



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Salpetrige Säure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Die Löslichkeitsverhältnisse der Azide sind denjenigen der Chloride sehr ähnlich.

Reaktionen der Stickstoffwasserstoffsäure.

1. Silbernitrat fällt weißes, dem AgCl sehr ähnliches AgN_3 .
2. Ferrichlorid gibt wie mit der Rhodanwasserstoffsäure eine intensive Rotfärbung.
3. Mercuronitrat fällt weißes unlösliches $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$.
4. Bleiacetat fällt weißes $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.
5. Cuprisalze geben einen braunen schwer löslichen Niederschlag von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.
6. Thallosulfat gibt gelbes schwer lösliches $\text{Tl}(\text{N}_3)$.

Gruppe II.

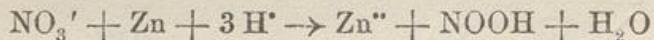
Silbernitrat erzeugt eine in Salpetersäure lösliche Fällung.

Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

Salpetrige Säure NOOH und HNO_2 .

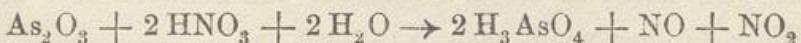
Vorkommen. Die freie salpetrige Säure bildet sich in Spuren bei Gewitterentladungen aus dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft. Ihre Salze, die Nitrite, entstehen in der Natur aus dem Ammoniak verwesender organischer Stoffe unter der Mitwirkung von Mikroorganismen.

Bildung. Die salpetrige Säure entsteht durch mäßige Reduktion der Salpetersäure in wässriger Lösung, z. B. durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Salpetersäure:



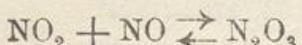
Diese Reduktion geht indessen leicht weiter zu NO, N_2O , N_2 und schließlich bis zu NH_2OH und NH_3 . In alkalischer Lösung werden Nitrite von Zink und Aluminium beim Erhitzen glatt zu NH_3 reduziert.

Beim Erwärmen von konz. Salpetersäure (Dichte 1·3) mit Arsentrioxyd findet eine lebhafte Entwicklung von NO und NO_2 statt.



Unterhalb von 600° vereinigt sich das farblose Stickoxyd NO mit dem Sauerstoff der Luft zu tiefbraun gefärbtem NO_2 , das sich bei weiterem Abkühlen bis auf Zimmertemperatur zu heller gefärbtem N_2O_4 polymerisiert.

Andererseits reagiert das NO_2 mit unverändertem NO unter Bildung von Sesquioxyd N_2O_3 , dem Anhydrid der salpetrigen Säure:



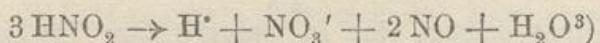
Das N_2O_3 ist als Säureanhydrid gekennzeichnet dadurch, daß es sich rascher in Lauge auflöst als seine Komponenten NO und NO_2 ¹⁾.

H. Wieland²⁾ stellt sich das N_2O_3 wegen der Farbe als eine

Nitrosoverbindung von der Formel $O = N - N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ vor.

Aus der ganz schwach alkalischen Reaktion der Alkalinitrite in wässriger Lösung ersieht man, daß die freie salpetrige Säure nur wenig dissoziiert sein kann. Ihre Dissoziationskonstante beträgt $K = 5 \cdot 10^{-4}$.

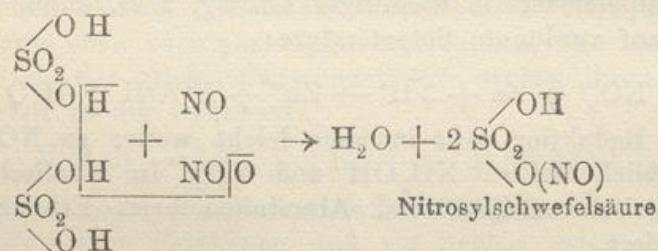
Unterhalb -20° ist das Anhydrid der salpetrigen Säure als einheitliche Verbindung beständig. Es bildet eine blaue Flüssigkeit, die sich in Eiswasser mit blaugrüner Farbe löst. Die so gebildete freie salpetrige Säure zersetzt sich bei steigender Temperatur nach:



Verschiedene Reaktionen der salpetrigen Säure mit organischen Stoffen sprechen für die Existenz von 2 tautomeren Formen derselben,

nämlich $HO - NO$ und $H - N \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$.

