

## IV. Spezielle analytische Methoden.

## 1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

**Literatur.** Von der von Max Wohlgemuth herausgegebenen Sammlung: Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien ist als Band 20 das Laboratoriumsbuch für die Weinuntersuchung von Paul Hasse<sup>1)</sup> erschienen. Es ist zu bedauern, dass der Verfasser nicht das Erscheinen der neuen amtlichen Anweisung zur Untersuchung des Weines abgewartet hat, ehe er sein Buch verfasste, denn dadurch sind eine Reihe seiner Angaben heute nicht mehr zutreffend. Trotzdem bietet dasselbe in mancher Hinsicht viel Interessantes und Anregendes, denn der Verfasser ist ein Chemiker mit erheblicher Erfahrung und einer selbständigen Stellungnahme zu den verschiedenen wissenschaftlichen Fragen. Ob er in dem Verhältnis zwischen elementaren Angaben über Ausführung einzelner Handgriffe und Erörterung der wissenschaftlichen Grundlagen der einzelnen Methoden und der Kritik ihrer Ergebnisse gerade das richtige Maß eingehalten hat, ist nicht leicht zu entscheiden. Mir scheint, dass vielleicht etwas zu wenig berücksichtigt ist, dass es sich hier überwiegend um konventionelle Methoden handelt, bei denen die absolute Richtigkeit weniger wichtig ist, als dass man unter Einhaltung der festgesetzten Versuchsbedingungen einheitliche Werte erhält, die mit den Erfahrungsergebnissen (wie sie z. B. die Weinstatistik enthält) vergleichbar sind und die Grundlage der Beurteilung des Weines auf Grund der Analyse bilden. Die Weinbeurteilung ist in dem Werkchen nur andeutungsweise behandelt.

Die Darstellung ist knapp und klar, doch wird die Verständlichkeit durch die bis zum äussersten durchgeführte Vermeidung jedes Fremdworts nicht selten erschwert.

W. Fresenius.

**Wasser.** Freies Chlor im Wasser. Über den Nachweis und die Bestimmung von Chlorresten, die von der Sterilisation von Wasser mit freiem Chlor stammen, berichten I. W. Ellms und S. I. Hauser<sup>2)</sup>. Die Verf. versetzen 100 *ccm* Wasser mit 1 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von *o*-Tolidin in 10%iger Salzsäure. Überschreitet die Chlormenge das Verhältnis 3 : 1000000, so muss mehr Reagens genommen werden. Nach 5 Minuten ist die Farbstoffbildung beendet. Die erhaltenen gelben und grünen Lösungen lassen Vergleiche mit Standardlösungen von  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  zu, wodurch eine quantitative kolorimetrische Bestimmung ermöglicht ist.

Eine qualitative Methode, die erlaubt, bis 0,0005 *mg* aktiven Chlors pro Liter Wasser zu erkennen, beschreibt G. A. Le Roy<sup>3)</sup>. Der Verf.

<sup>1)</sup> Druck und Verlag von Wilh. Knapp, Halle (Saale) 1920, 132 S., Preis 27 M. (geb. 33 M.). — <sup>2)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 915 (1913) und 6, 553 (1914). — <sup>3)</sup> Compt. rend. 162, 327 (1915).

lässt 10 l teilweise gefrieren und prüft den nicht gefrorenen Rest, etwa den 50. Teil, mit Jodstärkereagens. Als noch empfindlicheres Reagens auf freies Chlor gibt der Verf.<sup>1)</sup> das Hexamethyltriaminotriphenylmethan an, wovon 1 Teil in 10 Teilen Salzsäure 1:1 gelöst und auf 100 Teile mit Wasser verdünnt wird.

L. W. Winkler<sup>2)</sup> empfiehlt zur Erkennung von freiem Chlor Methylorangefärbung 1:5000, deren schnelle Entfärbung seine Anwesenheit anzeigt. Wasserstoffsperoxyd entfärbt nicht, Ozon wirkt viel langsamer entfärbend, hoher Nitritgehalt entfärbt erst in etwa einer Stunde.

