

## 75. Über die Titration von Salpetersäure und Salpetersäure-estern in konzentrierter Schwefelsäure

von W. D. Treadwell und H. Vontobel.

(21. IV. 37.)

Schon vor längerer Zeit ist von *F. C. Bowman* und *W. W. Scott*<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass sich Nitrate oder freie Salpetersäure, wenn sie in mindestens 75-proz. Schwefelsäure gelöst sind, mit Ferrosulfat recht genau titrieren lassen, wobei die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert wird:



Um eine Verdünnung der Schwefelsäure während der Titration möglichst zu vermeiden, wird das Ferrosulfat in starker, mindestens 25-proz. Schwefelsäure gelöst. Als Endpunkt der Reaktion geben die Autoren die Bildung einer braunen bis roten Färbung der Lösung an. In konz. Schwefelsäure tritt nur eine Rotfärbung ein; beim Verdünnen mit Wasser verändert sich die Farbe nach Braun.

Das Auftreten der Färbung fällt aber nicht genau mit dem stöchiometrischen Endpunkt von Gleichung (1) zusammen. Die Färbung tritt gewöhnlich erst 0,2 cm<sup>3</sup> nach dem theoretischen Endpunkt auf, weshalb die Titerstellung des Ferrosulfates mit einem Nitrat empfohlen wird.

*L. Mauge*<sup>2)</sup> führt die Titration umgekehrt aus. Er legt eine Ferrosulfatlösung in starker Schwefelsäure vor und titriert mit Salpetersäure bis zum Verschwinden der zuerst entstehenden rotbraunen Färbung. Die glatte Reduktion geht bei grossem Schwefelsäureüberschuss auch nur bis zur Nitritstufe nach Gleichung (1) und nicht bis zur NO-Stufe<sup>3)</sup>.

Kürzlich ist die Titration von *L. Szebelledy*<sup>4)</sup> erneut geprüft und dabei der Anwendungsbereich genauer erforscht worden. Insbesondere macht er darauf aufmerksam, dass etwa in der Schwefelsäure gelöster Luftsauerstoff zu hohe Werte ergeben könne, weshalb die Titration immer in inerte Gasatmosphäre ausgeführt werden soll. Die rote Farbe des Endpunktindikators glaubt *Szebelledy* der Bildung von  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{NO}$  zuschreiben zu müssen. Nach *W. Man- chot* und *F. Huttner*<sup>5)</sup> liegt der braunen Färbung des Endpunkt-

<sup>1)</sup> J. Ind. Eng. Chem. **7**, 766 (1915); Z. anal. Ch. **55**, 349 (1916).

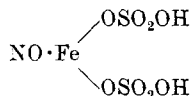
<sup>2)</sup> Ind. Chim. **5**, 255 (1919); Z. anal. Ch. **62**, 473 (1923).

<sup>3)</sup> Wie in dem Referat Z. anal. Ch. **62**, 473 (1923) angegeben ist.

<sup>4)</sup> Z. anal. Ch. **73**, 145 und **74**, 232 (1928).

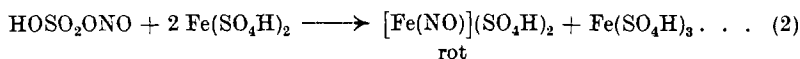
<sup>5)</sup> B. **47**, 1601 (1914).

indikators in verdünnter Säure das Kation  $\text{Fe}(\text{NO})^{2+}$  und der roten Färbung in konz. Schwefelsäure offenbar eine entsprechende Stickoxyd-ferrosulfosäure zugrunde, etwa von folgender Konstitution:



In der Tat gibt Ferrisulfat in stark schwefelsaurer Lösung weder auf Zusatz von Nitrit noch beim Einleiten von Stickoxyd eine Rotfärbung. Sie entsteht aber in einer stark schwefelsauren Ferrosulfatlösung in Gegenwart von Nitrit oder Stickoxyd<sup>1)</sup>.

Salpetersäure, welche von Ferrosulfat zu Nitrose reduziert worden ist, wird von weiterem Reduktionsmittel in der Kälte spurensweise bis zum Stickoxyd reduziert, wobei das letztere Gelegenheit hat, mit dem unverbrauchten Ferrosulfat den farbigen Komplex zu bilden, etwa nach folgender Gleichung:



*Ph. Osswald*<sup>2)</sup> benützt diese Farbreaktion zur Bestimmung von kleinen Mengen Salpetersäure in Kammersäure. Zur Reduktion benützt er eine Ferrosulfat-Bisulfatlösung und führt die Bestimmung kolorimetrisch aus.

Das Stickoxyd ist in dem roten Komplex nicht sehr fest gebunden, denn es gelingt, dasselbe bei 30—40° C mit Hilfe eines indifferenten Gases bis zur vollständigen Entfärbung auszuspülen. Man sieht daraus, dass die erwähnte Rotfärbung keine sehr scharfe Endreaktion darstellen kann.

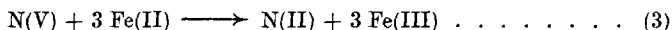
Da die Reduktion der in konz. Schwefelsäure gelösten Salpetersäure schon bei Zimmertemperatur durch Ferrosalze sehr rasch stattfindet, zum Unterschied von Nitraten, die in verdünnter Schwefelsäure gelöst sind, und zudem für die Reduktion ein sehr beträchtliches Energiegefälle zur Verfügung steht, wird offenbar die Leistungsfähigkeit der Titration durch die Unschärfe der Indikatorreaktion begrenzt. Es war daher zu erwarten, dass der Endpunkt der Reaktion viel schärfer als durch die Rotfärbung mit Hilfe einer Potentialsonde beobachtet werden könne.

