



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Salpetersäure

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

Gruppe V.

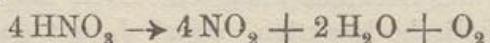
Silbernitrat erzeugt weder in saurer noch in neutraler Lösung eine Fällung.

Bariumchlorid ebenso.

Salpetersäure HNO_3 .

Durch Gewitterentladungen werden Spuren von Salpetersäure in der Atmosphäre gebildet. Im Ackerboden entstehen Nitrat unter Mitwirkung von Bakterien aus dem Ammoniak verwesender organischer Substanzen. In den regenlosen Küstengebieten von Chile findet sich Natriumnitrat in riesigen Lagern.

Bildung und Eigenschaften. Bei der Destillation von Nitraten mit einem großen Überschuß von konz. Schwefelsäure kann 98—99%ige Salpetersäure vom spez. Gewicht 1·51 erhalten werden. Durch Ausfrieren bei ca. 40° erhält man die Salpetersäure als weiße Kristalle. Bei ca. 86° beginnt die reine Säure zu sieden unter teilweiser Zersetzung nach:



Der Siedepunkt der reinen Säure steigt allmählich, bis eine konstant bei 120·5° siedende Säure abdestilliert von 68% Gehalt und 1·41 spez. Gewicht (gewöhnliche konz. HNO_3). Bis zu dieser Konzentration läßt sich eine verdünntere Säure durch Abdampfen konzentrieren.

Noch unbeständiger als die reine Salpetersäure ist ihr Anhydrid N_2O_5 (farblose rhombische Kristalle), das durch sorgfältige Entwässerung der reinen Säure mit Phosphorpentoxyd erhalten wird.

Viele Metalle werden von konz. HNO_3 in heftiger Reaktion gelöst, andere dagegen, so z. B. die Metalle der Eisengruppe, das Chrom und sogar das Aluminium werden von der Salpetersäure passiviert und dann nicht weiter angegriffen. Die Passivierung beruht auf der Ausbildung eines Oxyd- und Sauerstoffbelages. Das Metall wird so zu einer Sauerstoffelektrode, die nun von der Säure nicht weiter angegriffen (oxydiert) werden kann.

Die rote, rauchende Salpetersäure erhält man durch Einleiten von NO_2 in die konzentrierte Säure. Sie erreichte ein spez. Gewicht von 1·55 und stellte ein sehr reaktionsfähiges Oxydationsmittel dar, das oft zur vollkommenen Zerstörung von organischen Substanzen verwendet wird.

In verdünnter Lösung ist die Salpetersäure als typische starke Säure vollständig elektrolytisch dissoziiert. Ihre oxydierenden Eigenschaften treten nun gegenüber den Säureeigenschaften ganz zurück. Das Natrion ist als großes einwertiges Ion nicht zur Bildung von komplexen Anionen befähigt.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Kaliumnitrat.

Die meisten Reaktionen der Salpetersäure gründen sich auf ihre oxydierende Wirkung, weil die Nitrate sämtlicher Metalle leicht löslich sind. Nur wenige große Kationen, wie einige anorganische Komplexe der Kobaltreihe, aber besonders einige komplizierte organische Basen, substituierte Ammoniumderivate¹⁾, erzeugen schwer lösliche Niederschläge.

1. Verdünnte Schwefelsäure gibt keine Reaktion (Unterschied von salpetriger Säure).

2. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bei allen Nitraten beim Erhitzen gelbliche bis braune Dämpfe von NO_2 , die einen charakteristisch stechenden Geruch besitzen.

3. Silbernitrat und Bariumchlorid geben keine Fällung.

4. Ferrosalze reduzieren Salpetersäure zu Stickoxyd (NO). Geschieht die Reaktion in der Kälte, so verbindet sich das Stickoxyd mit dem überschüssigen Ferrosalz unter Bildung von dunkelbraun gefärbten, äußerst labilen Verbindungen FeX_2 , NO. In der Wärme spalten sich diese Verbindungen in Ferrosalz und Stickoxyd, das entweicht; die braune Farbe verschwindet. Wendet man zu wenig Ferrosalz an, d. h. ist die Salpetersäuremenge mehr als genügend, um das Ferrosalz in Ferrisalz zu verwandeln, so entsteht eine mehr rötliche Färbung, infolge der Bildung von $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4 NO.

Ausführung der Probe. Am besten²⁾ löst man die auf Nitrationen zu prüfende Substanz in möglichst wenig Wasser, versetzt die kalte Lösung mit konz. Schwefelsäure und überschichtet mit einer konz. Ferrosulfatlösung, indem man das Reagenzglas neigt und die Eisenvitriollösung sorgfältig längs der Gefäßwandung eingießt. Der obere Teil der Berührungszone der beiden Lösungen färbt sich dunkelbraun, während der untere, der konz. Schwefelsäure zugekührte Teil rötlich erscheint. Bei sehr geringen Mengen von Salpetersäure erscheint nur die Zone rötlich.

