

Zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser.

Von Dr. Arthur Müller, Wien.

Eine vor kurzer Zeit von Frerichs¹⁾ veröffentlichte Methode zur quantitativen Ermittlung des Salpetersäuregehalts im Wasser soll den Nachteilen der bisher geübten Methoden — einerseits Ungenauigkeit, andererseits Umständlichkeit der Ausführung — mit Erfolg begegnen.

Tatsächlich ist die beschriebene Methode im Prinzip so einfach, daß sie in dieser Beziehung jener von Schulze-Tiemann, welche doch nur in geübteren Händen genaue Resultate liefert, überlegen ist. Das Prinzip der Methode beruht auf der Verwandlung der vorhandenen Nitrate in Chloride durch Eindampfen mit Salzsäure und Verjagen des Salzsäure-Überschusses. Aus der Differenz des volumetrisch ermittelten Gesamtchlors in diesem Abdampfrückstande und dem ursprünglichen Chlorgehalt wird die der vorhandenen Salpetersäure entsprechende Chlormenge bestimmt.

Tatsächlich werden, wie meine Versuche in Übereinstimmung mit jenen, die Frerichs erwähnt, ergeben, solche Mengen von Nitraten, wie sie im Wasser enthalten sind, leicht und vollständig in Chloride übergeführt. So war nach einmaligem Eindampfen von 100 ccm einer Lösung, die 100 mg N_2O_5 im Liter enthielt, mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure mit Brucin keine Spur von Salpetersäure nachweisbar.

Vorausgesetzt nun, daß der Salzsäure-Überschuß vollständig verjagt werden kann, ist gegen die Methode theoretisch nichts einzuwenden.

Zur praktischen Prüfung derselben wurden Lösungen von Chlornatrium und Natronsalpeter hergestellt und die in verschiedenen Verhältnissen verdünnten Gemenge derselben nach Frerichs auf den Gehalt an Salpetersäure untersucht.

Lösung A.

Enthaltend 150 mg N_2O_5 und 100 mg Cl pro 1 Liter.

100 ccm dieser Lösung verbrauchten zunächst 10,0 ccm einer Silberlösung, von der 1 ccm 0,001 g Cl entsprach. Nach dem Eindampfen mit 75 ccm Salzsäure wurden verbraucht:

a)	20,9 ccm
b)	20,95 -

Weitere 75 ccm derselben Salzsäure wurden für sich eingedampft, der Trockenrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Silberlösung titriert. Hierbei wurden 1,0 ccm verbraucht.

Es ergeben sich hieraus:

	a)	b)
vom ursprüngl. Chlor . .	20,9 ccm	20,95 ccm
aus der Salzsäure . . .	10,0 -	10,0 -
entspr. der Salpetersäure	1,0 -	1,0 -
	9,9 ccm	9,95 ccm

Dies entspricht 99 (99,5) mg Chlorüberschuß pro 1 Liter Probe, daher 150,9 (151,7) mg N_2O_5 . Es wurden demnach im Mittel 100,9 Proz. der tatsächlich vorhandenen Salpetersäure gefunden.

Lösung B.

Enthaltend 100 mg N_2O_5 und 100 mg Cl pro 1 Liter.

100 ccm dieser Lösung verbrauchten 10,0 ccm, nach dem Eindampfen mit 50 ccm Salzsäure:

a)	17,4 ccm
b)	17,45 -
c)	17,4 -

Silberlösung.

Der Trockenrückstand von 50 ccm derselben Salzsäure verbrauchte 0,7 ccm Silberlösung.

Hieraus ergeben sich:

a)	b)	c)
17,4 ccm	17,45 ccm	17,4 ccm
— 10,0 -	— 10,0 -	— 10,0 -
— 0,7 -	— 0,7 -	— 0,7 -
6,7 ccm	6,75 ccm	6,7 ccm,

entsprechend 67, bez. 67,5 und 67 mg Chlorüberschuß pro 1 Liter, daher 102,1, bez. 102,9 und 102,1 mg N_2O_5 ; diese Befunde entsprechen im Mittel 102,4 Proz. tatsächlich vorhandener Salpetersäure.

Lösung C.

Enthaltend 30 mg N_2O_5 und 300 mg Cl pro 1 Liter.

Für 100 ccm²⁾ dieser Lösung wurden 30,0 ccm, nach dem Eindampfen mit 50 ccm Salzsäure

a)	32,8 ccm
b)	32,85 -
c)	32,85 -

Silberlösung verbraucht. Die Salzsäure war dieselbe, welche bei Lösung B verwendet wurde; 50 ccm derselben verbrauchen also, wie oben angegeben, 0,7 ccm Silberlösung.

²⁾ Durch Verwendung einer größeren Probenmenge kann allerdings die Genauigkeit erhöht werden; doch würden unter den vorliegenden Verhältnissen 300 ccm der Lösung vor dem Eindampfen mit Salzsäure 90 ccm Silberlösung verbrauchen. Man müßte daher, wie Frerichs vorschlägt, einen Teil des Chlors durch Silbersulfatlösung entfernen.

¹⁾ Arch. Pharm. 241, 47 (1903); Chem.-Ztg. Repert. 27, 69 (1903).