Besonderes Interesse bot in diesem Zusammenhange noch die Bestimmung von Salpetersäure und ihrer Ester in Gegenwart von aromatischen Nitroverbindungen. Ferner erschien die elektrometrische Titration besonders geeignet, den Einfluss der Konzentration der Schwefelsäure auf den Verlauf der Titration zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Vergleiche hierzu *Manchoi* und *Huttner*, A. **275**, 308 (1910).

<sup>2)</sup> Z. angew. Ch. **49**, 153 (1936).

Die hohe Konzentration der Schwefelsäure ist nicht nur für die Bildung der roten Indikatorfarbe am Endpunkt der Titration erforderlich, sie ist auch die notwendige Voraussetzung dafür, dass die Reduktion der als Nitrosulfonsäure<sup>1)</sup> in der Schwefelsäure gelösten Salpetersäure rasch und glatt bis zur Nitritstufe (Nitrosylschwefelsäure) verläuft. Von ca. 55-proz. Schwefelsäure an verflacht sich der Potentialsprung bei der Nitritstufe rasch, wobei sich ein merklicher Mehrverbrauch von Ferrosulfat zeigt, aber noch lange keine vollständige Reduktion bis zur NO-Stufe. In 40-proz. Schwefelsäure ist bei Zimmertemperatur keine merkliche Reduktion von Salpetersäure mehr feststellbar. Nach Zugabe der ersten Tropfen Ferrosulfat sinkt das Potential rasch und bleibt auf weiteren Ferrosalzzusatz mindestens  $\frac{1}{2}$  Stunde unverändert. Erwärmt man diese Lösung nun auf 90—100° C, so steigt das Potential wieder an, ein Zeichen, dass das Ferrosulfat von der Salpetersäure oxydiert wird. Titriert man in der Hitze langsam weiter, so bleibt das Potential bis über die Nitritstufe hinaus konstant, um erst in der Nähe der NO-Stufe stärker zu fallen. Der Umschlagspunkt dieser Titrationskurve entspricht dann der Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd, entsprechend der Gleichung:



Wie wir beobachtet haben, wird die als Indikatorreaktion erwähnte Rotfärbung durch die Eigenfarbe aromatischer Nitrokörper, die, wenn überhaupt, von Ferrosulfat nur äusserst langsam reduziert werden, überdeckt. Die elektrometrische Titration der Salpetersäure wie auch die der Salpetersäure-ester wird im allgemeinen durch die Gegenwart von Nitrokörpern nicht beeinträchtigt.

### 1. Apparatur und Arbeitsweise für die elektrometrische Titration.

Zur Ausführung der Titrationsen diente ein ca. 150 cm<sup>3</sup> fassender Glasbecher mit eingeschliffenem Stopfen. In den Deckel des Gefässes war ein Gaseinleitungsrohr, ein Verbindungsheber zur Vergleichselektrode, ein Stutzen zur Einführung der Bürette und ein Gasableitungsrohr eingeschmolzen, wie aus Fig. 1 zu ersehen ist. Durch den seitlichen Ansatz des letztgenannten Rohres wurde die Sonde, ein blankes Platinblech von 2 cm<sup>2</sup> Oberfläche an einem Pt-Draht, in das Titrationsgefäss eingeführt. Die Bürette war mit Hilfe eines kapillaren Verbindungsstückes luftdicht durch den Einlaufstutzen durchgeführt. Der Verbindungsheber war unten mit einem Pfropfen von reiner gelatinöser Kieselsäure verschlossen und mit 96-proz. Schwefelsäure als Elektrolyt gefüllt. Im äussern Schenkel desselben

<sup>1)</sup> In Analogie zur Chlorsulfonsäure bezeichnen wir das gemischte Anhydrid der Salpeter- und der Schwefelsäure als Nitrosulfonsäure, zur Unterscheidung von den Bleikammerkrystallen, die wir mit *Lunge* als Nitrosylschwefelsäure bezeichnen.

befand sich eine 4 cm lange Platindrahtspirale, die mit etwa 0,1 g elektrolytisch erzeugtem Bleidioxid überzogen war. Diese Elektrode bewährte sich als hinreichend konstantes Vergleichspotential und hatte gegenüber einer Ferro-ferri-elektrode den Vorteil, dass sie mit sehr wenig in Lösung befindlicher Substanz auskommt.

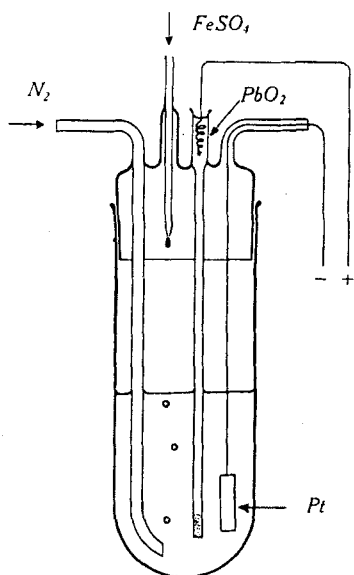


Fig. 1.  
Titrationsgefäß.

Es wurden mit gleichem Erfolg Titrationen im strömenden Stickstoff und Kohlendioxid ausgeführt. In Versuchen, bei denen sehr langsam titriert wurde, erfolgte die Rührung der Lösung durch einen zirkulierenden Gasstrom, der mit einer kleinen Umlaufpumpe in Bewegung gesetzt wurde. In diesem Falle wurde ein 30 cm langes Verbrennungsrohr mit Kupferspänen, das auf dunkle Rotglut erhitzt war, in den Gasweg eingeschaltet. Damit wurden Spuren von Sauerstoff im Spülgas gebunden und während der Titration entweichende nitrose Gase zersetzt.