Man kann auch erst die Ferrosulfatlösung zugeben und nachher mit konz. Schwefelsäure unterschichten. Sehr bequem lässt sich die Ferrosulfatlösung mit Hilfe einer Kapillare zuführen. An der Berührungsstelle entsteht ein brauner Ring, der gegen einen weißen Hintergrund gehalten, noch bei äußerst kleinen Mengen Salpetersäure wahrnehmbar ist.

¹⁾ s. S. 405.

²⁾ Manchot und Huttner, Ann. 372, 178 (1910).

Bemerkung. Erscheint die Reaktion schon bei Zugabe von verdünnter Schwefelsäure, so ist salpetrige Säure zugegen.

5. Indigolösung wird in der Wärme durch Salpetersäure, wie durch viele andere Oxydationsmittel entfärbt.

6. Jodkaliu m wird durch verdünnte, reine Salpetersäure nicht oxydiert (Unterschied von salpetriger Säure).

Versetzt man aber die Lösung eines Nitrats mit Jodkaliu m, einigen Tropfen Säure (am besten Essigsäure) und etwas Zink, so wird die Salpetersäure rasch zu salpetriger Säure reduziert, die alsdann den Jodwasserstoff oxydiert; die Lösung färbt sich, infolge von ausgeschiedenem Jod, gelb. Durch Blaufärbung von Stärkelösung kann man sich von der Anwesenheit des Jods überzeugen.

7. Diphenylaminreaktion, die Lunge'sche Probe. Das Reagens¹⁾ wird bereitet durch Auflösen von 0,5 g Diphenylamin in 100 ccm reiner konz. Schwefelsäure mit Zusatz von 20 ccm Wasser.

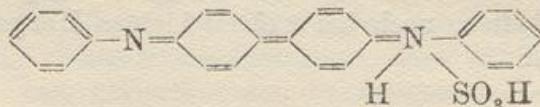
Ausführung der Probe. In ein Reagenzglas bringt man einige Kubikzentimeter der Diphenylaminlösung und überschichtet sorgfältig mit der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung. Bei Anwesenheit von Salpetersäure entsteht an der Berührungszone beider Flüssigkeiten nach wenigen Minuten eine kornblumenblaue Färbung.²⁾

Diese höchst empfindliche Reaktion ist leider keine spezifische auf Salpetersäure, denn sie tritt auch bei Anwesenheit von salpetriger Säure, Chlor-, Selensäure, Ferrisalzen, Vanadaten³⁾ und vielen anderen Oxydationsmitteln ein. Sogar 30%iges Oleum gibt nach Iwanow⁴⁾ die Reaktion, 20%iges aber nicht. Will man daher hochprozentiges Oleum auf HNO_3 prüfen, so verdünnt man es zuvor mit reiner konz. H_2SO_4 und versetzt erst dann mit der Diphenylaminlösung.

Bei Abwesenheit von Selensäure und Ferrisalzen eignet sie sich, um Schwefelsäure auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoffsäuren zu prüfen. In diesem Falle bringt man die zu prüfende konzentrierte Schwefelsäure zuerst ins Reagenzglas und überschichtet mit der spezifisch leichteren Diphenylaminlösung. Bei Anwendung von 1 ccm

¹⁾ Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 345.

²⁾ Nach F. Kehrmann und St. Micewicz (B. 45, 2641 [1912]) und H. Wieland (B. 46, 3296 [1913]) beruht die Farbe auf der Bildung des chinoiden Salzes des Diphenylbenzidins:



³⁾ Vgl. V. L. Meaurio, C. B. 1918, II, 311.

⁴⁾ C. B. 1912, II, 1944.

einer Säure, die $\frac{1}{20}$ mg Stickstoff im Liter enthält, tritt die Reaktion noch sehr deutlich ein.

8. Brucinreaktion. Das Reagens¹⁾ bereitet man durch Lösen von 0,2 g Brucin in 100 ccm konzentrierter, reiner Schwefelsäure.

Ausführung der Probe. Die auf Salpetersäure zu prüfende Lösung wird mit dem dreifachen Volumen konzentrierter, reiner Schwefelsäure versetzt und 1 ccm der Brucinlösung hinzugefügt, wobei eine rote Färbung auftritt, die schnell in Orange-, dann langsamer in Zitronen- oder Goldgelb und schließlich in Grüngelb übergeht.

