

106. Wilhelm Strecker: Über die Bestimmung von Nitraten und Nitriten.

(Eingegangen am 27. März 1918.)

Die Reaktion zwischen Nitraten und Ferrosalz, die nach der Gleichung:



verläuft, ist zuerst von Schlösing¹⁾ zur Bestimmung des Gehaltes von Salpeterproben benutzt worden. Die Methode, bei der das gasförmig aufgesammelte Stickoxyd durch Zusammenbringen mit Sauerstoff wieder in Salpetersäure übergeführt und dann titriert wurde, erforderte eine sehr umständliche Versuchsanordnung, die auch durch die von Reichardt²⁾ angegebene Veränderung nicht handlicher wurde. Eine Vereinfachung des Apparates wurde von Schulze³⁾ dadurch erzielt, daß er das entwickelte Stickoxyd über Quecksilber auffing und direkt zur Messung brachte. Tiemann⁴⁾ benutzte 10-proz. Natronlauge als Sperrflüssigkeit, um die Verwendung großer Mengen Quecksilber zu vermeiden, und schuf eine Versuchsanordnung, die sich bis in die neueste Zeit erhalten hat⁵⁾. Es wird bei diesem Verfahren aus dem Kolben, in dem sich die Zersetzung des Nitrats vollzieht, durch Kochen der Nitratlösung die Luft entfernt. Der beim Abkühlen entstehende Unterdruck wird benutzt, um Eisenchloridlösung und überschüssige Salzsäure einzusaugen. Durch abermaliges Erhitzen wird dann der negative Druck ausgeglichen und hierauf das Stickoxyd in eine über verdünnter Natronlauge stehende Meßröhre getrieben.

Dieser Versuchsanordnung haftet der Nachteil an, daß dabei entweder leicht ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit eintritt, oder daß durch entstehenden Überdruck der Zersetzungs Kolben zertrümmert wird. Zur Beseitigung dieser Gefahr hat Spiegel⁶⁾ vorgeschlagen, die Luft aus dem Apparat durch Kohlendioxyd zu verdrängen und ebenso auch die letzten Anteile des Stickoxyds durch Kohlendioxyd überzutreiben — ein Vorschlag, der aber keinen Eingang in die Lehrbücher gefunden hat, vielleicht deshalb, weil man glaubte, daß ein völlig luftfreies Kohlendioxyd nur schwer zu erhalten sei.

Andere Autoren, wie de Koninck; Blyth, Davidson⁷⁾, suchten das gleiche Ziel durch Abänderung der Apparatur zu er-

¹⁾ J. pr. [1] 62, 142 [1854].

²⁾ Fr. 9, 24 [1870].

³⁾ Fr. 9, 400 [1870].

⁴⁾ B. 6, 1040 [1873].

⁵⁾ Treadwell, Lehrb. d. anal. Chemie, II, 6. Aufl., S. 383.

⁶⁾ B. 22, 1361 [1890].

⁷⁾ Fr. 33, 200 [1894]; C. 1899, I 805; 1900, I 786; Treadwell, Lehrb. d. anal. Chemie, II, 6. Aufl., S. 386.

reichen. Sie gaben dem Gasentbindungsrohr, aus dem das Stickoxyd austritt, eine Länge von etwa 76 cm und ließen es unter Quecksilber münden, so daß auch bei starkem Unterdruck das Sperrmittel nicht in den Zersetzungskolben zurückgesaugt werden konnte. Der Apparat verlor dadurch allerdings an Handlichkeit und erforderte wieder die Anwendung größerer Mengen von Quecksilber.

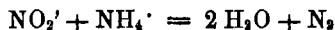
Bei meinen Versuchen habe ich auf die Methode von Spiegel zurückgegriffen und mich bemüht, einmal die Kohlendioxydmenge, die während der Bestimmung zur Anwendung kommt, auf ein Mindestmaß zu verringern und andererseits einen Apparat zusammenzustellen, der leichter als ein Kippscher Apparat luftfreies Kohlendioxyd liefert.