In saurer Lösung ist die salpetrige Säure nur in Form der Nitrosylschwefelsäure beständig. Diese entsteht durch Einleiten von einem Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure:



Die Nitrosylschwefelsäure besteht aus weißen eisartigen Kristallen, die sich sehr leicht in einem Überschuß von Schwefelsäure auflösen.

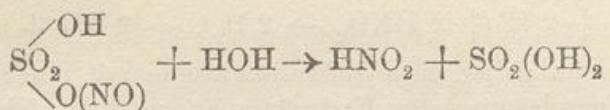
Diese Lösung nennt man Nitrose.

Die Nitrosylschwefelsäure kann als gemischtes Anhydrid der salpetrigen und Schwefelsäure aufgefaßt werden: Läßt man die Nitrose in Wasser fließen, so bildet sich Schwefelsäure und salpetrige Säure:

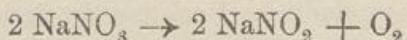
¹⁾ Vgl. M. Le Blanc, Z. elektroch. 12, 541 (1906); F. Förster und M. Koch, Z. angew. Ch. 21, 2161, 2209 (1908); F. Förster und J. Blick, ibid. 23, 2017 (1910); O. Baudisch und G. Klinger, B. 45, 3231 (1912).

²⁾ H. Wieland, B. 54, 1782 (1921).

³⁾ F. Förster und M. Koch loc. cit.



Die Nitrite sind im Gegensatz zur freien salpetrigen Säure beständig. Aus Alkalinitraten entstehen die entsprechenden Nitrite bei mäßigem Erhitzen nach:



Um reinste Alkalinitrite herzustellen, zersetzt man das wenig lösliche Silbernitrit mit Alkalichloriden in wässriger Lösung.

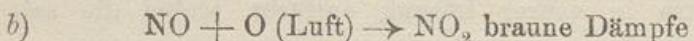
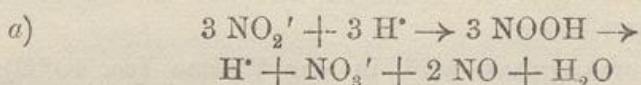
Löslichkeitsverhältnisse. Die meisten Nitrite sind leicht in Wasser löslich. Schwerlösliche Nitrite entstehen mit großen organischen Stickstoffbasen, z. B. mit Nitron und mit α -Dinaphto-dimethylamin (s. Salpetersäure). Bekannt sind ferner schwer lösliche komplexe Nitrite, in denen das Nitrition sich am Aufbau des Anions beteiligt: $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, ferner $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$. Viele derartige komplexe Nitrite sind wasserlöslich.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumnitrit.

Die salpetrige Säure wird besser durch Farbreaktionen, die auf Oxydation und Reduktion beruhen, nachgewiesen, als durch Fällungen.

1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt alle Nitrite in der Kälte unter Entwicklung von braunen Dämpfen:



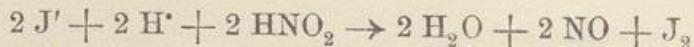
2. Konzentrierte Schwefelsäure reagiert genau wie die verdünnte Schwefelsäure, nur viel stürmischer.

3. Silbernitrat fällt aus Nitritlösungen Silbernitrit in Form von feinen Kristallnadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (300 Teile Wasser lösen 1 Teil Silbernitrit bei gewöhnlicher Temperatur). In siedendem Wasser ist das Silbernitrit bedeutend löslicher; ebenso löst es sich im Überschuß von Alkalinitrit.