In neuerer Zeit ist neben der Feststellung des Permanganatverbrauchs des Wassers noch die Bestimmung des Chlorbindungsvermögens empfohlen worden. H. Pecker<sup>3)</sup> beschreibt ein Verfahren zur Ermittlung des Chlorverbrauchs, wobei nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen von 1 l Wasser nach Versetzen mit 5 mg Chlor in Form von Hypochlorit die gebundene Anzahl mg Chlor als die «Chlorzahl» angegeben wird. Das Verfahren leidet jedoch an der Ungenauigkeit, die durch den verschiedenen NaOH-Gehalt der Hypochloritlauge bedingt werden kann, worauf V. Froboese<sup>4)</sup> hingewiesen hat. Dieser hat die früheren Verfahren eingehend untersucht und gibt folgende Arbeitsweise an:

100 ccm Wasser werden im Jenaer Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Javellescher Lauge, die 20 ccm  $\frac{n}{50}$  n-Thiosulfat und 20 ccm  $\frac{n}{10}$ -Salzsäure entsprechen, versetzt. Der Kolben wird darauf auf einem Drahtnetz mit Asbesteinlage erhitzt, wobei die Flüssigkeit nach 5 bis  $5\frac{1}{2}$  Minuten zu sieden beginnen muss. Genau 15 Minuten nach Beginn des Erwärmens wird der Kolben vom Netz genommen, sofort 2 ccm 10%ige Jodkaliumlösung zugefügt und der Kolben schnell in kaltem Wasser abgekühlt. Nach völligem Abkühlen werden 10 ccm verdünnte Salzsäure (1 Vol. HCl vom spez. Gew. 1,124 + 2 Vol. H<sub>2</sub>O) zugefügt und es wird mit  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat und Stärke wie üblich titriert. Das Ergebnis wird auf 1 l Wasser umgerechnet. Ist a die Anzahl ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat, die 20 ccm Javellescher Lauge entsprechen, und b die Anzahl ccm  $\frac{n}{50}$ -Thiosulfat, die zur Titration der gekochten Wasserprobe verbraucht worden sind, so berechnet sich die Chlorzahl des Wassers zu  $(a-b) \cdot 0,709 \cdot 10 \text{ mg Cl pro Liter}$ . Da nun, wie der Verf. nachgewiesen hat, die Chlorzahl durch die Art der organischen Substanzen verschieden beeinflusst wird (z. B. wird bei Anwesenheit von Harnstoff im Wasser verhältnismäßig mehr Chlor gebunden, als bei Anwesenheit von Kohlehydraten), die Chlorzahl aber für dasselbe Wasser ebenfalls ganz verschieden gross ist, je nachdem man das Chlor in der Kälte oder in

1) Compt. rend. 163, 226 (1916). — 2) Ztschrft. f. angew. Chem. 28, I, 22 (1915). — 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 18, 134 (1918). — 4) Arb. d. Gesundh. Amts 52, 211 (1920).

der Wärme wirken lässt, so wäre es dringend geboten, dass man sich für eine Methode zur Bestimmung des Chlorbindungsvermögens im Wasser entschiede. Nur dann würde wenigstens bei ungefähr gleich zusammengesetzten Wässern diese Zahl Wert haben. Der Verf. weist noch darauf hin, dass zur Vermeidung von Irrtümern in der Literatur der Wert für den Chloridgehalt eines Wassers nur noch «Chloridzahl» genannt werden möchte.

Volhards Methode zur Chloridbestimmung im Wasser hat A. T. Stuart<sup>1)</sup> einer Prüfung unterzogen. Der Verf. hält die Rücktitration von Silbernitrat mit Rhodanammun bei Gegenwart von Ferrisalzen für ungenau. Nur wenn der Überschuss an Silbernitrat nicht mehr als 0,2 *ccm* beträgt, ist der Fehler zu vernachlässigen.

Auf die Bedeutung der Chloridzahl im Vergleich mit der organischen Substanz und der Keimzahl eines Trinkwassers weist F. Malméjac<sup>2)</sup> hin.