Zu diesem Zweck wird, wie aus der Figur, die auf S. 1000 die Versuchsanordnung schematisch darstellt, ersichtlich ist, ein Natronkalkturm von 46 cm Höhe, dessen Oberteil etwa 7.5 cm Durchmesser hat, mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen. Die eine Bohrung hält das Gasableitungsrohr A, die zweite das Rohr B, durch das die Säure zutropft. Dieses Rohr ist zunächst nach abwärts gebogen bis zum Fuße des Turms und führt dann, wie aus der Zeichnung ersichtlich, wieder nach oben, wo es mit dem Tropftrichter T endet. Der untere seitliche Tubus des Turms ist mit einem Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr führt, das durch einen Schlauch mit dem etwa 1 $\frac{1}{4}$ l fassenden Druckgefäß D verbunden ist. Der Turm wird in seinem oberen Teil mit Marmorstückchen, die mit Wasser ausgekocht wurden, gefüllt. Damit der Marmor nicht in den unteren Teil fällt, gibt man einen passenden Tonscherben zuerst in den Turm und wirft dann erst die Marmorstücke ein. Darauf gießt man in das Druckgefäß bei geöffnetem Hahn H so lange ausgekochtes Wasser ein, bis der Turm völlig gefüllt ist. Läßt man nun, nachdem H geschlossen ist, aus dem Tropftrichter langsam konzentrierte Salzsäure einfließen, so erfolgt eine Kohlendioxyd-Entwicklung, die die Flüssigkeit in das Druckgefäß zurückdrängt. Durch Öffnen von H kann das Kohlendioxyd entnommen werden und durch Zutropfen in geeigneter Geschwindigkeit der Gasstrom beliebig reguliert werden. Der Apparat gestattet, durch verschiedene Stellung des Druckgefäßes den Druck des Sperrquecksilbers leicht zu überwinden, und er liefert auch ein sehr reines Kohlendioxyd, da alle Luft aus ihm entfernt werden kann, bevor er in Betrieb gesetzt wird. Er ist ferner sehr sparsam im Gebrauch von Säure, da diese vollkommen ausgenutzt wird. Versuche zeigten, daß die bei einer Bestimmung zur Verwendung kommende Kohlendioxydmenge restlos von Kalilauge absorbiert wurde.

Als Zersetzungsgefäß diente ein kleiner kurzhalsiger Rundkolben von etwa 175 ccm Inhalt, der mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen wurde. Die eine Bohrung hält das Gasentbindungsrohr, die zweite trägt einen Tropftrichter, der spitz ausgezogen, bis auf den Boden des Kolbens reicht, und an dessen Rohr außerhalb des Kolbens ein schräg nach oben führender Ansatz angebracht ist, durch den das Kohlendioxyd eingeleitet wird.

Zum Auffangen des Stickoxydes wurde an Stelle des Eudiometers und der pneumatischen Wanne ein Schiffisches Azotometer benutzt dessen Verwendung bei der Nitratbestimmung bereits von Schmidt¹⁾ empfohlen worden ist. Um der Erhitzung der Sperrflüssigkeit bei längerem Kochen vorzubeugen, wurde das Azotometerrohr mit einem Kühlmantel, der von Wasser durchströmt wird, umgeben. Das aufgesammelte Stickoxyd wird nach Beendigung des Versuchs ganz wie bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas in ein Eudiometerrohr übergeführt²⁾, das zum Temperatúrausgleich in einen mit ausgekochtem Wasser gefüllten Zylinder gestellt wird.

In derselben Weise, wie das aus Nitraten mit Ferrosalz entwickelte Stickoxyd, läßt sich mit Hilfe dieser Versuchsanordnung auch der Stickstoff bestimmen, der aus Nitriten bei der Umsetzung mit Chlorammonium entsteht. Die Reaktion:



ist von Gerlinger³⁾ zur Bestimmung von Nitriten im Harn angewendet worden, nachdem früher schon Gantter⁴⁾ vorgeschlagen hatte, Nitrate mit phosphoriger Säure zu Nitriten zu reduzieren und den aus diesen durch Kochen mit Chlorammonium entwickelten Stickstoff zu messen, während Meisenheimer und Heim⁵⁾ Nitrite auf angesäuerte Jodkaliumlösung einwirken ließen und das entstehende Stickoxyd bestimmten.

Damit die Reaktion zwischen Nitrit und Ammoniumsalz sicher im Sinne der obigen Gleichung verläuft, ist ein beträchtlicher Überschuß von Chlorammonium, am besten das Hundertfache der vorhandenen Nitritmenge, erforderlich, und außerdem läßt man zweckmäßig die Lösung des Nitrits in die Lösung des Chlorammoniums einfließen, da dann jeder einfließende Tropfen der Nitritlösung sofort einen gewaltigen Überschuß des Ammoniumsalzes vorfindet.

