

α -carbonsäure (IV); diese Formel ist nunmehr in die einer Chinolin-*N*-oxyd-2-carbonsäure (V) umzuändern.

Oxydation von Chinaldin zu Chinaldin-*N*-oxyd: 2 g Chinaldin werden mit einer in üblicher Weise bereiteten, aktiven Sauerstoff im Überschuß enthaltenden benzolischen Benzopersäure-Lösung versetzt. Nach 6-stdg. Stehen in Eiswasser gibt man die berechnete Menge Pikrinsäure in Benzol hinzu, worauf nach wenigen Minuten ein voluminöser, gelber Krystallbrei ausfällt, der sich rasch in kleine, glasglänzende, derbe Krystalle vom Schmp. 168° umwandelt. Die Ausbeute ist sehr gut. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 173–174°.

0.1309 g Sbst.: 0.2376 g CO₂, 0.0407 g H₂O.

C₁₀H₉ON, C₈H₅O₇N₃ (388.1). Ber. C 49.48, H 3.11. Gef. C 49.50, H 3.48.

Schön gelbe, derbe Blättchen; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Äther, Wasser. Allen Eigenschaften und auch der Mischprobe zufolge ist dies Pikrat identisch mit dem nach den Angaben von Heller und Sourlis dargestellten „ γ -Keto-hydro-chinaldin-Pikrat“.

426. Friedrich L. Hahn und Gustav Jaeger: Eine höchst empfindliche und durchaus spezifische Reaktion auf Nitrat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. September 1925.)

Von den beiden gebräuchlichsten Reaktionen auf Nitrat ist die Eisen (II)-Probe für manche Zwecke nicht empfindlich genug (wenn auch viel zuverlässiger, als vielfach angenommen wird; vergl. die nachfolgende Abhandlung), die Diphenylamin-Reaktion aber als Oxydations-Reaktion durchaus unspezifisch. Der eine von uns¹⁾ hat schon früher erwähnt, daß man Nitrate nachweisen kann, indem man sie in wäßriger Lösung durch metallisches Blei bei Gegenwart von Bleisalz zu Nitrit reduziert und auf dieses mit Diazo-Reagens prüft. Zweck der vorliegenden Untersuchung war es, die Empfindlichkeit dieser Reaktion genau festzulegen, den Einfluß fremder Anionen und Kationen zu untersuchen und festzustellen, ob die Reduktion des Nitrats unter gewissen Bedingungen so regelmäßig verläuft, daß dadurch eine colorimetrische Bestimmung kleiner Nitrat-Mengen möglich wird.

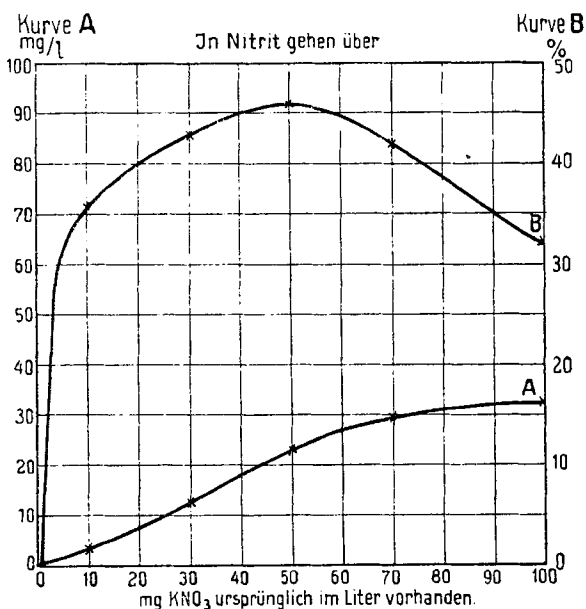
Die erste Aufgabe bestand in der Herstellung von Reagenzien, die selbst an dieser Reaktion gemessen, frei von Nitrat und Nitrit waren. Nitrat-freies Wasser wurde zunächst gewonnen, indem das Wasser stundenlang mit etwas Soda und Zinkstaub gekocht und dann abdestilliert wurde; später wurde festgestellt, daß man auch ohne Zerstörung der Nitrate ein völlig reines Wasser erhält, wenn man Leitungswasser einmal in einem Apparat mit Destillier-Einsatz destilliert²⁾. Beim Destillieren und Aufbewahren ist das Wasser sorgfältig vor Wiederaufnahme von salpetriger Säure zu hüten (schon ein Bunsen-Brenner erzeugt merkliche Mengen). Nitrat-freies Blei wurde im Gemisch mit Bleisalz aus Bleiformiat gewonnen.