Über den Nachweis, die Bestimmung und die Berechnung «angreifender Kohlensäure» im Wasser sind mehrere wertvolle Arbeiten erschienen. Nachdem bekannt war, dass gleiche Mengen freier Kohlensäure verschieden aggressiv wirken können je nach dem vorhandenen Bicarbonatgehalte, und J. Tillmans und O. Heublein<sup>3)</sup> eine Erklärung dafür gefunden hatten, wies L. W. Winkler<sup>4)</sup> auf eine Kupfervitriollösung (10 g CuSO<sub>4</sub> + 5 aq auf 100 *ccm* Wasser gelöst) zum Nachweis für aggressive Kohlensäure hin. In einer späteren Arbeit betont der Verf.<sup>5)</sup>, dass die Kupfervitriolprobe unmittelbar nur zur Untersuchung solcher Wässer geeignet ist, deren Carbonathärte zwischen den Grenzen 2—20<sup>o</sup> liegt. Die Probe führt man wie folgt aus: Eine farblose Glasstöpselflasche von etwa 100 *ccm* füllt man ganz mit dem Untersuchungswasser, gibt 2 Tropfen (0,1 *ccm*) obiger Kupfervitriollösung zu, verschliesst und mischt sofort durch Schütteln. Die Flasche stellt man auf eine schwarze Unterlage und beobachtet eine evtl. eintretende Trübung. Die Probe beruht darauf, dass sich beim Fehlen aggressiver Kohlensäure die Flüssigkeit trübt und Kupfercarbonat zur Ausscheidung gelangt, und zwar tritt die Trübung fast sofort oder in etwa einer Minute ein, je nachdem ein Wasser von hoher oder niedriger Carbonathärte vorliegt. In Gegenwart aggressiver Kohlensäure dagegen bleibt die Flüssigkeit wenigstens 10 Minuten lang klar. Der Verf. gibt folgende Tabelle, aus der der annähernde Wert der vorhandenen Menge angreifender Kohlensäure, bezogen auf 1000 *ccm* Wasser, entnommen werden kann:

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1344 (1911). — <sup>2)</sup> Compt. rend. **158**, 650 (1914) u. Chem. Ztg. **39**, 815 (1915). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **24**, 429 (1912). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **28**, I, 376 (1915). — <sup>5)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **29**, I, 366 (1916).

Carbonathärte Grad	Trübung in 1 Minute <i>mg</i>	Trübung in 5 Minuten <i>mg</i>	Klar 10 Minuten lang <i>mg</i>
2	höchstens 5	etwa 10	wenigstens 15
3	„ 10	„ 15	„ 20
4	„ 15	„ 20	„ 25
5	„ 20	„ 25	„ 30
6	„ 20	„ 30	„ 35
8	„ 20	„ 35	„ 40
10	„ 20	„ 35	„ 40
12	„ 20	„ 35	„ 40
14	„ 20	„ 35	„ 40
16	„ 15	„ 30	„ 35
18	„ 10	„ 25	„ 30
20	„ 5	„ 20	„ 25

Über 20—30° harte Wässer verdünnt man zuvor mit dem gleichen Raumteil kohlenstofffreien destillierten Wassers und legt folgende Zahlen zu Grunde:

Carbonathärte Grad	Trübung in 1 Minute <i>mg</i>	Trübung in 5 Minuten <i>mg</i>	Klar 10 Minuten lang <i>mg</i>
20	höchstens 20	etwa 25	wenigstens 28
22	„ 17	„ 22	„ 24
24	„ 14	„ 18	„ 20
26	„ 10	„ 14	„ 16
28	„ 7	„ 10	„ 12
30	„ 3	„ 6	„ 8

Bei über 30° harten Wässern versagt die Kupfervitriolprobe. Für sehr weiche Wässer (bis zu 5° Carbonathärte) empfiehlt der Verf. die Probe mit Alizarinlösung: 100 *ccm* Untersuchungswasser werden mit 10 Tropfen weingeistiger Alizarinlösung (1 *g* trockenes Alizarin mit 100 *ccm* starkem Alkohol öfters geschüttelt, tags darauf filtriert) versetzt und die Farbe der Flüssigkeit beobachtet:

Färbung	Angreifende Kohlensäure
bläulichrot	keine zugegen
kupferrot	in geringen Mengen
rötlichgelb	ziemlich viel
reingelb	reichlich zugegen

Man hat also zwei sich ergänzende Verfahren, um sich ungefähr über die Menge der vorhandenen angreifenden Kohlensäure zu unterrichten, ehe man an die genaue quantitative Bestimmung herangeht.