Da durch die Gegenwart von Chlorammonium die Reaktion zwischen Ferrosalz und Nitrat nicht gestört wird, so ist eine Bestim-

¹⁾ C. 1890, II 167.

²⁾ Vgl. Gattermann, Praxis des organischen Chemikers.

³⁾ Z. Ang. 1901, 1250.

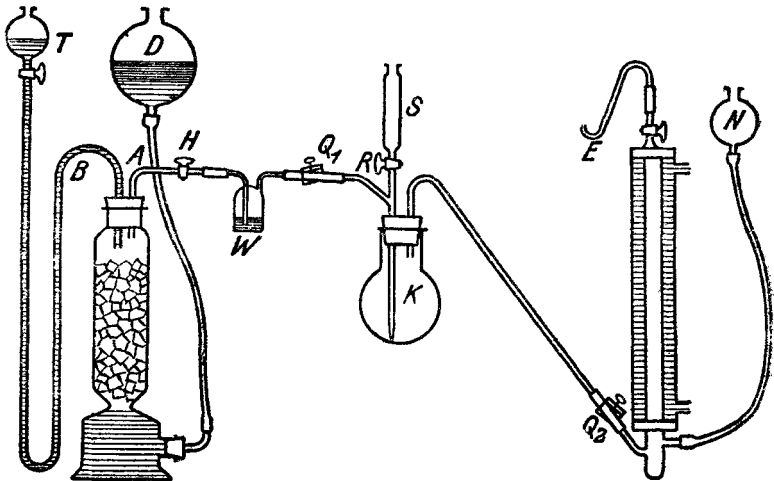
⁴⁾ Fr. 34, 25 [1895].

⁵⁾ B. 38, 3834 [1905].

mung von Nitriten und Nitraten nebeneinander leicht in der Weise auszuführen, daß man zunächst das Nitrit in neutraler Lösung mit Chlorammonium zersetzt und den entwickelten Stickstoff mißt, worauf man das Nitrat mit Ferrosalz in Gegenwart von Salzsäure in Stickoxyd überführt, das gleichfalls gemessen wird.

Die Methode, deren Handhabung unten genauer beschrieben wird, liefert brauchbare Resultate, und, wie die angegebenen Beleganalysen zeigen, kann aus dem gemessenen Stickoxyd-Volumen direkt die Berechnung des Gehaltes an Nitrat-Ion erfolgen, da das Stickoxyd, wie sich aus mehreren Kontrollversuchen ergab, bei ausreichendem Zusatz an Salzsäure beim Kochen völlig ausgetrieben wird, auch ohne daß die Lösung unter vermindertem Druck stehen gelassen wird. Es ist daher auch nicht erforderlich, zuerst mit einer Normal-Vergleichslösung von bekanntem Nitratgehalt die Gasvolumina zu ermitteln, die bestimmten Nitratmengen entsprechen, um bei unbekanntem Proben umgekehrt aus dem gefundenen Gasvolumen die vorhandene Nitratmenge zu berechnen.

Ausführung einer Bestimmung von Nitrit und Nitrat nebeneinander.



Um nicht zu große Gasvolumina zu erhalten, verwende man nicht mehr Substanz, als 0.11 g Natriumnitrit und 0.18 g Kaliumnitrat entspricht. In das Kölbchen K wird zunächst eine Menge reines Chlorammonium gegeben, die hundertmal so groß ist als die angewendete Nitritmenge, da ein beträchtlicher Überschuß an Chlorammonium erforderlich ist, wenn die Umsetzung einheitlich und ohne