4. Kobaltsalze erzeugen mit überschüssigem Kaliumnitrit und Essigsäure eine gelbe kristallinische Fällung von Kaliumkobaltnitrit (vgl. Seite 178).

5. Indigolösung wird durch salpetrige Säure (Nitrit und Mineralsäure) in der Wärme entfärbt, indem der Indigo zu Isatin oxydiert wird (s. S. 296).

6. Jodwasserstoff wird durch salpetrige Säure oxydiert unter Abscheidung von Jod



Versetzt man daher eine Jodkaliumlösung mit einem Nitrit und säuert mit Mineralsäure oder Essigsäure an, so färbt sich die Lösung gelb infolge der Ausscheidung von Jod, welches durch Ausschütteln mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff u. dgl. oder durch Blaufärbung von Stärkelösung nachgewiesen werden kann.

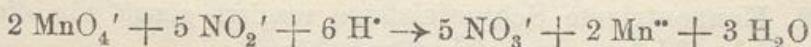
Diese äußerst empfindliche Reaktion ist indessen nicht charakteristisch. Viele andere Oxydationsmittel wirken ebenso. So stören Ferrisalze den Nachweis, da sie ebenfalls die Jodausscheidung bewirken. Versetzt man aber die Lösung mit einem Überschuß von Natriumphosphat, so wird die oxydierende Wirkung des Ferriions durch Komplexbildung aufgehoben, so daß nun mit der Joreaktion noch Bruchteile eines *mg* salpetriger Säure neben einem großen Überschuß von Ferriion nachgewiesen werden können¹⁾.

7. Ferrosalze reduzieren Nitrite in schwach saurer Lösung zu Stickoxyd, welches mit dem überschüssigen Ferrosalz intensiv braune Additionsverbindungen $(\text{FeSO}_4)_x(\text{NO})_y$ bildet, die für den Nachweis der salpetrigen Säure charakteristisch sind.

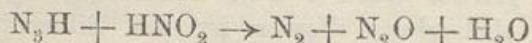
Zur Ausführung der Reaktion bereitet man sich eine konzentrierte Ferrosulfatlösung, säuert schwach an und überschichtet sorgfältig mit der zu prüfenden Nitritlösung, wobei an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten die dunkelbraune Färbung zum Vorschein kommt (Unterschied von Salpetersäure).

Die Salpetersäure gibt die Reaktion nur auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure.

8. Kaliumpermanganat wird in der Wärme (ca. 40° C) von salpetriger Säure in saurer Lösung entfärbt, wobei die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydiert wird:



9. Natriumazid zersetzt bei Gegenwart von Essigsäure die salpetrige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickstoff und Stickoxydul:



Die Probe wird so ausgeführt, daß man eine neutrale oder schwach alkalische Nitritlösung mit einem Überschuß an Natriumazid versetzt und mit Essigsäure schwach ansäuert, wobei die salpetrige Säure quantitativ zerstört wird.

10. Ammoniumsulfat zerstört beim Kochen das Nitrition unter Entwicklung von Stickstoff:



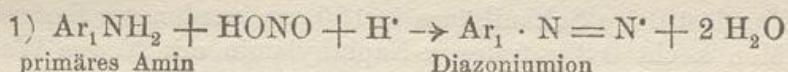
¹⁾ Im selben Sinne wie Phosphat wirkt auch Fluorid.

Durch hydrolytische Spaltung des Nitrits entstehen hierbei kleine Mengen von freier salpetriger Säure, die nun spurenweise zerfällt unter Bildung von Salpetersäure, wie unter 1. angegeben.