Das vornehmlich angewandte Verfahren zur Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser ist das von J. Tillmans und O. Heublein<sup>1)</sup>, mit Hilfe dessen die Verf. die auf die einzelnen Werte für den Gehalt an Calciumbicarbonat kommende nicht angreifende Kohlensäure festgestellt und aus den erhaltenen Werten eine Kurve konstruiert haben, an der man die angreifende Kohlensäure einfach ablesen kann, wenn man die freie und gebundene Kohlensäure des Wassers kennt. H. Noll<sup>2)</sup> hat indessen nicht unerhebliche Unterschiede gefunden bei einem Vergleich der Kurvenwerte mit denen, die nach dem Verfahren von C. Heyer<sup>3)</sup> erhalten wurden. Der Verf. kommt nach eingehenden Versuchen zu dem Ergebnis, dass beide Verfahren zur Bestimmung der angreifenden Kohlensäure in eisenbicarbonathaltigen Wässern nur dann zu richtigen Ergebnissen führen, wenn die erforderlichen Korrekturen für Eisen bei der Berechnung der freien und gebundenen Kohlensäure zur Anwendung kommen. Bei eisenfreien Wässern, namentlich wenn sie ausser Calciumbicarbonat noch erhebliche Mengen Magnesium- oder Natriumbicarbonat enthalten, sind die experimentell gefundenen Werte am zuverlässigsten. Das Angriffsvermögen der im Wasser vorhandenen freien Kohlensäure soll am stärksten durch Eisenbicarbonat, weniger stark der Reihe nach durch Calcium-, Magnesium- und Natriumbicarbonat herabgesetzt werden.

Neuerdings hat nun J. M. Kolthoff<sup>4)</sup> die Frage der Bestimmung und Berechnung des Gehaltes an aggressiver Kohlensäure im Trinkwasser nochmals eingehend untersucht. Er weist darauf hin, dass die Tabelle von J. Tillmans und O. Heublein nur dann verwendet werden darf, wenn die Calcium- und Bicarbonatkonzentration in Äquivalenten im Wasser einander gleich sind. Anderenfalls muss man die aggressive Kohlensäure direkt nach dem Marmorversuch von Heyer bestimmen. Betreffs einer von Kolthoff aufgestellten Tabelle, die auch in den Fällen die angreifende Kohlensäure ergibt, wo die Tabelle von Tillmans und Heublein versagt, verweise ich auf das Original.

Über die Bestimmung der freien Kohlensäure sind bereits eine ganze Reihe von Arbeiten mit theoretischen Betrachtungen und praktischen Nachprüfungen veröffentlicht worden, über die eingehend hier zu berichten, den gebotenen Raum dieser Zeitschrift überschreitet. Doch möchte ich besonders auf die Arbeit von H. Klut<sup>5)</sup> hinweisen, in der eine gute Literaturzusammenstellung der wichtigsten Arbeiten gegeben ist. Auch eine vereinfachte Methode der Kohlensäurebestimmung nach

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **33**, 290 (1917). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. **33**, 182 (1920). — <sup>3)</sup> Ursache und Beseitigung des Bleiangriffs durch Leitungswasser, Dessau 1888; vergl. diese Ztschrft. **39**, 733 (1900); Ztschrft. f. angew. Chemie **33**, 182 (1920). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. **41**, 97 (1921). — <sup>5)</sup> Ber. d. Pharm. Ges. **29**, 344 (1919).

dem Tillmansschen Verfahren, besonders geeignet zur Ausführung an Wasserproben an Ort und Stelle, gibt der Verf. an: Ist die Untersuchungsflasche (130 *ccm* mit Stopfen und Ringmarke bei 100 *ccm*) mit dem zu prüfenden Wasser vorsichtig ohne Kohlensäureverluste bis zur Ringmarke aufgefüllt, so werden 20—25 Tropfen Seignettesalzlösung (33 % ige) und darauf die erforderlichen — etwa 3 Tropfen — Phenolphthaleinlösung (1 *g* in 100 *ccm* Alkohol von 98 %) zugefügt. Das Gefäß wird dann verschlossen und durch behutsames Umschwenken eine innige Mischung des Wassers mit den beiden Lösungen bewirkt. Jetzt erst führt man die Titration mit der Sodalösung (1,2045 *g* bei 160—180° getrocknetes Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Liter) aus. Nach jedem Zusatz wird die Flasche zur Vermeidung von Kohlensäureverlusten wieder verschlossen und wenig umgeschwenkt, so dass das Wasser in drehender Bewegung bleibt. Die Bestimmung ist beendet, wenn die Flüssigkeit nach 5 Minuten langem Stehen noch eine deutlich sichtbare Rosafärbung besitzt. Zur Sicherheit empfiehlt es sich, noch eine zweite Bestimmung sofort vorzunehmen, bei der man gleich beim Beginn des Titrierens fast die ganze Menge der Natriumcarbonatlösung, die beim ersten Versuche verbraucht wurde, auf einmal zur Wasserprobe hinzufügt und nun vorsichtig zu Ende titriert.