Zur Ausführung einer Nitratbestimmung wurden abgewogene Proben von reinstem, bei 130° getrocknetem Kaliumnitrat in eisgekühlter, reiner konz. Schwefelsäure gelöst, was

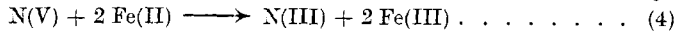
leicht ohne Verlust von Salpetersäure gelingt, wenn auf 0,1 g Nitrat 40—50 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure verwendet werden. Auch eine Lösung von 0,1 g Nitrat in 4—5 cm<sup>3</sup> Eiswasser lässt sich in 50—60 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure ohne Verluste auflösen. Das zur Titration dienende Ferrosulfat haben wir, dem Vorschlag von *Szebelledy*<sup>1)</sup> folgend, in 30-proz. Schwefelsäure gelöst. Um eventuelle Oxydation der Ferrosulfatlösung während der Titration durch gelösten Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Säure vor dem Auflösen des Salzes mit Stickstoff oder Kohlendioxid ausgespült und die fertige Lösung unter Luftabschluss aufbewahrt, wenn es sich um genaueste Bestimmungen handelte. Für gewöhnliche Bestimmungen genügte es, den Luftsauerstoff in der oben beschriebenen Weise bei der Titration fernzuhalten.

#### *Ergebnisse der Titrationen.*

50 cm<sup>3</sup> einer 10<sup>-2</sup>-m. KNO<sub>3</sub>-Lösung, erhalten durch Lösen von 1,0111 g KNO<sub>3</sub> im Liter 96-proz. Schwefelsäure, wurden mit 0,1-n. FeSO<sub>4</sub> in 30-proz. Schwefelsäure, die mit Permanganat eingestellt

<sup>1)</sup> l. c.

war, titriert. Hierzu wurden Mikrobüretten verwendet, an welchen die Hundertstel cm<sup>3</sup> noch abgelesen werden konnten. In 2 Parallelversuchen wurden je 10,00 cm<sup>3</sup> 0,1-n. FeSO<sub>4</sub> verbraucht (Sollwert 10,00 cm<sup>3</sup>), während deutliche Rosafärbung der Lösung erst bei 10,25 cm<sup>3</sup> auftrat. Der elektrometrische Endpunkt der Titration wurde durch einen nahezu senkrechten Potentialsprung von 550 mV angezeigt. In bezug auf den elektrometrischen Endpunkt erfolgt somit die Reduktion der Salpetersäure genau nach der Gleichung:



Bemerkungen: Beim Durchlüften der fertigtitrierten, rosafarbenen Lösung entfärbt sich dieselbe langsam, wobei aber das Potential kaum ansteigt.

Einen dichten, gut haftenden Bleidioxidüberzug an der Vergleichselektrode erhält man z. B. nach *Treadwell*<sup>1)</sup> bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfernitrat in der salpetersauren Bleiacetatlösung.

2. Einfluss der Verdünnung des Nitrates auf die Schärfe des elektrometrischen Endpunktes.

Der grosse und scharfe Potentialabfall von 550 mV am Endpunkt der Titration von 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. KNO<sub>3</sub>-Lösung mit 10 cm<sup>3</sup> 0,1-n. FeSO<sub>4</sub> liess vermuten, dass noch kleinste Mengen von Salpetersäure auf diese Art bestimmt werden könnten. Es wurden deshalb je 5 cm<sup>3</sup> einer Verdünnungsreihe von wässrigen KNO<sub>3</sub>-Lösungen, die 0,05, 0,005, 0,0005- und 0,0001-m. an KNO<sub>3</sub> waren, unter Eiskühlung mit 75 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure versetzt und mit einer ca. 0,1-n. FeSO<sub>4</sub>-Lösung, resp. den entsprechenden Verdünnungen dieser Lösung titriert. In der folgenden Tabelle sind Konzentrationen und Volumina der angewandten Lösungen, die Titrationsergebnisse, die Grösse des Potentialabfalles am Umschlagspunkt, die Steilheit der Wendetangente im Kurvenbild, tg α, sowie in der letzten Kolonne die auf 0,1-n. FeSO<sub>4</sub> bezogene Steilheit der Wendetangente,

$$\text{tg } \alpha' = \frac{\Delta \text{ mV}}{\Delta 0,1\text{-n. FeSO}_4}, \quad \alpha' = \frac{1}{c} \cdot \alpha \quad (\text{Einheit für } c = 0,1\text{-n.})$$

angeführt. Die bemerkenswerte Konstanz von tg α' zeigt, dass die Titration bis zu den extremsten Verdünnungen streng stöchiometrisch verläuft. In Fig. 2 sind die entsprechenden Titrationskurven graphisch dargestellt.

| Konzentration der vorgelegten 5 cm <sup>3</sup> KNO <sub>3</sub> -Lösung | Volumen und Konzentration der angewandten FeSO <sub>4</sub> -Lösung | Sollwert in cm <sup>3</sup> derselben | Potentialabfall am Umschlagspunkt | Steilheit der Wendetangente |       |
|--|---|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-------|
|  |   |                                       |                                   | tg α                        | tg α' |
| 0,05-m.  | 4,90 cm <sup>3</sup> 0,1-n.   | 4,90                                  | 480 mV                            | 6000                        | 6000  |
| 0,005-m.   | 4,90 cm <sup>3</sup> 0,01-n.  | 4,90                                  | 220 mV                            | 600                         | 6000  |
| 0,0005-m.  | 4,90 cm <sup>3</sup> 0,001-n.                                       | 4,90                                  | 40 mV                             | 60                          | 6000  |
| 0,0001-m.  | 4,90 cm <sup>3</sup> 0,0002-n.                                      | 4,90                                  | 8 mV                              | 12                          | 6000  |

<sup>1)</sup> W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden, S. 149.