¹⁾ Vortrag auf d. Naturf.-Vers. 1922; Ch. Z. 46, 862 [1922].

²⁾ Fr. 61, 51 [1922]; B. 57, 1859 [1924].

Dieses läßt sich leicht aus starker Acetat-Lösung durch Ameisensäure fällen und gut durch Umkrystallisieren reinigen. Durch gelindes Überhitzen des Formiats wird es teilweise in metallisches Blei verwandelt; das so erhaltene Gemisch ist für die Reduktion vorzüglich geeignet. Es ist künftig stets mit „Blei-Reagens“ bezeichnet.

Durch die Diazo-Probe (Rötung von Sulfanilsäure und α -Naphthylamin) (in essigsaurer Lösung) kann man noch $1\ \mu\text{g}$ ($0.001\ \text{mg}$) NaNO_2 im Liter Wasser nachweisen, durch die Diphenylamin-Probe $100\ \mu\text{g}$ ($0.1\ \text{mg}$) HNO_3 im Liter, beides unter Verwendung von $1\ \text{ccm}$ Lösung. Die Hoffnung, daß man danach durch das Reduktionsverfahren einen der Diphenylamin-Probe an Empfindlichkeit weit überlegenen Nachweis erhalten werde, hat sich jedoch nicht erfüllt. Es wird nämlich niemals das gesamte



Nitrat in Nitrit verwandelt. Dies kann zum Teil daran liegen, daß, wie nachgewiesen werden konnte, auch Nitrit durch das Blei-Reagens weiter reduziert wird; zum überwiegenden Teil scheint es aber darauf zu beruhen, daß Nitrat unmittelbar zu anderen Produkten reduziert wird, die sogar vielleicht auf schon gebildetes Nitrit zersetzend wirken. Das Kurvenbild zeigt die Verhältnisse bei verschiedenen Ausgangskonzentrationen an Nitrat (Abszisse), wenn jedesmal $10\ \text{ccm}$ Lösung in der weiter unten beschriebenen Weise reduziert werden; Kurve A, Bezifferung links, gibt in mg/l die Mengen Nitrat, die als Nitrit wiedergefunden werden, Kurve B, Bezifferung rechts, das gleiche in Prozenten der möglichen Nitrit-Menge. Es wird also bei abnehmender Konzentration an Nitrat nur ein immer kleinerer Bruchteil desselben in Nitrit verwandelt. So kommt es, daß ein Gehalt von $1\ \text{mg}$ KNO_3 im Liter mühelos eine starke Rötung liefert, $0.1\ \text{mg/l}$ bei einiger Übung noch völlig sicher, $0.05\ \text{mg/l}$ dagegen kaum noch nachweisbar ist. Die Reaktion übertrifft

danach die Diphenylamin-Probe nur wenig in der Empfindlichkeit³⁾, ist aber spezifisch und überdies wesentlich zuverlässiger als diese. Dadurch, daß von etwa 2 mg/l abwärts mit abnehmendem Gehalt an Nitrat zugleich der Ausnutzungsfaktor sinkt, wird nämlich in diesem Konzentrationsgebiet der Abfall der Farbstärke mit sinkendem Nitrat-Gehalt besonders groß und die Grenze der Nachweisbarkeit besonders scharf. Da es ferner gelang, das Diazo-Reagens in eine haltbare und handliche Form zu bringen, ist die Probe auch bequem in der Ausführung. Größere Mengen von Fremdstoffen verringern die Ausbeute an Nitrit sehr merklich; Ammoniumsalze, freie Säuren und manche Schwermetallsalze können die Reaktion völlig verhindern. Will man deswegen im „Soda-Auszug“ auf Nitrat prüfen, so neutralisiert man ihn nicht völlig mit Essigsäure und fällt den Rest Soda, ebenso wie etwa vorhandenes Halogenid oder Sulfat, durch eine etwas größere Menge Blei-Reagens. Der Nachweis von Nitrat neben Bromid oder Jodid, der weder mit Eisen(II)-sulfat noch mit Diphenylamin ohne weiteres möglich ist, gelingt so auf einfachste Weise.

Bei Anwesenheit von Nitrit ist die Probe natürlich nicht ohne weiteres anwendbar. Kleine Nitrit-Mengen kann man durch Stehenlassen mit Harnstoff und Schwefelsäure oder Eindunsten mit Ammoniumchlorid zerstören, ohne daß hierbei Nitrat gebildet oder angegriffen wird; größere Mengen entfernt man besser durch Fällen mit 2.4-Diamino-6-oxy-pyrimidin⁴⁾. Das Filtrat der Fällung gibt die Blei-Diazo-Probe auf Nitrat, wenn es mindestens 10 mg/l enthält.