In einer früheren Arbeit zeigt J. M. Kolthoff<sup>1)</sup>, dass die Menge der freien Kohlensäure auch nach der Formel

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{3,04 \times 10^{-7}}$$

aus dem kolorimetrisch ermittelten Wasserstoffexponenten und der titrierten Bicarbonatmenge berechnet werden kann. Als Ergebnis der praktischen Versuche des Verf. sei noch erwähnt, dass freie Kohlensäure neben Bicarbonat am besten so bestimmt wird, dass man zu 100 *ccm* Versuchswasser 0,1 *ccm* 1 % iges Phenolphthalein hinzufügt und mit 0,1 n-Lauge titriert, bis nach 5 Minuten die Rosafärbung nicht mehr verschwindet. Alkalicarbonat kann ziemlich genau wie Bicarbonat titriert werden, wenn man zu 25 *ccm* Flüssigkeit 10 *ccm* neutrales Glycerin und einen Tropfen 1 % iges Phenolphthalein setzt und langsam unter Schütteln bis farblos titriert.

Neben einer Arbeit von Dietl<sup>2)</sup>, die sich besonders mit der Bestimmung von freier Kohlensäure in Mineralwassern beschäftigt und frühere Angaben<sup>3)</sup> ergänzt, ist noch eine Veröffentlichung von L. Dede<sup>4)</sup> erwähnenswert über den Nachweis und die Bestimmung geringer Mengen Kohlenoxysulfid in der Kohlensäure und in Quellgasen. Die quantitative Bestimmung geschieht in der Weise, dass eine Lungesche Kugelhöhre mit Palladiumchloridlösung 1:1000 (auf je 100 *ccm* 1 *ccm* n-HCl ent-

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. anorg. Chem. 100, 143 (1917). — <sup>2)</sup> Ztschrft. f. d. ges. Kohlensäureindustrie 497 (1913). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. d. ges. Kohlensäureindustrie, 960 (1912). — <sup>4)</sup> Chem. Ztg. 38, 1073, (1914).

haltend) im Wasserbad auf 40—50° erwärmt und die Kohlensäure oder das Quellgas hindurchgesogen wird. Das erhaltene Palladiumsulfid wird mit 15% iger Salzsäure unter  $\text{KClO}_3$ -Zusatz gelöst und der Schwefel als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt. Der Verf. führt den Umstand, dass manche zur Untersuchung kommende Wasserproben zunächst von Schwefelwasserstoff frei sind, nach einigen Tagen Stehen in verschlossenen Flaschen jedoch nach  $\text{H}_2\text{S}$  riechen, darauf zurück, dass ursprünglich vorhandenes Kohlenoxysulfid langsam im Wasser  $\text{H}_2\text{S}$  bildet, was Versuche bestätigten. Eine Methode zur Untersuchung und Bestimmung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die in Mineralwässern gelöst sind, gibt E. Hauser<sup>1)</sup> an. Der Verf. beschickt eine reine Luft enthaltende Flasche mit 2 Hähnen zu 2—4 Fünfteln mit dem zu untersuchenden Wasser, schüttelt 15 Minuten kräftig und verbrennt das Gasgemisch. Das im Wasser gelöst gebliebene Gasgemisch lässt sich bestimmen, wenn man mit demselben Wasser noch einen zweiten Ausschüttelversuch macht. War das Gasvolumen beim erstenmal gleich  $w$ , das zweitemal gleich  $w_1$ , so ist das beim erstenmal im Wasser gebliebene Gasvolumen gleich  $\frac{w_2}{w - w_1}$ . Bei geringer Löslichkeit des Gases lässt sich die fehlende

Gasmenge nach der Formel  $w = \frac{v}{v - \sqrt{v \cdot w}}$  berechnen, in der  $v$  das Volumen der beim Ausschütteln verwendeten Luftmenge darstellt.