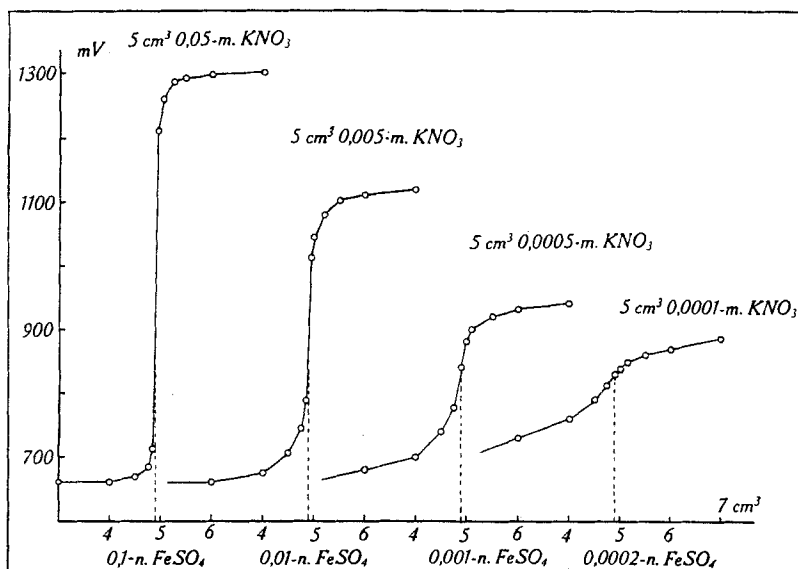


Fig. 2.

Titrationkurven zur Verdünnungsreihe.

Wie man sieht, lässt sich eine 0,0001-m.  $\text{KNO}_3$ -Lösung mit einer 0,0002-n.  $\text{FeSO}_4$ -Lösung eben noch titrieren. Daraus berechnet sich die Grenze der Bestimmbarkeit der Salpetersäure zu  $6,25 \times 10^{-3}$  Millimolen im Liter, d. h. zu etwa 0,4  $\gamma$  im  $\text{cm}^3$  konz. Schwefelsäure. Die Farbreaktion des Endpunktes aber ist schon in 0,005-m. Nitratlösung nicht mehr wahrnehmbar.

*Der Einfluss der Verdünnung der Schwefelsäure auf die Genauigkeit der Nitratbestimmung.*

Bei der Bestimmung der Salpetersäure nach *Pelouze-Fresenius* wird diese durch Ferrosulfat in der Siedehitze langsam, aber quantitativ zu Stickoxyd reduziert. Diese Umsetzung verläuft nun bei gewöhnlicher Temperatur nicht vollständig nach Gleichung (3), sondern es bildet sich nach *Naumann, Moeser und Lindenbaum*<sup>1)</sup> ein Gleichgewicht von Nitrit, Stickoxyd, Ferri- und Ferrosalz, dadurch bedingt, dass bei der Reduktion der Salpetersäure entstehendes Stickoxyd vorhandenes Ferrisalz unter Bildung von salpetriger Säure z. T. zu Ferrosalz reduzieren kann, wie *B. C. Banerji und N. R. Dhar*<sup>2)</sup> gezeigt haben. Da wir bei der elektrometrischen Bestimmung von Salpetersäure mit Ferrosulfat in der Kälte keine merkliche Umsetzung feststellen konnten und bei der Titration derselben Lösung in der Wärme aus dem stetigen Verlauf der Potential-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 75, 151 (1907).

<sup>2)</sup> Z. anorg. Ch. 122, 79 (1922).

kurve bis kurz vor dem NO-Punkt kein Anzeichen für das Vorhandensein von salpetriger Säure als Zwischenstufe der Reduktion gefunden werden konnte, war es wichtig, den Einfluss der Verdünnung der Schwefelsäure auf den Verlauf der elektrometrischen Titration zu prüfen.

Eine Orientierung über die Grösse des zu erwartenden Potentialabfalles bei der Titration der Salpetersäure mit Ferrosulfat bei abnehmender Schwefelsäurekonzentration boten E.M.K.-Messungen an den folgenden Nitrat- und Nitritketten.

Nitratketten:

| Pt / FeSO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / KNO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Pt |     | E.M.K. |         |
|---|-----|--------|---------|
| 0,01-m.   | 96% | 96%    | 720 mV  |
| 0,01-m.   | 80% | 80%    | 680 mV  |
| 0,01-m.   | 60% | 60%    | 670 mV* |

Die 0,1-m. Ferrosulfatlösungen der zweiten und dritten Kette waren leicht an Ferrosulfat übersättigt. Alle Salzlösungen wurden mit Kohlendioxyd entlüftet. Bei der Kette in 60-proz. Schwefelsäure hatte sich der angegebene, mit \* gezeichnete Endwert des Potentials erst nach 5 Stunden eingestellt.

Bei den Nitritketten wurden, um die vorhandenen Spuren Nitrat im Nitrit vollständig zu reduzieren, auf 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Nitritlösung je 1 cm<sup>3</sup> 0,1-n. Ferrosulfatlösung hinzugegeben.

Nitritketten:

| Pt / FeSO <sub>4</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / KNO <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / Pt |     | E.M.K. |         |
|---|-----|--------|---------|
| 0,01-m.   | 96% | 96%    | 100 mV  |
| 0,01-m.   | 80% | 80%    | 140 mV  |
| 0,01-m.   | 60% | 60%    | 225 mV* |

Sowohl die Nitrit-, wie auch die Ferrosulfatlösungen standen während der ganzen Messdauer unter Kohlendioxyd-Atmosphäre. Der mit \* gezeichnete Endwert des Nitritpotentials war nach 15 Minuten erreicht, während die beiden anderen gemessenen Werte sich sozusagen momentan einstellten.