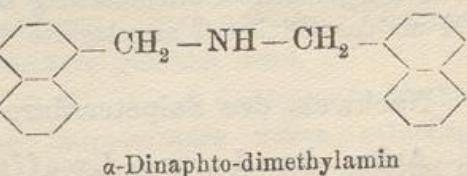
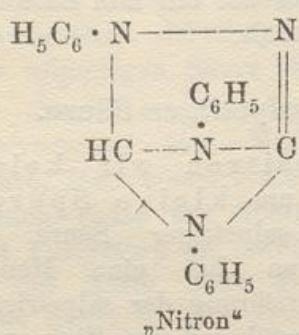
Salpetrige Säure gibt diese Reaktion nicht, vorausgesetzt, daß dieselbe als Nitrosoe vorliegt, d. h. gelöst in konzentrierter Schwefelsäure. Wässrige Nitritlösungen geben beim Ansäuern mit Schwefelsäure immer Salpetersäure (vgl. S. 335) in kleinen Mengen und deshalb auch die Brucinreaktion.

9. Zink in alkalischer Lösung. Kocht man eine Nitratlösung mit Zinkstaub und einem Alkali, so wird das Nitrat durch den naszierenden Wasserstoff glatt zu Wasser und Ammoniak reduziert.

Viel schneller als Zink wirkt die Devardasche Legierung auf Zusatz eines einzigen Tropfens Natronlauge.

Diese Reaktion eignet sich vortrefflich, um Salpetersäure neben Chlorsäure nachzuweisen (vgl. S. 411).

10. Fällungsreaktionen. Wie S. 403 erwähnt, liefern einige organische Basen schwer lösliche Nitrate. Solche Basen sind u. a. das sog. „Nitron“²⁾ (Diphenyl-endanilo-dihydrotriazol) und das α -Dinaphto-dimethylamin³⁾.



α -Dinaphto-dimethylamin

¹⁾ G. Lunge, Z. f. angew. Chem. 1894, S. 348.

²⁾ M. Busch, B. 38, 861 (1905).

³⁾ H. Rupe und F. Becherer, Helv. 6, 674 (1923). Die Fällung mit der Cinchonaminbase vgl. C. r. 99, 191.

Diese eignen sich in Form ihrer Acetate ausgezeichnet zur Fällung der Salpetersäure. So können mit dem Nitron Nitrationen bei 20°C bis zu einer Verdünnung von 1:60.000, bei 0°C bis 1:80.000 quantitativ bestimmt werden. Bei der Dimethylaminbase stehen die Verhältnisse noch günstiger. Der einzige Nachteil dieser Fällungsreagenzien ist nur, daß sie nicht eindeutig sind. So liefert das Nitron Niederschläge mit Br' , J' , NO_2' , CrO_4'' , ClO_3' , ClO_4' , CNS' , $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, Oxalat und Pikrat. Die Dimethylaminbase fällt außer der Salpetersäure Cl' , Br' , J' , NO_2' , BrO_3' , ClO_3' und ClO_4' . Diese Anionen dürfen also nicht zugegen sein¹⁾.

a) Nitron. Diese Base erzeugt mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches, kristallinisches, leicht filtrierbares Nitrat, indem ein HNO_3 an das freistehende Stickstoffatom angelagert wird.

Das Reagens wird durch Auflösen von 10 g Nitron (zu beziehen von E. Merck in Darmstadt) in 100 ccm 5-prozentiger Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur bereitet: eventuell ungelöst bleibende Partikelchen werden abfiltriert. Die meist etwas rötlich gefärbte Lösung läßt sich in dunkler Flasche lange Zeit aufbewahren.

Ausführung der Reaktion. 5—6 ccm der zu untersuchenden Lösung werden mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, alsdann 5—6 Tropfen des Reagens hinzugefügt. Bei größeren Mengen von Nitrat erhält man sofort einen voluminösen Niederschlag, bei kleineren Mengen können die farblosen, glänzenden Nadelchen erst nach 12-stündigem Stehen erscheinen.

b) α -Dinaphto-dimethylamin wird in Form seines Acetates als 10%iger Lösung in 50%iger Essigsäure verwendet²⁾. Zur qualitativen Bestimmung kann man kalt fällen (die Nitratlösung soll ca. $1/200$ normal sein), wobei augenblicklich ein voluminöser, kristalliner, perlmutterglänzender Niederschlag ausfällt, der auf ein Mol Base ein Mol an das Stickstoff angelagerte HNO_3 enthält.

Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure.

Außer der Lunge-Lwoffschen besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen meist nur annähernd zum Ziel, weil vor der Zerstörung der salpetrigen Säure diese letztere zuerst durch eine Säure in Freiheit gesetzt wird, wobei stets ein geringer Teil

¹⁾ Die Entfernung dieser Anionen s. Bd. II, bei Salpetersäure.

²⁾ Eventuell ausgeschiedene Kristalle bringt man durch Erwärmen wieder in Lösung.