Weniger günstig liegen die Verhältnisse für die quantitative Bestimmung etwas größerer Nitrat-Mengen. Hier hängt der Bruchteil, der in Nitrit übergeht, nicht nur von dem Gehalt der Nitrat-Lösung an Fremdstoffen, sondern auch von den Eigenschaften jeder einzelnen Darstellung von Blei-Reagens ab. Eine Bestimmung ist also überhaupt nur dann möglich, wenn verhältnismäßig wenig und gleichgültige Fremdstoffe vorhanden sind, wie z. B. in Trinkwässern. Auch dann darf man nicht etwa das gebildete Nitrit an einer Nitrit-Lösung bekannten Gehaltes messen, sondern man muß bekannte Nitrat-Lösungen gleichzeitig mit der Analysen-Lösung reduzieren und dann die gebildeten Nitrit-Mengen colorimetrisch vergleichen. Immerhin lassen sich so unter Verwendung von 10 ccm Lösung Gehalte an KNO_3 von weniger als 1–100 mg/l mit einer Genauigkeit von etwa 10% rasch ermitteln, so daß doch das Verfahren auch als quantitative Methode in manchen Fällen wertvoll sein wird. Soll der Gehalt nur der Größenordnung nach geschätzt werden, so ist es noch einfacher, die Lösung stufenweise zu verdünnen und festzustellen, wann die Reaktion ausbleibt.

Arbeitsvorschriften.

Bereitung und Aufbewahrung des Diazo-Reagens.

A. Lösung, unbegrenzt haltbar: Ausfrisch destilliertem Eisessig und ausgekochtem, nitrit-freiem Wasser wird eine 30-proz. Essigsäure bereitet. In 150 ccm dieser Säure werden 0.2 g reinstes α -Naphthylamin heiß gelöst und die Lösung rasch auf Eis abgekühlt, ebenso 0.5 g Sulfanilsäure in 150 ccm; diese Lösungen werden vermischt. In eine starkwandige Flasche von 250 ccm werden 4 g Marmor eingebracht, die Flasche mit dem Lösungsgemisch völlig

³⁾ vergl. Tillmans, Fr. 50, 473 [1911].

⁴⁾ B. 50, 705 [1917].

gefüllt, ein mit einem Hahnenrohr versehener Gummistopfen eingesetzt und Stopfen und Hahnenrohr (bei geöffnetem Hahn) festgebunden. Dann wird der Hahn geschlossen und nun die Flasche umgekehrt, Hals nach unten, in einem geeigneten Stativ aufgehängt. In dem Maße, wie sich der Marmor löst, entsteht Druck in der Flasche, so daß man ihr durch einfaches Öffnen des Hahnes beliebige Mengen Reagens entnehmen kann. (Um den Druck nicht zu groß werden zu lassen, wird man, sobald er dazu ausreicht, 20–30 ccm Lösung aus der Flasche ablassen.)

B. Fest, unbegrenzt haltbar: Übergießt man α -Naphthylamin in der Kälte mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid, so löst es sich unter starker Erwärmung auf; es krystallisiert dann sehr rasch die *N*-Acetylverbindung, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester und Trocknen bei 120° völlig rein ist; Schmp. 159°. Man mischt 2 Teile der Acetylverbindung mit 5 Tln. Sulfanilsäure; das Gemisch ist trocken unbegrenzt haltbar. Durch Kochen mit Wasser, Säuren oder besser noch etwas Alkali wird Naphthylamin zurückgebildet.

C. Fest, für qualitative Zwecke: 2 Tle. α -Naphthylamin, 5 Tle. Sulfanilsäure und 100 Tle. Natriumchlorid (alles reinst und gut getrocknet) werden innig verrieben und vor Licht geschützt und gut verschlossen aufbewahrt. Durch Einschütten einer Spur der Mischung in kalte verd. Essigsäure erhält man sofort ein gebrauchsfertiges Reagens; dieses ist zwar, wenn die Mischung schon lange aufbewahrt wurde, manchmal schwach, eben erkennbar rosa gefärbt; aber da ja von ihm wieder nur kleine Mengen zur eigentlichen Probe zugesetzt werden, ist dies in vielen Fällen bedeutungslos.

Reines Wasser: siehe oben.