Nachweis und Bestimmung von Nitrat und Nitrit im Wasser. Eine Studie über die Phenolsulfosäuremethode zur Bestimmung der Nitrate im Wasser veröffentlichten E. M. Chamot und D. S. Pratt<sup>2)</sup>). Mit H. W. Redfield<sup>4)</sup> wird die Darstellung eines mono- und trisulfosäurefreien Phenoldisulfosäure-Reagens beschrieben. Von A. E. Johnson<sup>5)</sup> werden noch Erläuterungen dazu gegeben und H. Silvester<sup>6)</sup> weist darauf hin, dass die zwar für Trinkwasser brauchbare Methode bei Sielwässern wegen ihres Gehaltes an Thiocyanaten unzuverlässig wird. W. Vaubel<sup>7)</sup> empfiehlt als Reagens auf Nitrit salzsaures Anilin, womit der Verf. noch 0,00035% Nitrit an der eintretenden Gelbfärbung im Trink- und Gebrauchswasser erkennen will. Leider sind die zu prüfenden Wässer zuweilen selbst schon gelblich. Den gleichen Übelstand hat das Strychninreagens von G. Dénigés<sup>8)</sup>. E. H. Miller<sup>9)</sup> benutzt eine Lösung von Dimethylanilinchlorhydrat, die zu dem an-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 158, 9, 634 (1914). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 31, 922 (1909); durch Chem. Zentrbl. 80, II, 1695 (1909). — <sup>3)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 32, 630 (1910); durch Chem. Zentrbl. 81, II, 416 (1910). — <sup>4)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 33, 366 u. 381 (1910); durch Chem. Zentrbl. 82, I, 1320 (1911); vergl. diese Ztschrft. 52, 156 (1913). — <sup>5)</sup> Chem. News 104, 235 (1911); durch Chem. Zentrbl. 83, I, 375 (1912). — <sup>6)</sup> Journ. Soc. Chem. Ind. 31, 95 (1912). — <sup>7)</sup> Chem. Ztg. 1238, (1911). — <sup>8)</sup> Bull. soc. chim. de France (4) 9, 544 (1911); vergl. diese Ztschrft. 51, 158 (1912). — <sup>9)</sup> The Analyst 37, 345; durch Chem. Zentrbl. 83, II 1061 (1912).

gesäuerten, auf Nitrit zu prüfenden Wasser gesetzt wird. Nitrate stören nicht. Es soll sich noch 1 Teil  $N_2O_3$  in 1 Million Teilen Wasser erkennen lassen. Anders verfährt S. Rothenfusser<sup>1)</sup> zum Nachweis sehr kleiner Mengen Salpetersäure im Wasser: Man gibt 1 *ccm* von einer Lösung von 1 *g* Diphenylamin in 100 *ccm* Schwefelsäure in einen Messzylinder mit Stopfen, fügt 1 Tropfen Salzsäure (1,19) hinzu, füllt mit reiner Schwefelsäure auf 100 *ccm* auf und mischt. 20 *ccm* dieses Reagens (enthaltend 0,01 % Diphenylamin) werden mit 10 *ccm* Wasser vermennt oder überschichtet. Bei Gebrauch eines Reagenzglases nimmt man vorteilhaft nur die halben Mengen des Reagens und des Wassers. Die Färbung ist beständig. D. J. de Jong<sup>2)</sup> weist darauf hin, dass bei der Ausführung der Diphenylaminreaktion nach J. Tillmans und W. Sutthoff<sup>3)</sup> die Menge des Reagens von grossem Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaktion ist. Am besten werden 20—160 *mg* Diphenylamin mit 190 *ccm* Schwefelsäure (1 + 3) übergossen und auf 500 *ccm* mit konzentrierter Schwefelsäure aufgefüllt. Die Reaktion führt der Verf. so aus, dass er 100 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 2 *ccm* konzentrierter Kochsalzlösung versetzt und davon 1 *ccm* mit 4 *ccm* Reagens vermennt.

M. Bornand<sup>4)</sup> vergleicht mehrere Methoden zum Nitritnachweis und hält die Sulfanilsäure-Naphtylamin-Essigsäure-Probe für die beste, während L. Rosenthaler und V. Jahn<sup>5)</sup> die nach einem feldbrauchbaren Nitritreagens suchten und 10 Verfahren prüften, die Indolprobe nach A. Dané<sup>6)</sup> für die beste halten, da das Indolreagens grösste Empfindlichkeit und Haltbarkeit in sich vereinigt und die Reaktion durch fremde Verbindungen nicht gestört wird.

E. A. Letts und W. Rea<sup>7)</sup> veröffentlichen ein kolorimetrisches Verfahren von grosser Empfindlichkeit bei Anwendung von Diphenylbenzidin, wobei sie die Reaktion durch erhöhte Temperatur und verlängerte Zeitdauer verstärken. Eine weitere Methode zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure auch bei Anwesenheit von Nitriten stammt von L. v. Liebermann und D. Acel<sup>8)</sup>. Die Verf. benutzten ebenfalls die essigsäurehaltige Lösung von Naphtylaminsulfaminsäure<sup>9)</sup>. Wasser, das nur Nitrat enthält, wird zuvor mit Zink und Essigsäure versetzt, um Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. Soll Nitrat bei Gegenwart von Nitrit nachgewiesen werden, so zerstört man letzteres zuvor durch 5 Minuten langes Kochen von 20 *ccm* Wasser unter Zusatz von 0,5 *g* Harnstoff und 1 *ccm* konzentrierter Essigsäure. Die Verf. verwenden