Nebenreaktionen verlaufen soll. Dann setzt man 10–20 ccm Wasser zu, verschließt das Kölbchen mit dem doppelt durchbohrten Stopfen, der Tropftrichter und Gasentbindungsrohr trägt, worauf man die Verbindung mit dem Azotometer, das mit 33-proz. Kalilauge und der üblichen Menge Quecksilber beschickt ist, und dem Kohlendioxyd-Entwickler herstellt. Um die Luft aus dem Rohr des Tropftrichters zu vertreiben, leitet man bei geöffnetem Hahn R einen luftfreien Kohlendioxydstrom ein, der in der Waschflasche W mit etwas Wasser gewaschen und dessen Stärke durch den Quetschhahn Q_1 geregelt wird. Nach einer Minute ist die Luft aus dem Rohr verdrängt, und wenn man nun den Hahn R schließt, so geht das Gas unter Überwindung des Quecksilberdrucks durch das Azotometer, wobei auch die Luft aus dem unteren Teil des Tropftrichterrohres sicher ausgetrieben wird. Wird nun auch der Quetschhahn Q_2 am Azotometer geschlossen, so muß, wenn der Apparat dicht ist, der Gasstrom zum Stillstand kommen. Hat man sich von der Dichtigkeit des Apparates überzeugt, so wird Q_1 geschlossen und Q_2 geöffnet, worauf die Chlorammoniumlösung in dem Zersetzungskölbchen, das auf einem mit Asbestpapier belegten Drahtnetz steht, zum Sieden erhitzt wird. Gleichzeitig läßt man Wasser durch den Kühlmantel des Azotometers strömen. Der Dampf verdrängt die Luft und kommt schließlich in das Azotometer, wo er bei seiner Kondensation in der Kalilauge ein knatterndes Geräusch erzeugt. Durch Heben des Gefäßes N wird nun das Azotometerrohr mit Kalilauge gefüllt, bis diese aus dem Rohr E austritt, und der Hahn des Azotometers geschlossen, worauf das Gefäß N wieder gesenkt und festgeklammert wird. Beim weiteren Sieden der Chlorammoniumlösung darf sich, wenn alle Luft verdrängt ist, im Azotometer jetzt kein Gasvolumen mehr zeigen. Ist dies erreicht, so entfernt man die Flamme unter dem Zersetzungskolben und schließt den Hahn Q_2 . In den Tropftrichter S bringt man nun die Lösung des Nitrit-Nitrat-Gemisches, saugt sie durch den im Kolben beim Abkühlen sofort entstehenden Unterdruck vorsichtig ein und spült mit heißem, ausgekochtem Wasser nach. Gleichzeitig läßt man durch geringes Öffnen von Q_1 einen ganz langsamen Strom von Kohlendioxyd eintreten, dessen Geschwindigkeit man an den Blasen, die nur in sehr langsamem Tempo die Waschflasche passieren dürfen, erkennen kann. Sobald die Substanzlösung in die Chlorammoniumlösung einfließt, erfolgt eine Entwicklung von Stickstoff. Dabei muß die Flüssigkeit und das entwickelte Gas farblos bleiben. Treten rotgefärbte Gase auf, so war die Menge Chlorammonium unzureichend, und die Bestimmung ist zu verwerfen. Sofort nachdem die Substanzlösung in das Zersetzungskölbchen eingesogen ist, beginnt man wieder

zu erhitzen und beobachtet den Kohlendioxydstrom. Sobald nämlich der Unterdruck durch das Erhitzen und die Gasentwicklung im Zersetzungskölbchen sich ausgeglichen hat, kommt der Kohlendioxydstrom zum Stillstand, und die Flüssigkeit steigt im Tropftrichterrohr empor. Man öffnet dann sofort Q_2 und schließt Q_1 , worauf der entwickelte Stickstoff in das Azotometer getrieben wird. Man erhitzt dann so lange, bis aller Stickstoff durch den Dampf übergetrieben ist und das Knattern wieder ertönt. Die Gasentwicklung im Azotometer hört dann auch fast augenblicklich auf, und das Ende der Bestimmung ist scharf zu erkennen. Sobald dieser Punkt erreicht ist, schließt man nach Entfernen der Flamme den Quetschhahn Q_2 . Das Stickstoffvolumen wird nunmehr, ohne daß das Azotometer vom Apparat gelöst zu werden braucht, ganz wie bei einer Stickstoff-Bestimmung nach Dumas durch Heben von N in ein Meßrohr übergeführt und unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck gemessen. Die Hälfte des entwickelten Stickstoffvolums entspricht, wie aus der Reaktionsgleichung hervorgeht, dem zersetzten Nitrit.