Blei-Reagens: Zur Darstellung von Bleiformiat werden 400 g reinstes krystallisiertes Bleiacetat in etwa 150 ccm nitrat-freien Wassers heiß gelöst und 125 ccm 80-proz. Ameisensäure zugegeben. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mit Alkohol nach und trocknet über Calciumchlorid. Das Bleiformiat wird im bedeckten Porzellantiegel oder in einem mit engem Gasableitungsrohr versehenen Jenaer Kolben im Luftbad so lange erhitzt, bis es an der Oberfläche eine gleichmäßig graue Farbe angenommen hat. In der Hitze ist es stark pyrophor; nach völligem Erkalten wird es zerrieben und gut verschlossen aufbewahrt.

Prüfung der Reagenzien.

10 ccm Wasser dürfen weder sofort, noch nach 15 Min. langem Erhitzen mit Blei-Reagens (in der unten beschriebenen Weise) eine Reaktion auf Nitrit geben. Zur Prüfung des Blei-Reagens werden 3 Kölbchen von 25 ccm Inhalt mit 0.1, 2 und 3 g Reagens und 10 ccm Wasser beschickt und verschlossen unter gelegentlichem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stde. im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann kühlt man rasch ab, füllt zur Marke auf, läßt absitzen und prüft 10 ccm der überstehenden Lösung auf Nitrit. War das verwendete Wasser nitrat-frei, so darf in keiner der Proben salpetrige Säure gefunden werden; selbst wenn es aber Spuren von Nitrat enthielt; kann man die Brauchbarkeit des Reagens daran erkennen, daß in allen drei Proben bei colorimetrischer Vergleichung die Färbung gleich stark erscheint.

Prüfung auf Nitrat.

Zum Nachweis kleinster Mengen verfährt man mit der zu prüfenden Lösung genau wie bei der Prüfung des Reagens beschrieben, kann auch,

ohne nach der Reduktion zu verdünnen, auf Nitrit prüfen. Bei etwas größeren Nitrat-Gehalten genügt es vollkommen, die Lösung mit dem Blei-Reagens im Probierrohr bis eben zum Sieden zu erhitzen und danach unter gelegentlichem Umschütteln 5 Min. stehen zu lassen. Die dann abgegossene Lösung wird mit Diazo-Reagens geprüft. 10 mg KNO_3 im Liter ergeben so eine tiefrote Färbung.

Colorimetrische Bestimmung von Nitrat (z. B. in Trinkwässern).

Man reduziert, wie oben beschrieben, die Analysen-Lösung und Nitrat-Lösungen bekannten Gehaltes gleichzeitig. Bei kleinsten Gehalten vergleicht man die erhaltenen Lösungen, 5 ccm mit 1–5 ccm Diazo-Reagens versetzt, unmittelbar in Reagensgläsern, bei etwas größeren füllt man nach der Reduktion auf 25 ccm auf, pipettiert 5 ccm im Colorimeter-Zylinder ab (bei kleinen Gehalten mehr), gibt 45 ccm Wasser und 5 ccm Diazo-Reagens hinzu und vergleicht nach halbstündigem Stehen. Am besten zu bestimmen sind Gehalte bis zu 50 mg/l; bei wesentlich höheren verdünnt man zweckmäßig vor der Reduktion mit nitrat-freiem Wasser. Zur Herstellung der Vergleichslösungen hält man sich eine Nitrat-Lösung von 1 mg KNO_3 in 1 ccm, die man zum Gebrauch entsprechend verdünnt; die stark verdünnten Lösungen halten sich nicht lange. Das Verfahren liefert nur dann vergleichbare Werte, wenn die zu prüfende Lösung nicht zu große Mengen fremder Stoffe enthält.

Versuchsergebnisse⁵⁾.

Einfluß der Reduktionszeit.

Mehrere Kölbchen von 25 ccm wurden mit je 10 ccm Nitrat-Lösung und etwas Blei-Reagens im siedenden Wasserbad erhitzt, in gemessenen Zeiten einzeln herausgenommen und sofort abgekühlt. Zum Schluß wurden alle aufgefüllt, 10 ccm herausgenommen, auf 50 ccm verdünnt und nach Zusatz von 5 ccm Diazo-Reagens verglichen. Bei einem Gehalt der Nitrat-Lösung von 1 mg im Liter war nach 20 Min. größte Farbstärke erreicht, bei 10, 20 und 40 mg nach 30 Minuten. Nur in der konzentriertesten Lösung ging bei weiterem Erhitzen (50 Min.) die Farbstärke ein wenig zurück. Die Versuche wurden bei allen Konzentrationen mehrfach wiederholt. Ergebnis: zur Erkennung kleinster Mengen genügt viertelstündiges, zur Bestimmung größerer halbstündiges Erhitzen; halbstündiges schadet in keinem Fall.