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 37, 897 (1913). — <sup>2)</sup> Pharm. Weekbl. 50, 992 (1913); durch Chem. Zentrbl. 84, II, 1824 (1913); vergl. diese Ztschrft. 56, 30 (1917). — <sup>3)</sup> Diese Ztschrft. 50, 473 (1911). — <sup>4)</sup> Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 4, 285. — <sup>5)</sup> Apoth. Ztg. 265 (1915). — <sup>6)</sup> Bull. soc. chim. de France (4) 9, 354 (1911). — <sup>7)</sup> Journ. Chem. soc. 105, 157 (1914); vergl. diese Ztschrft. 56, 40 (1917). — <sup>8)</sup> Hygien. Rundschau 25, 805 (1915). — <sup>9)</sup> Lunge-Berl. Chem. Techn. Untersuchungsmeth., 6. Aufl., 2. Bd. 255.



als Vergleichslösungen wässrige Diamantfuchsinlösungen (Merck, Darmstadt) von verschiedenem Gehalte.

Zur Bestimmung von Nitraten in Kloaken mit o-Tolidin geben E. B. Phelps und H. L. Shoub<sup>1)</sup> eine Methode an, die darin besteht, dass man die eingedampfte Probe mit konzentrierter Schwefelsäure bei Anwesenheit von Chloriden versetzt, so dass eine der vorhandenen Nitratmenge äquivalente Menge Chlor entwickelt wird, welches mit o-Tolidin reagiert und kolorimetrisch bestimmt werden kann. Escaich<sup>2)</sup> weist Nitrate im Wasser wie folgt nach: 15 *ccm* Prüfwasser versetzt man mit 2 *ccm* einer 10 % igen wässrigen Antipyrinlösung und 4 Tropfen saurer Quecksilbersulfatlösung, schüttelt um und gibt einen Tropfen 5 % ige Kaliumferricyanidlösung zu und schüttelt nochmals. 0,17—0,10 *mg* Nitrit im Liter werden durch Rotfärbung angezeigt. Nitrate werden zuvor mit amalgamiertem Aluminiumdraht mindestens eine Stunde reduziert. Eine sehr eingehende kritische Nachprüfung der meisten Methoden über den Nitritnachweis im Trinkwasser hat H. Berger<sup>3)</sup> unternommen, woraus sich ergibt, dass Jodzink-Stärke-Lösung besonders für einen Nitritgehalt von 0,1—0,4 *mg* N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Liter geeignet ist. Gehalte von 0,01 *mg*/l—10 *mg*/l N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind mit der Sulfanilsäure-Phenol-Methode gut nachweisbar. Als sehr geeignetes Reagens wird namentlich als Ergänzung der Jod-Zink-Stärke-Methode das Indol empfohlen.

Ammoniak. G. D. Elsdon und N. Evers<sup>4)</sup> zeigen, dass CO<sub>2</sub>-haltige Wässer das Eintreten der Färbung bei der Bestimmung mit Nesslerischem Reagens erheblich beeinträchtigen oder völlig verhindern können. Mehr als 5 Teile CO<sub>2</sub> auf 100 000 Teile vermindern bereits die Färbung; mehr als 50 Teile CO<sub>2</sub> auf 100 000 Teile verhindern deren Eintreten. Die Verf. entfernen bei CO<sub>2</sub>-haltigen Wässern zunächst so viel CO<sub>2</sub> als möglich durch Schütteln, fügen dann zu 500 *ccm* Wasser je nach der Alkalität 5 *ccm* n-Schwefelsäure oder mehr hinzu, destillieren 50 *ccm* ab, versetzen nun erst den Rückstand im Kolben mit einer entsprechenden Menge normaler NaOH und der üblichen Menge Soda und führen dann die Bestimmung des freien und Albuminoid-Ammoniak aus. Saure Abwässer dürfen zwecks Ammoniakbestimmung der störenden CO<sub>2</sub> wegen auch nicht, wie üblich, mit Soda alkalisch gemacht werden.