Der Vergleich der Potentiale lässt erkennen, dass die Reduktion der Salpetersäure in 96-proz. Schwefelsäure einen um ca. 175 mV grösseren Potentialsprung ergibt als eine Titration in 60-proz. Schwefelsäure. Da zudem die Potentialeinstellung an der blanken Platinelektrode in 96-proz. Schwefelsäure momentan erfolgt, in 60-proz. aber nur sehr langsam, ist für diese Titrationmethode die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel gegeben.

Zu Beginn einer Titration ist das Potential der Kette

| Pt / KNO <sub>3</sub> in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / PbO <sub>2</sub> / Pt |     |
|--|-----|
| 0,01-m.  | 96% |

noch unbestimmt, wird aber mit dem ersten Tropfen zugesetztem Ferrosulfat definiert und beträgt dann etwa 660 mV.

Die für die Potentialmessungen hergestellten Nitratlösungen in 96-, 80- und 60-proz. Schwefelsäure wurden zu verschiedenen Malen elektrometrisch titriert und dabei auch der Rosa-Endpunkt notiert, der immer beträchtlich nach dem theoretischen Umschlag auftrat, wie die folgenden Beispiele zeigen. Die verwendeten Lösungen wurden vor der Titration mit Kohlendioxyd entlüftet.

*Titration von 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. KNO<sub>3</sub> in 96-proz. Schwefelsäure, entsprechend 50,56 mg KNO<sub>3</sub>.*

| Verbrauch an cm <sup>3</sup><br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub> |        | Gefunden<br>mg KNO <sub>3</sub> |        | Sollwert<br>mg KNO <sub>3</sub> | Fehler<br>in % |        |
|--|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|----------------|--------|
| el.-m.   | kolor. | el.-m.                          | kolor. |                                 | el.-m.         | kolor. |
| 10,03  | 10,33  | 50,56                           | 52,09  | 50,56                           | 0,00           | + 3,03 |
| 10,03  | 10,33  | 50,56                           | 52,09  | 50,56                           | 0,00           | + 3,03 |

*Titration von 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. KNO<sub>3</sub> in 80-proz. Schwefelsäure, entsprechend 50,56 mg KNO<sub>3</sub>.*

| Verbrauch cm <sup>3</sup><br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub> |        | Gefunden<br>mg KNO <sub>3</sub> |        | Sollwert<br>mg KNO <sub>3</sub> | Fehler<br>in % |        |
|---|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|----------------|--------|
| el.-m.  | kolor. | el.-m.                          | kolor. |                                 | el.-m.         | kolor. |
| 9,88  | 10,13  | 49,79                           | 51,07  | 50,56                           | - 1,54         | + 1,01 |
| 9,27  | 9,53   | 46,73                           | 48,01  | 50,56                           | - 7,58         | - 5,06 |
| 9,27  | 9,53   | 46,73                           | 48,01  | 50,56                           | - 7,58         | - 5,06 |

Die erste Titration dieser Lösung wurde kurz nach Herstellung derselben vorgenommen, die beiden anderen 14 Tage später nacheinander. Da diese Lösung deutlich nach freier Salpetersäure riecht, die entsprechende Lösung in 96-proz. Säure aber nicht, muss die beobachtete Abnahme des Nitrattiters auf Verflüchtigung der Salpetersäure zurückgeführt werden. Der nach der vollständigen Reduktion des Nitrates auftretende Rosa-Endpunkt kompensiert teilweise den Verdampfungsverlust der Salpetersäure.

*Titration von 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. KNO<sub>3</sub> in 60-proz. Schwefelsäure, entsprechend 50,56 mg KNO<sub>3</sub>.*

| Verbrauch cm <sup>3</sup><br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub> |        | Gefunden<br>mg KNO <sub>3</sub> |        | Sollwert<br>mg KNO <sub>3</sub> | Fehler<br>in % |         |
|---|--------|---------------------------------|--------|---------------------------------|----------------|---------|
| el.-m.  | kolor. | el.-m.                          | kolor. |                                 | el.-m.         | kolor.  |
| 9,88  | 10,64  | 49,79                           | 53,62  | 50,56                           | - 1,54         | + 6,06  |
| 9,88  | 11,14  | 49,79                           | 56,18  | 50,56                           | - 1,54         | + 11,11 |
| unscharf  | 11,65  | —                               | 58,73  | 50,56                           | —              | + 16,16 |



Bei der Lösung in 60-proz. Schwefelsäure hatte sich im Verlauf von 14 Tagen weniger Salpetersäure verflüchtigt als bei der gleichstarken Lösung in 80-proz. Schwefelsäure. Dagegen zeigte sich hier ein bedeutend stärkeres Abweichen des kolorimetrischen Endpunktes vom theoretischen Umschlagpunkt. Beim letzten Versuch dieser Reihe waren im Titrationsbecher ca. 2 cm<sup>3</sup> Wasser zugegen, die eine weitere Verdünnung der Schwefelsäure zur Folge hatten. Der elektrometrische Umschlagpunkt konnte nicht mehr scharf erfasst werden, da bei dieser Schwefelsäurekonzentration, wie wir schon bei den E.M.K.-Messungen beobachtet haben, die Potential-einstellung an der blanken Platin-Elektrode äusserst langsam stattfindet. Die Reduktion der Salpetersäure macht unter diesen Versuchsbedingungen aber nicht bei der Nitritstufe halt. Sie geht noch etwas weiter. Es werden etwa 5—10 % mehr Ferrosulfat verbraucht, als für die Reduktion nach Gleichung (1) notwendig sind. Eine quantitative Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd aber konnte in der Kälte auch nach mehreren Stunden nicht festgestellt werden.