Grenze der Nachweisbarkeit.

Bei den eben beschriebenen Versuchen wurde eine Lösung von 1 mg/l erst reduziert und dann, vor Zusatz des Diazo-Reagens, auf das 12.5-fache verdünnt. Sie gab dann eine sehr kräftige Nitrit-Reaktion, auch beim Verdünnen auf das 25-fache noch eine starke Rötung. Anders, wenn man die Lösung vor der Reduktion verdünnt. Eine nur auf das 10-fache verdünnte Lösung (0.1 mg/l) gibt dann eine viel schwächere, wenn auch stets noch deutlich erkennbare Rötung, bei einer halb so starken wird die Reaktion schon unsicher. Mit der anzuwendenden Lösungs-Menge kann man dagegen weiter herabgehen: Bei der Konzentration 1 mg/l gelingt der Nachweis selbst bei Anwendung von nur 1 ccm Lösung leicht und sicher; auch noch kleinere Mengen zu prüfen, dürfte kaum Schwierigkeiten machen. Man muß

⁵⁾ Einzelheiten enthält die Dissertation von G. Jaeger, Frankfurt a. M. 1924.

nur die gleichzeitig auszuführende blinde Probe besonders sorgfältig vor Aufnahme von salpetriger Säure aus der Luft hüten. Es ist somit Nitrat in einer Verdünnung von 1:10⁷ und einer Menge von 0.1 µg und weniger noch nachweisbar.

Bestimmung der Ausbeute an Nitrit.

Je 10 ccm Nitrat-Lösung wurden wie eben beschrieben reduziert und das gebildete Nitrit durch Vergleichen mit einer Nitrit-Lösung bekannten Gehaltes bestimmt; diese war aus einer auf Permanganat gestellten Lösung durch Verdünnen bereit.

1. Reihe.

Konzentration an KNO ₃ , mg/l.	5	10	20	40	60
10 ccm enthalten µg	50	100	200	400	600
Zu Nitrit reduziert µg	9	19	44	112	150
Ausbeute in %	18	19	22	28	25

2. Reihe.

Konzentration an KNO ₃ , mg/l.	10	30	40	50	70	100
10 ccm enthalten µg	100	300	400	500	700	1000
Zu Nitrit reduziert µg	36	129	192	250	294	320
Ausbeute in %	36	43	48	46	42	32

Bei den beiden Reihen wurde Blei-Reagens verschiedener Darstellung verwandt. Die Ergebnisse der zweiten Reihe sind auf S. 2336 graphisch dargestellt.

Schüttelte man Nitrat-Lösung mit Blei-Reagens in der Kälte, so wurde bei einer Konzentration von 10 mg/l nach etwa 1/2 Stde. die größte Nitrit-Menge erreicht, von 1 zu 1 1/2 Stdn. nahm sie wenig, dann bis zu 2 1/2 Stdn. noch deutlich ab. Darauf blieb sie bis zu 5 Stdn. konstant. Auch hier blieb die gebildete Nitrit-Menge stets beträchtlich hinter der möglichen zurück.

427. Friedrich L. Hahn: Widersprüche und Irrtümer in der analytischen Chemie, VI. Gustav Jaeger: Die Eisen-(II)-sulfat-Probe auf Nitrat und Nitrit und die Diphenylamin-Reaktion¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. September 1925.)

Die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der altbekannten Probe auf Nitrate mit Eisen(II)-sulfat und konz. Schwefelsäure wird oft erheblich unterschätzt. Ja vor einiger Zeit hat Faurholt²⁾ sogar nachgewiesen, daß (bei Abwesenheit von Chloriden) 10 mg KNO₃ in 2 ccm Lösung mit dieser Reaktion nicht mehr sicher erkannt werden können. Dieses erstaunliche Ergebnis beruht aber, wie leicht gezeigt werden kann, nur darauf, daß eine, zwar in vielen Lehrbüchern empfohlene, aber durchaus unzweckmäßige Arbeitsweise benutzt wurde. Faurholt hat nämlich die angewandten 2 ccm Nitrat-Lösung zunächst mit 4 ccm konz. Schwefelsäure vermischt, abgekühlt und dann mit 2 ccm 10-proz. Eisen(II)-Lösung überschichtet. Kühlt man nicht ab, so steigt die Empfindlichkeit erheblich, verwendet man die doppelte Menge Schwefelsäure, so steigt sie ebenfalls, obwohl dabei doch in der reagierenden

¹⁾ V.: B. 57, 1854 [1924]. ²⁾ B. 56, 334 [1923].