20 ccm 25%iger Salzsäure eingedampft und das Chlor im Rückstand titriert. (Nach einmaligem Eindampfen mit 20 ccm Salzsäure war noch eine geringe Spur Salpetersäure nachzuweisen.)

Es wurden im Rückstande gefunden 19,0 mg Cl
 40 ccm HCl entsprachen 1,4 „ „
 für N_2O_5 eingetreten 17,6 mg Cl,

17,6 mg Cl = 26,84 mg N_2O_5 , 50 ccm der Lösung = 0,05 g KNO_3
 entsprechen 26,73 mg N_2O_5 —, die gefundene Menge stimmte also mit
 der angewandten sehr gut überein. Zwei gleiche Versuche lieferten
 genau dasselbe Resultat.

2. 100 ccm der Salpeterlösung wurden mit 70 ccm Salzsäure
 eingedampft:

Chlor im Rückstand 37,4 mg
 für 70 ccm HCl 2,45 „
 für N_2O_5 34,95 mg,

34,95 mg Cl = 53,30 mg N_2O_5 , angewandt 53,46 mg N_2O_5 .

3. 25 ccm der Salpeterlösung wurden mit 20 ccm Salzsäure ein-
 gedampft:

Chlor im Rückstand 9,45 mg
 für 20 ccm HCl 0,7 „
 für N_2O_5 8,75 mg,

8,75 mg Cl = 13,34 mg N_2O_5 , angewandt 13,36 mg N_2O_5 .

4. 20 ccm einer Chlormagnesiumlösung, welche in 100 ccm 69 mg
 Chlor enthielt, wurden auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft;
 der Rückstand enthielt 13,8 mg Chlor, es war also kein Verlust an
 Chlor eingetreten.

Einige weitere in derselben Weise ausgeführte Versuche lieferten
 die gleichen Resultate, sodaß also beim Eindampfen von chlor-
 magnesiumhaltiger Lösung auf dem Wasserbade ein Verlust an Chlor
 nicht zu befürchten ist.

5. 50 ccm der Salpeterlösung (1:1000) wurden mit 25 ccm der
 Chlormagnesiumlösung (69 mg Cl in 100 ccm) und 50 ccm Salzsäure
 (2,0 mg Cl im Rückstand) zur Trockne verdampft:

Chlor im Rückstand 36,7 mg
 für 50 ccm HCl 2,0 „
 34,7 mg
 für 25 ccm MgCl_2 17,25 „
 für N_2O_5 17,45 mg,

17,45 mg Cl = 26,61 mg N_2O_5 , angewandt 26,73 mg N_2O_5 .

6. 25 ccm Salpeterlösung wurden mit 50 ccm Chlormagnesium-
 lösung und 50 ccm Salzsäure eingedampft:

Chlor im Rückstand	41,4 mg
für 50 ccm HCl (neue Säure)	<u>1,6 "</u>
	39,8 mg
für 50 ccm MgCl ₂	<u>34,5 "</u>
für N ₂ O ₅	5,3 mg,

5,3 mg Cl = 8,18 mg N₂O₅, angewandt 13,36 mg N₂O₅.

Die gefundene, ganz erhebliche Differenz erklärt sich dadurch, daß beim Eindampfen der Chlormagnesium enthaltenden Flüssigkeit das Wasserbad ausgekocht war, und durch die dadurch bedingte höhere Temperatur eine Zersetzung des wasserhaltigen Chlormagnesiums in Magnesiumoxychlorid und Salzsäure eingetreten war. Der Versuch wurde nur deswegen zu Ende geführt, um den Einfluß größerer Menge von Chlormagnesium bei höherer Temperatur kennen zu lernen. Eine Wiederherstellung der normalen Bedingung dieses Versuches wäre sehr einfach durch nochmaliges Eindampfen mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur zu erzielen gewesen; der Versuch lehrt aber, daß ein großer Gehalt an Chlormagnesium unter Umständen störend wirken kann, und daß deshalb eine Entfernung des Chlors bei Gegenwart größerer Menge von Chloriden durch Silbersulfat vorteilhaft ist.

7. 100 ccm Salpeterlösung und 200 ccm Chlormagnesiumlösung (= 138 mg Cl) wurden mit 0,55 g Silbersulfat in der Wärme geschüttelt und abfiltriert, bevor alles Silbersulfat in Lösung gegangen war. 100 ccm des Filtrates enthielten 26,8 mg Chlor.

100 ccm des Filtrates wurden mit 50 ccm Salzsäure eingedampft:

Chlor im Rückstand	38,8 mg
für 50 ccm Salzsäure (neue Säure)	<u>0,5 "</u>
	38,3 mg
für ursprüngliches Chlor	<u>26,8 "</u>
für N ₂ O ₅	11,5 mg,

11,5 mg Cl = 17,54 mg N₂O₅, angewandt 17,82 mg N₂O₅ ($\frac{1}{3}$ von 100 ccm Lösung).

Andere Chloride, wie Chlornatrium, Chlorkalium und auch Chlorcalcium üben auf die Bestimmung keinen Einfluß aus, größere Mengen derselben lassen sich durch Silbersulfat gegebenenfalls leicht beseitigen.

8. 100 ccm eines salpetersäurefreien Leitungswassers, welche 3,5 mg Chlor enthielten, wurden mit 25 ccm der Salpeterlösung versetzt, zur Trockne verdampft und der wässrige Auszug des Rückstandes mit 50 ccm Salzsäure eingedampft:

Chlor im Rückstand	13,9 mg
für 50 ccm HCl	<u>1,6 „</u>
	12,3 mg
für ursprüngliches Chlor	<u>3,5 „</u>
für N_2O_5	8,8 mg,

8,8 mg Cl = 13,42 mg N_2O_5 , angewandt 13,36 mg N_2O_5 .

9. 100 ccm salpetersäurefreies Flußwasser mit 10,5 mg Chlor wurden mit 50 ccm Salpeterlösung versetzt und in der unter 8 beschriebenen Weise weiter behandelt:

Chlor im Rückstand	29,5 mg
für 50 ccm HCl	<u>1,6 „</u>
	27,9 mg
für ursprüngliches Chlor	<u>10,5 „</u>
für N_2O_5	17,4 mg,

17,4 mg Chlor = 26,53 mg N_2O_5 , angewandt 26,73 mg N_2O_5 .

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, daß das Verfahren Resultate liefert, deren Genauigkeit von keiner anderen Methode übertroffen werden dürfte. An Einfachheit läßt das Verfahren ebenfalls nichts zu wünschen übrig, da das Eindampfen des Wassers, das Ausziehen des Rückstandes mit Wasser und das Wiedereindampfen mit Salzsäure nur wenig Mühe verursacht.

Daß nach dieser Methode die salpetrige Säure als Salpetersäure mit bestimmt wird, ist ein nur kleiner Fehler, welcher auch fast allen anderen Methoden anhaftet. Die Menge der im Wasser zuweilen vorkommenden salpetrigen Säure ist außerdem meistens so gering, daß die Bestimmung der Salpetersäure dadurch kaum beeinflusst wird.

Bei Ausführung der Versuche bin ich in dankenswerter Weise durch Herrn Apotheker H. Hollandt unterstützt worden.