

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 1:10<sup>7</sup> 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 <sub>3</sub> , 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 <sub>3</sub> , 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-Reaktion<sup>1)</sup>.

[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 Faurholt<sup>2)</sup> sogar nachgewiesen, daß (bei Abwesenheit von Chloriden) 10 mg KNO<sub>3</sub> 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 unzuweckmäßige 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

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

Grenzschicht die Konzentration an Nitrat auf die Hälfte sinkt. Dies zeigt schon, daß es fehlerhaft ist, die wasser-entziehende Kraft der Schwefelsäure durch Mischen mit der Nitrat-Lösung zu schwächen. Zweckmäßig ist es, umgekehrt zu der Nitrat-Lösung ein wenig starke Eisen(II)-Lösung zu geben und dies Gemisch mit Schwefelsäure zu unterschichten. Man kann auf diese Weise gerade bei Abwesenheit von Chloriden 0.1 mg  $\text{KNO}_3$  in 1 ccm Lösung noch völlig sicher nachweisen. Sind Chloride zugegen, so färbt sich, ohne daß die Grenze der Erkennbarkeit merklich verschoben wird, der Ring an der Berührungsstelle der Schichten nicht amethystfarben, sondern gelb bis braun; die Probe verliert dadurch viel von ihrem typischen Aussehen und ihrer Sicherheit. Denn bei Anwesenheit etwas größerer Chlorid-Mengen entsteht an der Grenzfläche auch in nitrat-freier Lösung eine gefärbte Zone, die von der bei Gegenwart von wenig Nitrat und wenig Chlorid entstehenden Färbung nicht zu unterscheiden ist. Der Versuch, diese offenbar auf Entstehung von Eisen(III)-chlorid beruhende Färbung durch Zusatz von Phosphorsäure zu verhindern, gelang ausgezeichnet. Es lassen sich auf diese Weise kleine Nitrat-Mengen neben recht viel Chlorid, ja sogar neben beträchtlichen Mengen Bromid sicher nachweisen.

Zur Prüfung auf Nitrit wird vielfach vorgeschrieben, eine konzentrierte, schwach saure Eisen(II)-sulfat-Lösung mit der auf Nitrit zu prüfenden Lösung zu überschichten, ein Verfahren, das offensichtlich der Nitrat-Probe nachgebildet, aber durchaus unzuweckmäßig ist. Es kommt nur ein kleiner Teil des vorhandenen Nitrits mit der Säure in Berührung und sicher wieder nur ein kleiner Teil der gebildeten Stickoxyde mit der Eisen-Lösung zur Reaktion. Die Probe versagt daher, wenn die Nitrit-Lösung weniger als 25 mg  $\text{NaNO}_2$  im Liter enthält. Sie gibt aber selbst bei einem Gehalt von 10 mg/l noch eine deutlich erkennbare Braunfärbung, wenn man die Nitrit-Lösung mit einem Tropfen starker Eisen(II)-Lösung vermischt. Verwendet man Phosphorsäure zum Ansäuern, so ist Täuschung durch Eisen(III)-salz-Farbe ausgeschlossen.

Daß die Diphenylamin-Probe auf Nitrat nur dann eine angebbare Empfindlichkeit besitzt, wenn Chlorid zugesetzt und eine bestimmte Konzentration an Schwefelsäure eingehalten wird, ist von Tillmans<sup>3)</sup> nachgewiesen worden. Nach der von ihm gegebenen Arbeitsvorschrift kann man unter Verwendung von 1 ccm Lösung 0.1 mg/l  $\text{HNO}_3$  nachweisen. Zu beachten ist, daß ein Gehalt der Schwefelsäure an oxydierenden Stoffen sich zwar bei der Bereitung des Reagens oder einer blinden Probe mit reiner  $\text{NaCl}$ -Lösung verrät, daß aber manchmal die Schwefelsäure auch reduzierende Stoffe enthält, die die Empfindlichkeit des Reagens erheblich herabsetzen und dabei unbemerkt bleiben können, wenn man nur eine qualitative Probe ausführt (beim Vergleich mit Nitrat-Lösungen bekannten Gehaltes nach Tillmans hat man natürlich stets eine Kontrolle für die Beschaffenheit des Reagens). Ohne vorrätiges Reagens rasch ausführbar und als qualitative Probe von gleicher Empfindlichkeit ist folgendes Verfahren. Man übergießt ein Körnchen Diphenylamin mit ein paar Tropfen Wasser und dann allmählich mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure (durch die Erwärmung beim Mischen löst es sich sofort) und kühlt unter der Wasserleitung ab. Die zu prüfende Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure (bei

<sup>3)</sup> Fr. 50, 473 [1911].

Abwesenheit von Chloriden vorher mit 1 Tropfen Salzsäure), kühlt ab und unterschichtet mit der Diphenylamin-Lösung. Man erhält eine sehr deutliche blaue Zone, weil sich an irgend einer Stelle zwischen den beiden Schichten von selbst die für das Entstehen der Färbung günstigste Schwefelsäure-Konzentration bildet. Aus demselben Grunde sind auch die Tüpfel-Reaktionen brauchbar, bei denen man das Reagens und einen Tropfen Lösung auf einer weißen Unterlage vorsichtig ineinander fließen läßt. Löst man dagegen, wie vielfach vorgeschrieben, „ein Körnchen Diphenylamin in konz. Schwefelsäure und gibt hierzu ein wenig der auf Nitrat zu prüfenden Lösung“, so hängt das Entstehen oder Ausbleiben der Blaufärbung viel weniger vom Nitrat-Gehalt als vom Zufall ab.