Sobald der Stickstoff in das Eudiometer gebracht ist, senkt man N und öffnet den Azotometerhahn, sodaß das Rohr leer läuft. Dann wird vorsichtig Q_1 geöffnet, so daß ein langsamer Strom von Kohlendioxyd in das Zersetzungskölbchen, in dem jetzt Unterdruck ist, eintritt. Alsdann erhitzt man das Kölbchen wieder bis zum Zurückdrängen des Kohlendioxydstroms, worauf man Q_2 öffnet, Q_1 schließt und nun wieder solange kocht, bis alles Kohlendioxyd durch das Azotometer entwichen ist und der Dampf nachströmt. Dann wird wieder wie vorher das Azotometer durch Heben von N mit Kalilauge gefüllt. Auch jetzt muß der Dampf in der Kalilauge restlos verschwinden, ohne daß ein Gasvolumen im Rohr sichtbar wird. Ist dies erreicht, so wird Q_2 wieder geschlossen, die Flamme entfernt und nunmehr saugt man 30 ccm Eisenchlörürlösung (hergestellt durch Auflösen von 20 g Eisen in 100 ccm konzentrierter Salzsäure) durch den Tropftrichter S in den Kolben und läßt dann noch 20—30 ccm konzentrierte Salzsäure nachfließen, wobei man ebenfalls wie früher einen ganz langsamen Kohlendioxydstrom gleichzeitig einleitet. Alsdann erwärmt man gelinde bis zum Sieden. Die Lösung färbt sich dabei allmählich fast ganz schwarz, und sobald man am Stillstand des Kohlendioxydstroms und dem Aufsteigen der Flüssigkeit im Tropftrichterrohr den Ausgleich des Unterdrucks beobachtet, schließt man Q_1 und öffnet Q_2 , wodurch man dem entweichenden Stickoxyd den Eintritt in das Azotometer gestattet. Beim fortgesetzten Erhitzen der Flüssigkeit entwickelt sich das Stickoxyd in regelmäßigem Strom, und schließlich werden bei lebhaftem Sieden auch die letzten Reste

ausgetrieben und durch den Dampf in das Azotometer geführt, in dem die Sperrflüssigkeit durch das Kühlwasser stets auf niedriger Temperatur gehalten wird. Sobald die Gasentwicklung völlig aufhört und nur noch Dampf übergeht, unterbricht man die Erhitzung, schließt Q_2 und kann nun das Stickoxydgas in gleicher Weise wie vorher den Stickstoff in ein Meßrohr überführen. Die Gesamtdauer einer Bestimmung überschreitet nicht die Zeit von $1\frac{1}{2}$ Stdn.

Handelt es sich um die Bestimmung eines Nitrates allein, so bringt man die Nitratlösung am besten von Anfang an in den Zersetzungskolben, verdrängt die Luft aus dem Tropftrichterrohr durch Kohlendioxyd, aus dem Kölbohen durch Auskochen. Dann saugt man wie oben Eisenchlorürlösung und Salzsäure ein und führt die Bestimmung in der beschriebenen Weise zu Ende.

Die Bestimmung verläuft unter diesen Bedingungen völlig sicher, da der Gang des Kohlendioxydstroms als Indicator für den Druckausgleich wirkt und außerdem die Möglichkeit bietet, ein unvorhergesehenes Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit unbedingt zu verhindern.

Beleganalysen.

Als Analysenmaterial wurde Natriumnitrit, analysenrein, von Merck und Kaliumnitrat von Kahlbaum mit Garantieschein verwendet.

Nitrit-Bestimmungen:

- 0.0861 g Sbst., gelöst in 5 ccm H_2O : 12.6 ccm N (17° , 761 mm).
 Ber. 0.0073 g N, 20.3 % N, 0.0241 g NO_2 , 66.7 % NO_2 .
 Gef. 0.0073 » » 20.2 » » 0.0239 » » 66.8 » »
- 0.0726 g Sbst., gelöst in 10 ccm H_2O : 25.6 ccm N (17° , 755 m).
 Ber. 0.0147 g N, 20.3 % N, 0.0484 g NO_2 , 66.7 % NO_2 .
 Gef. 0.0147 » » 20.2 » » 0.0482 » » 66.5 » »
- 0.1105 g Sbst., gelöst in 30 ccm H_2O : 40.4 ccm N (21° , 742 mm).
 Ber. 0.0224 g N, 20.3 % N, 0.0737 g NO_2 , 66.7 % NO_2 .
 Gef. 0.0223 » » 20.2 » » 0.0734 » » 66.4 » »
- 0.1089 g Sbst., gelöst in 30 ccm H_2O : 39.9 ccm N (20° , 741 mm).
 Ber. 0.0221 g N, 20.3 % N, 0.0726 g NO_2 , 66.7 % NO_2 .
 Gef. 0.0221 » » 20.3 » » 0.0727 » » 66.8 » »