#### Über die Verflüchtigung von Salpetersäure aus schwefelsaurer Lösung.

Die starke Abnahme des Nitrattiters einer 0,01-m. Nitratlösung in 80-proz. Schwefelsäure beim Stehen in der halbvollen Flasche, sowie die noch messbare Abnahme des Titers einer gleichstarken Lösung in 60-proz. Schwefelsäure veranlasste uns zu untersuchen, ob diese Verflüchtigung in Form von Nitrosulfonsäure, Salpetersäure oder nitrosen Gasen stattfindet.

Durch zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen, wovon die erste 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Nitratlösung in 80-proz. Schwefelsäure enthielt, die zweite 50 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Natronlauge, wurde ein Strom von gereinigtem Stickstoff geleitet. Nach 4 Stunden wurde der Inhalt der zweiten Waschflasche auf ihren Gehalt an Nitrat, Nitrit und Sulfat geprüft. Nitrit und Sulfat fehlten vollständig. Salpetersäure konnte nachgewiesen werden. Die Verflüchtigung muss demnach in Form von Salpetersäure oder deren Anhydrid stattgefunden haben.

Bei der elektrometrischen Bestimmung der Nitrosulfonsäure mit Ferrosulfat muss die Nitratlösung bei genauesten Analysen sorgfältig entlüftet werden. Um die bei dieser Entlüftung mögliche Verflüchtigung von Salpetersäure zu demonstrieren, wurde durch je 50 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Nitratlösung in 96-, 80- und 60-proz. Schwefelsäure während 2—3 Stunden ein kräftiger Luftstrom hindurchgesogen. Hierauf wurden je 20 cm<sup>3</sup> der durchlüfteten Lösung mit 0,1-n. Ferrosulfat titriert. Wie die Resultate in der nachfolgenden Tabelle zeigen, lässt sich die Salpetersäure aus konzentrierter Schwefelsäure nur sehr schwer, aus 80-proz. Schwefelsäure leicht und aus 60-proz. wieder etwas schwerer verflüchtigen.

| Konz.<br>der<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Durch-<br>lüftung<br>in h | Verbrauch<br>cm <sup>3</sup> 0,1-n.<br>FeSO <sub>4</sub> | entspr.<br>NO <sub>3</sub> '<br>mg | Soll-<br>wert<br>mg NO <sub>3</sub> ' | Verflüchtigung<br>in % |       |
|--|---------------------------|--|------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------|
|  |                           |  |                                    |                                       | gesamt                 | pro h |
| 96%  | 2                         | 3,90   | 12,09                              | 12,40                                 | 2,5                    | 1,25  |
| 80%  | 2                         | 2,10   | 6,51                               | 12,40                                 | 47,5                   | 23,8  |
| 80%  | 2                         | 2,60   | 8,06                               | 12,40                                 | 35,0                   | 17,5  |
| 60%  | 3½                        | 1,80   | 5,58                               | 12,40                                 | 55,0                   | 15,7  |
| 60%  | 3½                        | 1,25   | 3,88                               | 12,40                                 | 68,9                   | 19,4  |

In einem weiteren Versuch wurden 20 cm<sup>3</sup> 0,01-m. Nitratlösung in 80-proz. Schwefelsäure in einer Waschflasche durchgast und die entstandenen Salpetersäuredämpfe in eine zweite Waschflasche mit 20 cm<sup>3</sup> 0,02-n. Natronlauge geleitet. Der bei diesem Versuche verwendete gereinigte Stickstoff wurde im Kreisprozess mit Hilfe einer Zirkulationspumpe über glühende Kupferspäne und dann durch die beiden Waschflaschen geleitet, sodass alle nitrosen Gase, die in der alkalischen Lösung nicht zurückgehalten worden wären, vor dem Wiedereintritt in die Schwefelsäure zu Stickstoff reduziert worden wären. Nach 4-stündiger Durchgasung wurde der Nitratgehalt der beiden Waschflaschen durch Titration bestimmt. Die alkalische Lösung wurde zu dem Zweck auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 20 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst und wie üblich titriert.

| Lösung             | Verbrauch<br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub><br>cm <sup>3</sup> | Entspricht<br>NO <sub>3</sub> '<br>mg | Sollwert<br>NO <sub>3</sub> '<br>mg | Fehler<br>in<br>% |
|--------------------|--|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| Rückstand . . . .  | 2,45   | 7,60                                  | 12,40                               | — 38,8            |
| + Destillat. . . . | 1,55   | 4,80                                  | 0,00                                | + 38,8            |
| Gesamtlösung. . .  | 4,00   | 12,40                                 | 12,40                               | 0,00              |

Dieses Resultat zeigt, dass die gesamte verflüchtigte Salpetersäure in der alkalischen Waschflasche zurückgehalten wurde, dass also aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verflüchtigung als wasserfreie Salpetersäure stattgefunden hatte.

Obige Befunde stimmen mit den Tensionsmessungen von A. Sanfourche und L. Rondier<sup>1)</sup> aufs beste überein. Diese Autoren haben gefunden, dass der Dampfdruck der Salpetersäure in Mischungen mit Schwefelsäure bei einer Konzentration der letzteren von 78% ein Maximum aufweist.

Der Umstand, dass ein Tensionsmaximum der Salpetersäure in 78—81-proz. Schwefelsäure auftritt, erklärt sich aus der Leitfähigkeitskurve der letzteren: Oberhalb von 80% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wo zur

<sup>1)</sup> C. r. 187, 291 (1928).