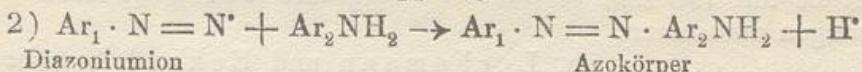
11. Bildung von Azofarbstoffen. Die salpetrige Säure reagiert in der Kälte mit aromatischen Aminen besonders leicht in mineral-saurer Lösung unter Bildung von Diazoniumsalzen. Diese erweisen sich als besonders reaktionsfähig und verbinden sich leicht sowohl in schwach saurer, wie in alkalischer Lösung mit aromatischen Aminen und Phenolen zu Azokörpern, die besonders intensiv gefärbt sind, wenn sie bestimmte farbtragende (chromophore) Gruppen enthalten.

Die Reaktion lässt sich so formulieren:

Diazotierung



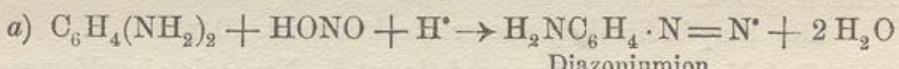
Kupplung



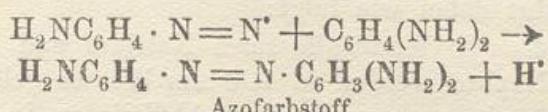
Ar_1 und Ar_2 stellen Arylreste dar.

Die Bildung solcher Azofarbstoffe stellt eine äußerst empfindliche und charakteristische Reaktion für die salpetrige Säure dar und eignet sich daher speziell für den Nachweis derselben im Trinkwasser.

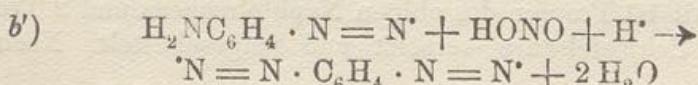
A) m-Phenyldiamin in schwefelsaurer Lösung liefert eine gelbbraune Färbung¹⁾ durch folgende Reaktionen (Diazotierung):



Das Diazoniumsalz kann nun mit einem noch nicht diazierten m-Phenylendiamin zusammen treten (Kupplung):

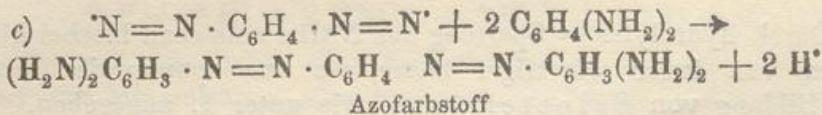


Auch die zweite Aminogruppe des m-Phenyldiamins kann diazotiert werden (besonders leicht in saurer Lösung);



und kuppelt dann mit zwei unveränderten Molekülen von *m*-Phenyldiamin:

¹⁾ P. Grieß, B. 11, 624 (1878).



Die Mischung der beiden Azofarbstoffe *c* und *b* stellt das Bismarckbraun dar.

Als Reagens verwendet man eine frisch bereitete, schwach schwefelsaure Lösung von 0·5 g reinem m-Phenyldiamin in 100 ccm Wasser.

Die Empfindlichkeit der Reaktion ist $3 \cdot 10^{-8}$.

B) α -Naphthylamin-Sulfanilsäure gibt mit der salpetrigen Säure einen roten Azofarbstoff.¹⁾

Das Reagens wird wie folgt bereitet und am besten gemischt aufbewahrt:

1. Man löst 0·5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure.

2. Man kocht 0·2 g festes α -Naphthylamin mit 20 ccm Wasser, gießt die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab, versetzt sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure und gießt dann beide Lösungen zusammen.

Nach Reckreben, Lockemann und Eckardt²⁾ färbt sich das Reagens am Lichte rötlich und wird durch Zinkstaub nicht wieder entfärbt, dagegen hält sich die Lösung im Dunkeln, sogar in unvollständig gefüllten Flaschen monatelang vollkommen klar und farblos.