Nitrat-Bestimmungen:

- 0.0602 g Sbst, gelöst in 10 ccm H_2O : 14.6 ccm NO (16° , 750 mm).
 Ber. 0.0179 g NO, 0.0369 g NO_2 , 61.3 % NO_2 , 13.9 % N.
 Gef. 0.0179 » » 0.0371 » » 61.5 » » 13.9 » »
- 0.1204 g Sbst., gelöst in 20 ccm H_2O : 29.5 ccm NO (18° , 747 mm).
 Ber. 0.0357 g NO, 0.0738 g NO_2 , 61.3 % NO_2 , 13.9 % N.
 Gef. 0.0358 » » 0.0739 » » 61.4 » » 13.9 » »
- 0.1205 g Sbst., gelöst in 20 ccm H_2O : 30.1 ccm NO (20° , 738 mm).
 Ber. 0.0358 g NO, 0.0739 g NO_2 , 61.33 % NO_2 , 13.86 % N.
 Gef. 0.0357 » » 0.0738 » » 61.25 » » 13.84 » »

Nitrit-Nitrat-Bestimmungen:

0.0368 g NaNO_2 und 0.0602 g KNO_3 , gelöst in 10 ccm H_2O : 13.3 ccm N und 14.7 ccm NO (17°, 750 mm).

Ber. 0.0075 g N, 0.0246 g NO_2 , 25.3 % NO_2 , 0.0179 g NO,

Gef. 0.0076 » » 0.0248 » » 25.6 » » 0.0180 » »

Ber. 0.0369 g NO_3 , 38.0 % NO_3 .

Gef. 0.0372 » » 38.3 » »

0.0726 g NaNO_2 und 0.1205 g KNO_3 , gelöst in 20 ccm H_2O : 27.1 ccm N und 30.2 ccm NO (20°, 734 mm).

Ber. 0.0147 g N, 0.0484 g NO_2 , 25.1 % NO_2 , 0.0357 g NO,

Gef. 0.0149 » » 0.0489 » » 25.3 » » 0.0356 » »

Ber. 0.0739 g NO_3 , 38.3 % NO_3 .

Gef. 0.0736 » » 38.1 » »

0.0726 g NaNO_2 und 0.1205 g KNO_3 , gelöst in 20 ccm H_2O : 27.0 ccm N und 30.3 ccm NO (21°, 734 mm).

Ber. 0.0147 g N, 0.0484 g NO_2 , 25.1 % NO_2 , 0.0358 g NO,

Gef. 0.0147 » » 0.0485 » » 25.1 » » 0.0356 » »

Ber. 0.0739 g NO_3 , 38.3 % NO_3 .

Gef. 0.0735 » » 38.1 » »

0.1105 g NaNO_2 und 0.1806 g KNO_3 , gelöst in 30 ccm H_2O : 40.6 ccm N und 44.9 ccm NO (21°, 742 mm).

Ber. 0.0224 g N, 0.0737 g NO_2 , 25.3 % NO_2 , 0.0536 g NO,

Gef. 0.0225 » » 0.0737 » » 25.3 » » 0.0533 » »

Ber. 0.1108 g NO_3 , 38.0 % NO_3 .

Gef. 0.1102 » » 37.8 » »

Marburg, Chemisches Institut.

107. Kurt Heß: Über den Guvacin-methylester (Guvacollin) und sein natürliches Vorkommen.

[Aus dem Chemischen Institut der Naturwiss.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. März 1918.)

Vor kurzer Zeit ¹⁾ haben wir gezeigt, daß Guvacin und Arecain ungesättigte Abkömmlinge der Isonipecotinsäure (Hexahydropyridin- γ -carbonsäure) sind. Die Carboxylgruppe konnten wir dabei auch durch Veresterung des aus Guvacin dargestellten Arecains mit Äthylalkohol nachweisen, wobei sonderbarerweise gleichzeitig eine Entmethylierung stattfindet, so daß der Äthylester des Guvacins erscheint.

¹⁾ B. 51, 806 [1918].