

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 8.

## Zur Analyse des Natriumnitrits.

Von G. Lunge.

In Buntrock's „Zeitschrift für Farben- und Textilchemie“, Heft 2, S. 37 beschwert sich Herr Prof. G. Schultz, dass man die von mir ausgearbeitete Methode zur Analyse von Natriumnitrit (Einlaufenlassen der Nitritlösung in warme, angesäuerte Chamäleonlösung) gegenüber der von ihm herrührenden Methode (Einlaufenlassen in sulfanilsaures Natron) bevorzuge, wie dies z. B. auch R. Gnehm im 3. Bande meiner „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ auf Grund meiner Veröffentlichung vom Jahre 1891 thut.

Schultz bestreitet heut prinzipiell die Genauigkeit meiner Methode nicht, was ihm auch angesichts der unzähligen Bestätigungen derselben von anderer Seite schwer fallen würde. Der von ihm gemachte Einwurf, die Genauigkeit der Methode werde bei solchen Nitritmustern illusorisch, welche ausser Natriumnitrit Staub, Holztheilchen u. s. w. enthalten, ist wirklich nicht ernst zu nehmen, da man bekanntlich mit (natürlich filtrirten!) Nitrit-Lösungen arbeitet. Er behauptet aber, die Sulfanilsäuremethode gebe dem geübten Analytiker ebenfalls zuverlässige und gut übereinstimmende Resultate.

Ich muss nun erwähnen, dass meine betreffende Mittheilung in dieser Zeitschrift i. J. 1891, S. 629 ff. erschienen ist und dass mir einige Monate später Herr Schultz, damals noch bei der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation thätig, ein „Memorandum“ eines seiner Chemiker zugehen liess, welches ich wie folgt beantwortete, welcher Brief gleich zur Beantwortung des nunmehr, nach zehn Jahren, öffentlich gegen jene Mittheilung erhobenen Vorwurfs dienen möge.

„Zürich, 25. Juni 1892.“

„Sehr geehrter Herr College,

Ihr werthes Schreiben vom 22. und Memorandum über Nitritanalyse sind an mich gelangt. Ich danke Ihnen dafür, muss aber sagen, dass mich nichts mehr in meiner Überzeugung von der Unzuverlässigkeit der Sulfanilsäure- (und Aulin-) Methode bestätigen könnte, als die Untersuchung Ihres eigenen Chemikers. Er findet bei reinem  $\text{NaNO}_2$  ca.  $\frac{1}{4}$  Proc. weniger mit Sulfanilsäure als mit Chamäleon, bei unreinem einmal ca.  $\frac{1}{2}$  Proc., bei einem anderen Muster aber  $4\frac{1}{2}$  Proc., so

dass diese beiden technischen Muster in ihrer Procentigkeit gerade umgekehrt erscheinen. Völlig unerfindlich ist es mir, wieso Ihr Chemiker unter diesen Umständen die Sulfanilsäuremethode für die richtige, die Chamäleonmethode für die falsche erklären kann. Seine Gründe sind: 1. ein technisches Nitrit könne wegen des nie fehlenden Bleigehaltes nie 99 Proc. aufweisen. Ich habe sofort die vier mir zu Gebote stehenden Muster von Natriumnitrit untersucht und in einem gar kein Blei, in zweien eine völlig unwägbare Spur, im vierten 0,02 Proc. Pb gefunden. Und während Ihr Chemiker die Mücke sieht, verschlingt er das Kamel, nämlich den nie fehlenden Gehalt an  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Das alles zusammen kann wirklich unter 1 Proc. bleiben, aber die Titerstellung mit Kaliumtetroxalat würde ich nie als maassgebend ansehen; man muss sich da auf die absolute Reinheit eines von der Fabrik gelieferten Salzes und dessen genauen Wassergehalt verlassen! Jedenfalls aber kann dann nicht der Fehler einmal  $\frac{1}{2}$  Proc., dann wieder  $4\frac{1}{2}$  Proc. betragen, sondern wäre ein konstanter.“

„2. Nun will freilich Ihr Chemiker „organische Substanz“ im Natriumnitrit heranziehen. Aber es erfordert einen starken Glauben, dessen ich mich nicht rühmen kann, anzunehmen, es könnten in einem durch Schmelzen von Salpeter mit Blei dargestellten und in Blei krystallisierten Salze mehrere Prozent organischer Substanz sein!“

„3. Ihr Chemiker stellt die Sulfanilsäurelösung als stabil, die Chamäleonlösung als fortwährend einer neuen Titerstellung bedürftig hin. Bekanntlich hält sich aber letztere, aus reinem Chamäleon hergestellt, wie man es ja jetzt immer thut, viele Monate lang, während die Lösung des ersten Salzes sich bald bräunt.“

„Gesetzt nun auch (was ich jetzt weniger als je zugeben kann), die Sulfanilsäuremethode sei ebenso genau wie die  $\text{KMnO}_4$ -Methode, so frage ich mich: cui bono? Ganz augenscheinlich giebt die erste nur bei ganz specieller Übung brauchbare Resultate, denn ich selbst, Professor Heumann und unsere verschiedenen Assistenten haben solche nicht erhalten können; es wird also wohl auch den meisten anderen Leuten so gehen. Auch ist sie weitaus umständlicher, langwieriger und wegen des schwer rein zu beschaffenden Materials kostspieliger als die Chamäleonmethode, die jeder Anfänger nach meiner Vorschrift gleich richtig macht, mit einem in jedem Laboratorium vorhandenen Reagens. Ich bin ja auf meine Untersuchung gerade dadurch geführt worden, dass vorher unaufhörliche Streitigkeiten zwischen Lieferant und Consument des Nitrits über die Analyse stattfanden.“

„Es ist ihnen wohl entgangen: 1. dass ich durch vollständige Analyse des Nitrits den directen

Beweis von der Richtigkeit meiner Analysenmethode geliefert habe, 2. dass Prof. Stutzer in Bonn und Dr. Reitmair später die Sache untersucht und meine Methode als die einzige zuverlässige hingestellt haben, und zwar völlig unabhängig von mir und ohne mein Wissen. Ich kenne die Herren gar nicht und habe nie mit ihnen verkehrt."

