



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure

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

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.

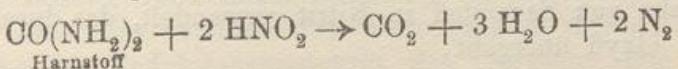
Außer der Lunge-Lwoffschen besitzen wir keine zuverlässige qualitative Methode, um kleine Spuren Salpetersäure neben größeren Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung nachzuweisen. Man hat eine Menge Methoden vorgeschlagen, welche auf der Zerstörung der salpetrigen Säure beruhen, allein sie führen 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.

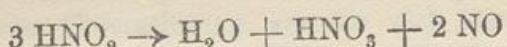
in Salpetersäure übergeht, welche dann nachgewiesen werden kann, obwohl ursprünglich keine Salpetersäure zugegen war.

Große Mengen Salpetersäure neben salpetriger Säure weist man am besten nach der Methode von Piccini¹⁾ nach, indem man die konzentrierte Lösung der Salze der beiden Säuren mit einer konzentrierten Harnstofflösung versetzt und mittels einer Pipette mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet. Dabei findet eine lebhafte Stickstoffentwicklung statt, die nach wenigen Minuten aufhört:



Hat die Gasentwicklung aufgehört, so weist man die Salpetersäure mittels der Diphenylaminreaktion nach.

Bemerkung. Bei der Zerstörung der salpetrigen Säure mit Harnstoff verläuft die Reaktion nicht so schnell, als daß sich nicht Spuren von Salpetersäure nach der folgenden Gleichung bildeten:



Mit dem entweichenden Stickstoff²⁾ kann man immer ganz deutlich die salpetrigen Dämpfe riechen, und durch Jodkaliumstärkepapier erkennen. In der Lösung weist man die gebildete Salpetersäure mittels der Lungeschen Diphenylaminprobe nach. Auch durch stundenlanges Kochen einer Alkalinitritlösung mit neutraler Salmiaklösung wird die salpetrige Säure zerstört; dabei bilden sich aber stets nachweisbare Mengen Salpetersäure³⁾.

Tritt also die Diphenylaminreaktion sehr intensiv, nach Zerstörung der vorhandenen salpetrigen Säure mit Harnstoff auf, so kann man auf Anwesenheit von Salpetersäure schließen; tritt aber die Reaktion nur schwach auf, so darf man nicht auf Anwesenheit der Salpetersäure schließen, weil bei der Zerstörung der salpetrigen Säure stets Salpetersäure gebildet wird.

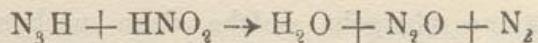
Nach Sommer und Pincas⁴⁾ eignet sich die folgende Methode noch besser zum Nachweis der Salpetersäure neben salpetriger Säure. Man versetzt die neutrale oder schwach alkalische Lösung der beiden Salze mit überschüssigem Natriumazid und säuert schwach mit Essigsäure an, wobei die salpetrige Säure in wenigen Minuten in der Kälte, ohne die geringste Bildung von Salpetersäure, zerstört wird.

¹⁾ Z. f. anal. Chem. 19, 354 (1880).

²⁾ Sogar bei 0° C und im Kohlendioxydstrom findet diese Reaktion merklich statt.

³⁾ Durch Eindampfen mit Ammonkarbonat geht die Zersetzung kaum von statthen.

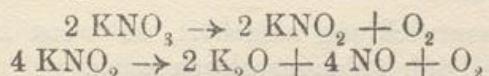
⁴⁾ B. 48, 1969 (1915).



Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, kocht man, um den überschüssigen Stickstoffwasserstoff zu vertreiben, und prüft die Lösung nach dem Erkalten, wie oben angegeben, auf Salpetersäure.

Reaktionen auf trockenem Wege

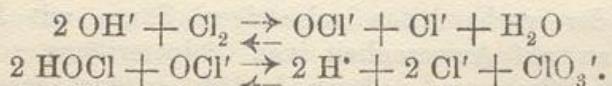
Durch Glühen von Nitraten der Alkalien werden dieselben unter Abgabe von Sauerstoff in Nitrit verwandelt, das durch stärkeres Glühen in Oxyd übergeht.



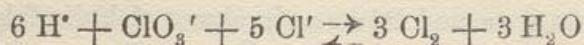
Alle Nitratverpuffen beim Erhitzen auf der Kohle. Unter Verpuffung versteht man nicht etwa eine Explosion oder ein Fortspringen der Substanz infolge einer Dekreption, sondern eine rasche Verbrennung der Kohle, bedingt durch den entwickelten Sauerstoff.

Chlorsäure HClO_3 .

Die Salze der einbasischen Chlorsäure, die Chlorate, entstehen sehr leicht durch die Einwirkung von Chlor auf mäßig konzentrierte Alkalihydroxydlösung. Zunächst bildet sich Hypochlorit, wobei die Alkalität der Lösung abnimmt. In der Nähe des Neutralpunktes angelangt sind in der Lösung größere Mengen von der sehr schwachen unterchlorigen Säure vorhanden. Diese reagiert nun rasch mit dem vorhandenen Hypochlorit unter Bildung von Chlorat nach:¹⁾



In der sauren bis neutralen Lösung stellt sich, wenn auch langsam, das folgende wichtige Gleichgewicht ein:



Die Konstante der Reaktion beträgt:

$$K = \frac{(\text{H}')^6 (\text{ClO}_3') (\text{Cl}')^5}{(\text{Cl}_2)^3} = 5 \cdot 9 \cdot 10^{-12}$$

Die verdünnte freie Säure, die man aus dem Bariumsalz durch doppelten Umsatz durch Schwefelsäure erhalten kann, ist wenig beständig. In Vakuum über konz. Schwefelsäure kann man bis zu ca. 40prozentiger Säure einengen, die dann aber zu zerfallen beginnt nach:

¹⁾ Foerster, Elektrochemie wässriger Lösungen, Aufl. 2, S. 582.