Hieraus berechnet sich:

a)	b)	c)
32,8 ccm	32,85 ccm	32,85 ccm
— 30,0 —	— 30,0 —	— 30,0 —
— 0,7 —	— 0,7 —	— 0,7 —
2,1 ccm	2,15 ccm	2,15 ccm,

demgemäß 21, 21,5 und 21,5 mg Chlorüberschuß pro 1 Liter, folglich 32,0, 32,8, 32,8 mg N_2O_5 ; demnach wurden im Mittel 108,5 Proz. des wirklich vorhandenen Salpetersäuregehalts gefunden.

Aus den bisherigen Angaben geht hervor, daß die Methode, besonders falls wenig Salpetersäure neben viel Chlor vorhanden ist, zu hohe Ergebnisse für den Salpetersäuregehalt liefert. Nach dem Gange der Methode ist dieses Ergebnis nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß sich das Endresultat aus drei Titrationsergebnissen: ursprüngliche Chlorbestimmung, Titration nach dem Eindampfen mit Salzsäure, Chlorbestimmung im Abdampfrückstand der verwendeten Salzsäuremenge — zusammensetzt. Geringe Abweichungen der Einzeltitrationen, die gerade bei dieser Methode³⁾ eintreten können, beeinflussen nun das Resultat wesentlich, da der gefundene Chlorüberschuß zur Umrechnung auf ursprünglich vorhandene Salpetersäure mit 1,524 multipliziert werden muß, ein etwa entstandener Fehler sich also um ein Drittel erhöht.

Es wurde nicht versucht, das Verfahren auf seine Verwendbarkeit in der Wasseranalyse selbst zu prüfen; doch dürften sich die Bedingungen bei der Untersuchung des wasserlöslichen Anteils des Trockenrückstandes, dessen Lösung ja unter Umständen außer Alkalien, Chlor und Salpetersäure andere Kationen und Anionen enthalten kann, nicht zu Gunsten der Methode ändern. So muß erwähnt werden, daß das Vorkommen von Alkalicarbonaten nicht so selten ist⁴⁾, sodaß man, falls man keine Gesamtanalyse besitzt, zur Vorsicht immer die Lösung des Trockenrückstandes mit Baryumchlorid versetzen mußte.

Die Methode wird demnach in bestimmten Fällen eine verhältnismäßig gute und rasch durchführbare Ermittlung des Salpetersäuregehaltes gestatten. Falls jedoch viel Chlor und wenig Salpetersäure vorhanden ist, glaube ich kaum annehmen zu können, daß man die Operationen des Eindampfens größerer Wassermengen, der Fällung mit

Silbersulfatlösung und der dreimaligen Titration, welche schließlich doch nur eine indirekte Angabe liefern, der, wenn auch langwierigeren, so doch direkten und bei jeder Zusammensetzung des Wassers ohne weiteres durchführbaren Methode von Schulze-Tiemann vorziehen wird.

Der Einfluß

des destillierten Wassers auf die Bestimmung der Oxydierbarkeit in Trink- und Abwässern mittels Permanganatlösung.

(Mitteilung aus dem staatlichen hygienischen Institut zu Hamburg. Direktor Prof. Dr. Dunbar.)
Von Dr. Herm. Noll, Assistent am hygien. Institut.

Bei der Ausführung der Oxydierbarkeitsbestimmungen in Trinkwässern und Abwässern wird dem Einflusse des destillierten Wassers, welches zur Verdünnung resp. zur Einstellung des Titors verwandt wird, oft nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt, wodurch man leicht zu falschen Resultaten gelangen kann. Wird die Einstellung des Titors der Permanganatlösung mit destilliertem Wasser, was vielfach gebräuchlich ist, ausgeführt, so wird man den Titer, da das destillierte Wasser nie frei von organischer Substanz ist, zu hoch finden. Man würde also einerseits von der für ein Wasser verbrauchten Permanganatlösung durch den zu hoch gefundenen Titer zu viel in Abzug bringen und anderseits auf Grund des zu hoch gefundenen Titors die für ein Wasser verbrauchten Kubikzentimeter Permanganatlösung mit einem zu kleinen Faktor multiplizieren. Es würden also bei einer auf diese Weise ausgeführten Bestimmung zwei Fehler zur Geltung kommen, die natürlich beide fortfallen, wenn das Wasser unverdünnt zur Untersuchung gelangt und der Titer ohne Anwendung von destilliertem Wasser bestimmt wird. Bei der Bestimmung der Oxydierbarkeit in Abwässern, bei denen immer eine Verdünnung mit destilliertem Wasser erforderlich ist, würde man bei Verwendung desselben destillierten Wassers zur Titereinstellung den durch das destillierte Wasser bedingten Fehler kompensieren und nur die einmalige Differenz zwischen falschem und richtigem Titer zu viel in Abzug gebracht werden, außerdem würde der Fehler, der durch die Multiplikation des kleineren Faktors entsteht, nicht beseitigt werden. Man würde in diesem Falle die Oxydierbarkeit zu niedrig finden. Wird dagegen bei Abwässern der Titer ohne Anwendung von destilliertem Wasser bestimmt und dem zur Verdünnung des

³⁾ Vgl. Tiemann-Gärtner, Untersuchung der Wässer. 4. Aufl. 1895. S. 148. Bemerkungen zu den verschiedenen Chlorbestimmungen.

⁴⁾ Vgl. diesbezüglich Dr. F. Fischer, Das Wasser. Berlin 1902. S. 8, 202.