"Unter allen diesen Umständen erscheint mir eine erneute Untersuchung wirklich kaum nöthig. Sollten Sie aber doch darauf bestehen, so würde ich, aus Hochschätzung Ihrer Persönlichkeit, es unternehmen, aber erst nach den Herbstferien; bis dahin ist mir jede Viertelstunde zugemessen. Bitte also gütigst die Verzögerung entschuldigen zu wollen."

Auf diesen Brief hat Herr Schultz weder privatim noch öffentlich irgend eine Antwort gegeben. Heut, nach zehn Jahren, glaube ich denselben immer noch als vollgültige Beantwortung auch seiner neuesten Kundgebung ansehen zu dürfen, und übergebe ihn daher der Öffentlichkeit. Eine weitere Rechtfertigung meiner selbst oder meines Collegen Gnehm, der denn doch nicht anders konnte, als meine Veröffentlichung von 1891 mangels jeder Erwiderung von Schultz als maassgebend anzusehen, halte ich für unnöthig und schliesse hiermit diese Erörterung meinerseits ab.

Zürich, Februar 1902.

### Ueber das Verhalten der Salpeter- und salpetrigen Säure zur Brucin-Schwefelsäure.

Von L. W. Winkler.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Prof. C. v. Than, Budapest.)

Herr Prof. Dr. Georg Lunge in Zürich veröffentlichte im I. Hefte des lauf. Jahrganges dieser Zeitschrift unter dem Titel „Über die angebliche Reaction von Brucin auf salpetrige Säure“ eine längere Abhandlung, in welcher er im Gegensatze zu meinen bisherigen Erfahrungen zu dem Schlusse gelangt, dass „Brucin nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure reagirt und dass, wenn man eine Brucin-reaction bei einem salpetersäurefreien Nitrit bekommt, dies daran liegt, dass sich bei der Manipulation selbst aus der salpetrigen Säure Salpetersäure bildet“. Eben deshalb untersuchte ich das Verhalten der Salpeter- und salpetrigen Säure zu Brucin von Neuem, wobei sich unumstösslich ergab, dass die salpetrige Säure mit Brucin noch leichter reagirt als die Salpetersäure.

Auf Grundlage der Versuche von Lunge und Lwoff (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 346 ff.) habe ich zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern folgendes rasch ausführbares Verfahren angegeben (Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern. Chem.-Ztg. 1899, S. 454 und 1901, S. 586):

Man nimmt zwei je 50 ccm fassende Kölbchen, misst in das eine 10 ccm des zu untersuchenden Wassers, in das andere 10 ccm dest. Wasser. Hierauf giebt man in die Kölbchen je 1 kleine Messerspitze reines Brucin und einige Tropfen Schwefelsäure und setzt endlich (nachdem sich das Brucin gelöst) den Flüssigkeiten je 20 ccm concentrirte Schwefelsäure zu<sup>1)</sup>. Sodann wird zur letzteren Flüssigkeit in noch ganz heissem Zustande so viel Kaliumnitratlösung (1 ccm = 0,1 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zugetropft, bis beide Flüssigkeiten gleich gelb erscheinen. Die Versuche zeigten, dass die salpetrige Säure sich zur Brucinschwefelsäure gerade so verhält, wie die Salpetersäure, d. h. die heisse Brucinlösung wird von Nitrit- und Nitratlösungen äquivalenter Concentration gleich gelb gefärbt. Enthält also das natürliche Wasser auch salpetrige Säure, so wird dieselbe, in Salpetersäure umgerechnet (Factor 1,42), von der gefundenen Menge der Salpetersäure in Abzug gebracht.

Gerade über diesen letzteren Punkt äussert sich Lunge in seiner anfänglich citirten Abhandlung wie folgt:

„Der Widerspruch zwischen Winkler und mir ist ein unüberbrückbarer; nur einer von uns kann Recht haben. Ich habe diese Sache nochmals vorgenommen und werde in Folgendem erweisen, dass ich Recht habe, d. h. dass Brucin wirklich nur auf Salpetersäure reagirt, nicht aber auf salpetrige Säure, so lange diese nicht in Salpetersäure übergegangen ist.“

Zu meinen jetzigen Versuchen verwendete ich als Grundsubstanz abermals Silbernitrit. Das Präparat wurde folgenderweise dargestellt: Silbernitratlösung wurde mit Kaliumnitratlösung gemengt und der erhaltene krystallinische Niederschlag nach einigen Stunden in einem mit Platinconus verschlossenen Trichter gesammelt und hier mit kaltem Wasser einigemale abgespült. Behufs Reinigung wurde das so dargestellte Präparat in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation an einen kalten Ort gestellt.

<sup>1)</sup> Die Schwefelsäure lässt man langsam am Rande des Kölbchens zufliessen, um das Aufkochen der Flüssigkeit, und so einen Verlust an Salpetersäure zu vermeiden.