Sulfatbestimmung. H. W. Brubaker<sup>5)</sup> ändert die modifizierte Winklermethode zur Bestimmung von Sulfaten in Wasser folgendermaßen ab: Zu 150 *ccm* fügt der Verf. 10 Tropfen konz. Salzsäure und 0,1—0,2 *g* reines Bariumchromat, erhitzt rasch zum Kochen, kühlt schnell ab, gibt dann 5 *g* Natriumacetat zu und filtriert. 100 *ccm*

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 9, 767 (1917); durch Chem. Zentrbl. 89, I, 1064 (1918). — <sup>2)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. 17, 395 (1918); durch Chem. Zentrbl. 89, II, 400, (1918). — <sup>3)</sup> Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 40, 225 (1920). — <sup>4)</sup> The Analyst 37, 173 (1912); Chem. Zentralbl. 83, II, 61 (1912). — <sup>5)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. 34, 284 (1912).

des klaren Filtrats werden mit Natronlauge im Kolorimeterzylinder alkalisch gemacht und mit der Vergleichslösung verglichen. Infolge der Löslichkeit des Bariumchromats ist eine blinde Bestimmung mit destilliertem Wasser zwecks Feststellung der nötigen Korrekturen vorzunehmen. Eine Bestimmung der Sulfate im Wasser durch Fällung mit Benzidinhydrochlorid-Lösung und Titrieren des abgesaugten Niederschlags mit 0,05 n-Natronlauge beschreibt F. W. Bruckmiller<sup>1)</sup>. Über das Fällen und Filtrieren bei Wasseranalysen berichtet V. Froboese<sup>2)</sup>. Der Verf. erinnert an die einzuhaltenden Bedingungen, um einen grobkristallinen und leicht filtrierbaren Niederschlag zu erhalten: Zugabe eines nur geringen Salzsäureüberschusses (2,5 *ccm*  $\frac{1}{10}$  n-Salzsäure bei 200—300 *ccm* Flüssigkeit), Zutropfen der  $\text{BaCl}_2$ -Lösung zu der siedenden Probe und weiteres Kochen während ca. 10 Minuten, und weist auf die zu beachtenden Handgriffe für schnelles Filtrieren des Bariumsulfats hin. Wertvoll sind für Sulfatbestimmungen auch die Angaben von J. M. Kolthoff und E. H. Vogelenzang<sup>3)</sup>.

Zur Bestimmung der Kieselsäure in natürlichen Wässern gibt L. W. Winkler<sup>4)</sup> ein maßanalytisches Verfahren durch Farbenvergleich an: Man gibt in ein Becherglas 100 *ccm*, in ein anderes gleich grosses 105 *ccm* Untersuchungswasser. Zu der Wasserprobe von 100 *ccm* wird 1 g pulverförmiges käufliches Ammonmolybdat und 5 *ccm* 10  $\frac{9}{10}$  ige HCl hinzugefügt, dann die Flüssigkeit umgeschwenkt, bis völliges Lösen des Molybdats erfolgt ist. In die Wasserprobe von 105 *ccm* wird nun so viel Kaliumchromatlösung (in 100 *ccm* 0,530 g  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) geträufelt, bis die Farbe der Flüssigkeiten dieselbe ist. Die hierzu verbrauchten *ccm* der Chromatlösung, 10 fach genommen, zeigen die in 1000 *ccm* Wasser enthaltene Menge  $\text{SiO}_2$  in mg an. Für vorhandene Phosphorsäure kann für je 1 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  in 1000 *ccm* Wasser von der verbrauchten Chromatlösung 0,05 *ccm* in Abzug gebracht werden. Froboese.

#### 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

**Untersuchungen über den Tryptophangehalt des Blutserums und der Milch** stellten O. Fürth und E. Nobel<sup>5)</sup> auf colorimetrischem Wege an. Die Bestimmungen wurden unter Benutzung der Eiweissreaktion nach E. Voisenet<sup>6)</sup> gemacht. Diese Reaktion wurde schon früher als spezifisch für Tryptophan angesehen, und auch Fürth und Nobel bestätigen dies. Eingehendere methodische Untersuchungen über die colorimetrische Tryptophanbestimmung auf Grund der Voisenetschen Reaktion, sowie über die Anwendung derselben auf Eiweiss und Organe von O. Fürth und F. Lieben führten zu einer Bestimmungs-

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. 7, 600 (1915); durch Chem. Zentrbl. 86, II, 629 (1915). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. 43, 367, (1919). — <sup>3)</sup> Diese Ztschrft. 58, 49 (1919). — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 27, I, 511 (1914). — <sup>5)</sup> Biochem. Ztschrft. 109, 103 (1920). — <sup>6)</sup> Bull. soc. chem. de France (3) 33, 1198 (1906).