Hauptsache Monohydrat vorliegt ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ ) ist die Bildung von Nitrosulfonsäure vorherrschend. Unterhalb vom Anderthalbhydrat der Schwefelsäure gegen das Dihydrat hin zeigt sich bereits ein rascher Anstieg der Leitfähigkeit der Säure infolge der Ionisation ihrer Hydroxoniumverbindung. In diesem Konzentrationsgebiet wird auch schon die Salpetersäure merklich ionisiert, wodurch ihre Flüchtigkeit rasch abnimmt. In dem Zwischengebiet von 78—81%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist gelöste Salpetersäure vorwiegend als  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{N}_2\text{O}_5$  vorhanden, woraus sich das hier vorkommende Maximum der Flüchtigkeit erklärt.

5. Die Bestimmung von mitgefälltem Nitrat in Bariumsulfatniederschlägen.

Wegen der grossen Empfindlichkeit der elektrometrischen Nitrattitration eignet sich diese Methode zur Bestimmung des Nitrats in analytischen Bariumsulfatniederschlägen. Im folgenden soll an einigen Beispielen die Reproduzierbarkeit dieser Bestimmungen gezeigt werden.

In je  $1\frac{1}{2}$  Liter siedende Kaliumnitratlösung, die 6,4, resp. 12,8 und 25,6 g  $\text{KNO}_3$  gelöst enthielten, wurden im Verlaufe von 20—25 Minuten je  $100 \text{ cm}^3$  0,25-n. Bariumhydroxydlösung und Schwefelsäure gleichzeitig hineintropfen gelassen. Die entstandenen Bariumsulfatniederschläge wurden durch Dekantation mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, auf einem Glasfilter gesammelt und bei  $110^\circ$  getrocknet. Abgewogene Proben dieser Niederschläge wurden in  $50 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure gelöst und mit Ferrosulfat titriert. Es wurden hierbei gut übereinstimmende Resultate erhalten, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

| Präp. Nr. | g $\text{KNO}_3$ gelöst | Eingewogen g $\text{BaSO}_4$ | gefundene Menge Nitrat |            |
|-----------|-------------------------|------------------------------|------------------------|------------|
|           |                         |                              | mg                     | Gewichts-% |
| 1.        | 6,4                     | 0,5099                       | 2,16                   | 0,45       |
|           |                         | 0,7567                       | 3,25                   | 0,43       |
| 2.        | 12,8                    | 0,4010                       | 2,41                   | 0,60       |
|           |                         | 0,4345                       | 2,51                   | 0,58       |
| 3.        | 25,6                    | 0,2008                       | 1,95                   | 0,97       |
|           |                         | 0,4075                       | 3,89                   | 0,96       |

6. Die Bestimmung von Nitratspuren in Nitriten.

Die handelsüblichen Nitritpräparate enthalten immer Spuren von Nitrat, die sich elektrometrisch mit Ferrosulfat gut bestimmen lassen. Besondere Vorsicht erheischt nur das Lösen der Probe in konz. Schwefelsäure. Hierbei muss vermieden werden, dass die nitrosen Gase aus dem Nitrit mit dem Luftsauerstoff bei der Auf-

lösung in Schwefelsäure kleine Mengen Nitrosulfonsäure bilden. Es wurde daher die abgewogene Nitritmenge in das trockene Titrationsgefäss gebracht, die Luft darin durch Kohlendioxyd verdrängt, und in einem Guss mit 50 cm<sup>3</sup> entlüfteter eiskalter Schwefelsäure übergossen. Bis zum vollständigen Lösen der Salzproben wurde der Titrationsbecher in 50° warmes Wasser gebracht und die Lösung durch einen kräftigen Kohlendioxydstrom durchgemischt. Selbst bei dieser erhöhten Temperatur ist ein Verlust von Nitrosulfonsäure nicht zu befürchten.

*Titration der Nitratspuren in „chemisch reinem“ und „technischem“ Natriumnitrit.*

| Präparat-<br>bezeich-<br>nung | Eingewogen<br>NaNO <sub>2</sub><br>g | Verbrauch<br>0,01-n. FeSO <sub>4</sub><br>cm <sup>3</sup> | Gefunden                |                         | Nitratgehalt              |                        |
|-------------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|
|                               |                                      |   | NO <sub>3</sub> '<br>mg | NaNO <sub>3</sub><br>mg | NO <sub>3</sub> '<br>mg % | NaNO <sub>3</sub><br>% |
| chem. rein                    | 0,4000                               | 8,00  | 2,48                    | 3,40                    | 0,62                      | 0,85                   |
| technisch                     | 0,4000                               | 6,73  | 2,09                    | 2,86                    | 0,52                      | 0,71                   |

Wiederholungen der Titrationsen ergaben genau dieselben Resultate, sodass sich diese Methode zur Bestimmung von Spuren Nitrat auch neben grossen Mengen Nitrit gut eignet.

*7. Die Bestimmung von Nitroverbindungen durch Titration mit Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure.*

Es interessierte uns nun weiter die Frage, wie sich die organischen Nitroverbindungen bei der Titration mit Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure verhalten. Dabei zeigte es sich, dass aromatische Nitrokörper, die in konz. Schwefelsäure gelöst sind, von verdünnter, stark schwefelsaurer Ferrosalzlösung in der Kälte kaum angegriffen werden, während Salpetersäure-ester sich, analog der Nitrosulfonsäure, glatt titrieren lassen. Der resultierende Salpetrigsäure-ester wirkt nicht mehr auf das Ferrosulfat ein. Im Gegensatz zur *Lunge*'schen Nitrometermethode lassen sich also Salpetersäure-ester neben Salpetrigsäure-estern genau bestimmen.