Ausführung der Probe. Zirka 50 ccm des zu prüfenden Wassers versetzt man mit 2 ccm des obigen Reagens, röhrt um und läßt 5—10 Minuten stehen, wobei die geringsten Spuren salpetriger Säure sich durch deutliche Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben.

Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist 10^{-9} .

C) β -Naphtol-Natriumnaphthionat.³⁾ Naphthylaminsulfosäure mit salpetriger Säure diazotiert und dann alkalisch mit β -Naphtol gekuppelt, gibt einen roten Azofarbstoff.

Man verfährt dabei wie folgt:

1) 2 gr 1·4-naphthylaminsulfosaures Natrium und

1 gr β -Naphtol werden in 100 ccm Wasser gelöst, gut durchgeschüttelt und nach dem Abfiltrieren in einer braunen Flasche aufbewahrt.

2) Ausführung der Probe: 10 ccm der zu untersuchenden Lösung wird mit 10 Tropfen des obigen Naphtolreagens und 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und umgeschüttelt. Nach der

¹⁾ P. Grieß, B. 12, 427 (1879), M. L. v. Illosvay, Bull. chim. [3] 2, 347 (1889), G. Lunge Ztschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666.

²⁾ Z. f. anal. Chem. 46, 684 (1907).

³⁾ Vgl. E. Riegler, Z. f. anal. Chem. 35, 677 (1886); ebenda 36, 306, 377, 665 (1897).

vorsichtigen Überschichtung dieser Lösung mit etwa 20 Tropfen Ammoniak tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring auf und beim Umschütteln erscheint die ganze Flüssigkeit rosa bis rot. Da die verdünnten Lösungen des Reagens veilchenblau fluoreszieren, muß man die Farbe in durchfallendem Lichte beobachten. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nach Riegler 10^{-8} .

12. Diphenylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch salpetrige Säure intensiv blau gefärbt. Salpetersäure und andere oxydierende Substanzen wie Selensäure, Chlorsäure, Ferri-chlorid etc. geben dieselbe Reaktion (vgl. Salpetersäure).

13. Brucin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach G. Lunge und A. Lwoff,¹⁾ keine Rotfärbung mit Nitrose.

Trockenes, mehrmals umkristallisiertes Silbernitrit mit einem Silbergehalt von 70·05% (Theorie = 70·09) gab, mit Brucinreagens in Kohlensäureatmosphäre übergossen, eine schwache, aber immerhin deutliche Salpetersäurereaktion, weil das Silbernitrit jedenfalls noch meßbare Spuren Silbernitrat enthielt. Als aber 15 mg desselben Silbernitrits in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und auf ein Liter verdünnt wurden, entstand eine Natriumnitritlösung, wovon 1 ccm tropfenweise, unter beständigem Umrühren zu ca. 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, eine Nitrose lieferte, welche mit einem Tropfen Brucinreagens keine Spur von Rotfärbung zeigte. Setzte man aber dieser Lösung eine Spur Salpetersäure zu, so trat deutliche Rotfärbung ein.

Das Brucin ist also, bei Gegenwart von salpetriger Säure, ein Reagens auf Salpetersäure.

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Hydrazin vgl. S. 80, zu Hydroxylamin vgl. S. 76 und zu Harnstoff vgl. S. 406.

Schwefelwasserstoffsaure H_2S .

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in den Exhalationen von Vulkanen und in vielen Mineralquellen (Schwefelwässer). Er entsteht bei der Fäulnis²⁾ von schwefelhaltigen organischen Substanzen und bei der Hydrolyse von schwefelhaltigen Eiweißkörpern.

Im Laboratorium stellt man ihn her durch Zersetzen von Sulfiden (meistens Schwefeleisen, wegen seiner Billigkeit und Beständigkeit) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1894, 345.

²⁾ Über die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien vgl. B. M. Duggeli, Die Schwefelbakterien. Neujahrsblatt der Naturf.-Ges., Zürich (1919).