Zusammenfassung: Bei zweckmäßiger Ausführung der Proben kann in 1 ccm Lösung mit Eisen (II)-sulfat 10  $\mu\text{g}$   $\text{NaNO}_2$  und 100  $\mu\text{g}$   $\text{KNO}_3$  sicher nachgewiesen werden. Mit Diphenylamin kann man noch 0.1  $\mu\text{g}/\text{ccm}$  erkennen, doch ist die Probe sehr von der nicht ohne weiteres erkennbaren Beschaffenheit der konz. Schwefelsäure abhängig. Für alle drei Proben sind vielfach unzulässige Ausführungsformen beschrieben worden.

#### Versuchsanordnung<sup>4)</sup>.

##### Nitrat-Probe mit Eisen (II)-sulfat.

Enge Reagensgläser verwenden, rasch mit reichlich Schwefelsäure unterschichten. Größte Empfindlichkeit wird erreicht, wenn zunächst die Trennung scharf bleibt und dann durch leicht kreisendes Schwenken des Glases eine ganz schwache Durchmischung der Grenzschichten herbeigeführt wird. Der Zusatz von Eisen (II)-sulfat ist so hoch zu bemessen, wie möglich ist, ohne daß sich in der Grenzschicht wasserfreies Salz ausscheidet; bei den unten ange-

#### Versuche.

Nr.	$\text{KNO}_3$ ccm	$\text{H}_2\text{O}$ ccm	$\text{FeSO}_4$ ccm	HCl	$\text{H}_3\text{PO}_4$ ccm	Farbe des Ringes
1	0.1	1.8	0.2	—	—	farblos
2	0.1	1.6	0.4	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
3	0.1	1.4	0.6	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
4	0.1	1.2	0.8	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
5	0.1	1	1.0	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
6	0.1	1	0.8	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
7	0.1	1	0.6	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
8	0.1	1	0.4	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
9	0.1	1	0.2	—	—	amethyst, schwach, aber deutlich
10	0.2	1	1	1 Tropfen $n/10$	—	braun
11	0.2	1	1	1 Tropfen $n/1$	—	braun, wenig stärker
12	0.2	1	1	—	—	amethyst, sehr deutlich
13	—	1	1	3 Tropfen konz.	—	braun
14	—	1	1	3 Tropfen konz.	0.5	farblos
15	—	1.5	1	3 Tropfen konz.	—	braun
16	0.2	1	0.5	2 Tropfen konz.	1	amethyst
17	0.2	2	0.5	2 Tropfen konz.	—	braun

<sup>4)</sup> Weitere Einzelheiten enthält die Dissertation von Gustav Jaeger, Frankfurt a. M. 1924.

führten Versuchen 5—8 kam dies schon gelegentlich vor; man nimmt also auf 1 ccm Lösung 0.2—0.3 ccm kalt gesättigte, schwach schwefelsaure Lösung. Die verwendete Phosphorsäure war sirupös.

Die bei den Versuchen 10 und 11 in nitrat-haltiger und bei 13 und 15 in nitrat-freier Lösung auftretenden Färbungen waren nicht zu unterscheiden; sämtliche Versuche wurden mehrfach mit stets gleichem Ergebnis wiederholt.

Um Nitrat neben Bromid nachzuweisen, fügt man zu 1 ccm Lösung je 0.5 ccm Eisen-Lösung und Phosphorsäure und unterschichtet mit einer Mischung aus 2 Raumteilen Schwefelsäure und 1 Raumteil Phosphorsäure. Bis zu 10 mg NaBr bleiben dabei ohne Nitrat völlig farblos, mit 1 mg Nitrat dagegen entsteht ein deutlicher brauner Ring. Höhere Konzentrationen an Bromid ergeben auch ohne Nitrat trotz Phosphorsäure eine Braunfärbung.

#### Nitrat-Probe mit Diphenylamin.

Zunächst konnten nicht weniger als 0.8 mg/l  $\text{KNO}_3$  nachgewiesen werden<sup>5)</sup>. Es zeigte sich dann, daß 10 ccm der verwendeten Schwefelsäure (reinste von Merck) nach gehörigem Verdünnen 2 Tropfen  $n/_{10}$ -Permanganat rasch entfärbten. Durch stundenlanges Erhitzen auf 200<sup>0</sup> wurde die Säure nicht brauchbar; welcher Art die Verunreinigung war, wurde nicht festgestellt. Mit einwandfreier Schwefelsäure lag die Grenze der Nachweisbarkeit bei der Probe nach Tillmans wie bei der oben beschriebenen Schichtungs-Probe bei etwa 0.1 mg/l.

#### Nitrit-Probe mit Eisen(II)-Salz.

1 ccm Natriumnitrit-Lösung wurde auf saure, gesättigte Lösung von Eisen(II)-sulfat geschichtet. Bei einer Konzentration von 100 mg/l trat sofort, bei 50 mg/l nach einer Minute ein deutlicher, bei 25 mg/l nach längerer Zeit ein eben wahrnehmbarer brauner Ring auf. Bei 10 mg/l blieb jede Reaktion aus. Wurde dagegen 1 ccm Nitrit-Lösung von 10 mg/l mit 5 Tropfen 40-proz. Phosphorsäure und 1 Tropfen  $\text{FeSO}_4$ -Lösung versetzt, so entstand eine von der blinden Probe leicht unterscheidbare Braunfärbung.

---

<sup>5)</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Prof. Tillmans wurde in seinem Institut gelegentlich Ähnliches beobachtet.