

Accurate results are obtained in the pH range 6.0 to 8.5. pH 7.0 has been chosen for subsequent studies. One drop of indicator solution containing 5 mg of HDNZ in 100 ml of chloroform is sufficient to cause a sharp change of colour within a very short interval of time. A too large amount of indicator results in a too dark colour.

The following foreign ions did not cause any interferences: thiosulphate, borate, thiocyanate, chloride, bromide, citrate, tartrate, oxalate, pyrophosphate, phosphate, sulphate, fluoride, perchlorate, nitrite, aluminium and magnesium. Attempts to mask mercury, zinc, copper, nickel, cadmium and iron were not successful.

The accuracy obtained by the proposed method is comparable to that attained with dithizone, whereas the sensitivity is higher (0.002 μg and 0.003 μg for $\log I_0/I = 0.001$).

Recommended Procedure. Pipette 10 ml of 5×10^{-3} M EDTA solution into a ground-glass flask, buffer to pH 7.0 by means of ammonium acetate/acetic acid and add one drop of indicator solution (5 mg per 100 ml of chloroform). Titrate with the lead solution (10.85 mg/ml) taken from a microburette. Proceed slowly until the indicator turns red. Shaking is necessary after each addition of lead solution. In subsequent titrations the addition of indicator is withheld until shortly before the endpoint. Lead addition is then to be performed in intervals of 15 sec.

Postponing the addition of indicator until just before the endpoint allows the titration to be performed more rapidly, as otherwise the building-up of a stock of lead ions in presence of the indicator yields a pseudo endpoint.

Dr. R. P. Singh
Department of Chemistry
University of Delhi
Delhi-7, India

Volumetrische und photometrische Bestimmung von Natriumnitrit in wassermischbaren Kühlschmiermitteln für die spanabhebende Metallbearbeitung

Volumetric and Photometric Determination of Sodium Nitrite in Water-Miscible Cutting Fluids

KVĚTOSLAV TYLICH
Eingegangen am 2. Juni 1971

Wassermischbare (mineralölfreie) Kühlschmiermittel enthalten oft Natriumnitrit als Korrosionsinhibitor, das meist durch dead-stop-Titration nach [3] bestimmt wird, indem überschüssige Aminosulfonsäure zugegeben und der Überschuß mit NaNO_2 -Maßlösung zurücktitriert wird. Bei vielen Kühlschmiermitteln stören andere Bestandteile, wodurch diese Methode

zu niedrige Ergebnisse liefert oder überhaupt nicht durchführbar ist. Es sind daher 2 andere Methoden ausgearbeitet worden, eine volumetrische und eine photometrische.

Der volumetrische Bestimmung liegt die Reaktion [4] $\text{HNO}_2 + \text{HJ} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 1/2 \text{J}_2$

zugrunde. Um die weitere Oxydation von NO zu NO_2 durch Luftsauerstoff zu verhindern, muß in CO_2 -Atmosphäre gearbeitet werden. Das entstehende Jod wird mit 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gegen Stärke titriert [1]. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind auf $\pm 2\%$ genau. Die Methode hat aber den Nachteil, daß sie nicht allgemein anwendbar ist. Es stören ungesättigte Verbindungen (z. B. Ölsäure durch den Jodverbrauch, Verbindungen mit langen aliphatischen Resten [von C_{10} aufwärts] und Aniontenside, welche die Farbreaktion zwischen Jod und Stärkelösung behindern [2]). Nur für 4 von 20 analysierten Produkten war diese Methode verwendbar.

Die photometrische Methode beruht auf der Reaktion zwischen Nitriten und Thioglykolsäure, wobei eine gelbrote S-Nitrosothioglykolsäure entsteht. Diese Methode wurde zur photometrischen Bestimmung von Nitriten benutzt [5]. Die Reaktion verläuft im mineralölfreien Kühlschmiermittel quantitativ. Bei Verdünnung der Lösung mit Wasser entsteht eine durch andere Anteile verursachte Trübung oder ein Niederschlag. Bei Verdünnung mit Aceton jedoch bleibt die Lösung klar.

0,1–1,0g Probe (je nach NaNO_2 -Gehalt von 1–10 Gew.-%) wird in einem 100 ml-Meßkolben eingewogen, mit 2 ml 80%iger Thioglykolsäure sowie 2 ml Eisessig versetzt, durchgeschüttelt und mit Aceton bis zu $80 \pm 0,1$ g aufgefüllt. Die gelbrote Lösung wird bei 355 nm gemessen und danach die Konzentration aus einer Eichkurve entnommen. Diese wird mit Hilfe wäßriger NaNO_2 -Lösung aufgestellt. Für höhere NaNO_2 -Gehalte (10–50 Gew.-%) werden die Messungen vorteilhafter bei 545 nm durchgeführt, wo ein zweites kleineres Maximum auftritt. Dieses ermöglicht direkte Messungen ohne eine vorherige Verdünnung des Aliquots bis zu 150 mg $\text{NaNO}_2/100$ ml. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind auf $\pm 5\%$ relativ genau.

Literatur

1. Abeledo, C. A., Kolthoff, I. M.: J. Am. Chem. Soc. **53**, 2893 (1931).
2. Hummel, D.: Analyse der Tenside, S. 155–156. München: Hanser 1962.
3. Kaloumenos, H. W.: Werkstoffe u. Korrosion **11**, 626 (1960).
4. Raschig, F.: Ber. Deut. Chem. Ges. **38**, 3911 (1905).
5. Ziegler, M., Glemser, O.: diese Z. **144**, 187 (1955).

Dipl.-Chem. Kvetoslav Tylich
BRD-6800 Mannheim 42, Stendaler Weg 8
Deutschland