Der charakteristische Unterschied der Atomgruppierung bei der aromatischen Nitrogruppe von der Atomgruppierung im Salpetersäure-ester besteht offenbar darin, dass in letzterem der Stickstoff ausschliesslich gegen Sauerstoffatome abgesättigt ist. Mit dem organischen Rest ist die Verbindung durch eine Sauerstoff-Brücke hergestellt. Bei dieser Gruppierung ist mit einer starken Abstossung der Sauerstoffatome zu rechnen. Dies ist wohl als Ursache für die grössere Reaktionsfähigkeit des —O—NO<sub>2</sub>-Restes der Estergruppe gegenüber der Nitrogruppe (—NO<sub>2</sub>) anzusehen.

Während Nitroglycerin analog der Salpetersäure bei der Titration einen sehr scharfen Endpunkt zeigt, also rasch mit Ferrosulfat reagiert, stellen sich die Potentiale bei der Titration von Nitrocellulose, die offenbar nur kolloidal in der konz. Schwefelsäure gelöst wird, langsam ein. Es wird aber schliesslich doch ein sehr grosser Potentialsprung erhalten. Wie weit hierbei eine Umesterung gegen Schwefelsäure eine Rolle spielt, ist von uns noch nicht genauer untersucht worden.

a) Aromatische Nitroverbindungen: Die Versuche, Nitrobenzol, o-Nitrophenol, Dinitrophenol, Dinitrochlorbenzol und Pikrinsäure in konz. Schwefelsäure in der Kälte und auch bei höherer Temperatur mit Ferrosulfat zu titrieren, verliefen vollständig negativ. Das Potential der Lösung sank bei der Zugabe der ersten Tropfen von Ferrosulfat sofort beträchtlich und stellte sich auf einen konstanten Wert ein. Eine Oxydation von Ferrosulfat fand nicht statt.

b) Salpetersäure-ester: 1. Nitroglycerin: Zu den Untersuchungen wurden 2 im Laboratorium hergestellte Nitroglycerinpräparate verwendet, eine Mischung von Mono- und Dinitroglycerin von 13,3% und Trinitroglycerin von 18,5% N-Gehalt.

Das Gemisch von Mono- und Dinitroglycerin wurde erhalten durch Eintropfen von 25 g Glycerin in eine eiskalte Mischsäure aus 75 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (d = 1,84) + 25 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d = 1,40) + 9 cm<sup>3</sup> Wasser. Das von der Säure getrennte Nitroglycerin wurde mehrmals mit Sodalösung und dann mit Wasser durchgeschüttelt und im Exsikkator bei Zimmertemperatur über Phosphorpentoxyd getrocknet. Für die Titrationsen wurden kleine Mengen des Nitroglycerins sofort nach der Herstellung abgewogen, um eine Trennung durch Auskrystallisieren von Dinitroglycerin zu vermeiden.

0,2807 g dieses Gemisches ergaben im Lunge'schen Nitrometer 44,4 cm<sup>3</sup> NO (0°, 760 mm Hg), entsprechend 13,3% N<sub>2</sub>.

Trinitroglycerin wurde erhalten durch Eintropfen einer Lösung von 7 g Glycerin in 12 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (d = 1,84) in eine eiskalte Mischung von 13 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (d = 1,52) + 12 cm<sup>3</sup> Schwefelsäure (d = 1,84). Aus drei Nitrometerbestimmungen mit 0,15–0,17 g dieses nach obiger Art gereinigten Präparates berechnet sich der Stickstoffgehalt zu 18,5% (18,4, 18,5 und 18,5).

Proben der Substanz wurden in 50 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst und elektrometrisch mit 0,1-n. Ferrosulfat in 30-proz. Schwefelsäure titriert. Hierbei wurden scharfe Endpunkte in den Potentialkurven beobachtet. Bei einem Überschuss an Ferrosulfat tritt ebenfalls eine Rotfärbung der Lösung ein. Zusätze von aromatischen Nitrokörpern beeinträchtigen die Resultate der Titrationsen nicht. Die Übereinstimmung zwischen den Titrationsen und den Nitrometerbestimmungen sind zufriedenstellend, wie die folgenden Versuchsergebnisse zeigen.

*Titration eines Gemisches von Mono- und Dinitroglycerin von 13,3% N-Gehalt mit 0,1-n. Ferrosulfat in konz. Schwefelsäure.*

| Eingewogen<br>mg | Verbrauch<br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub><br>cm <sup>3</sup> | Gefunden |       |                   |       |
|------------------|--|----------|-------|-------------------|-------|
|                  |  | N        |       | NO <sub>3</sub> ' |       |
|                  |  | mg       | %     | mg                | %     |
| 77,0             | 14,65  | 10,26    | 13,33 | 45,42             | 58,99 |
| 70,6             | 13,45  | 9,42     | 13,34 | 41,70             | 59,07 |
| 36,9*            | 7,05   | 4,94     | 13,38 | 21,86             | 59,23 |

Bemerkungen: Die mit \* bezeichnete Probe wurde in Gegenwart von 1 cm<sup>3</sup> Nitrobenzol ausgeführt. Die Rotfärbung, die sonst nach Überschreiten des Titrationsendpunktes beobachtet werden konnte, war hier durch die starke Eigenfärbung des Nitrobenzols überdeckt.

*Titration von Proben einer Lösung von 0,5801 g Trinitroglycerin (18,5% N-Gehalt) in 500 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat.*

| 75 cm <sup>3</sup><br>entsprechen<br>mg | Verbrauch<br>0,1-n. FeSO <sub>4</sub><br>cm <sup>3</sup> | Gefunden |       |                   |       |
|---|--|----------|-------|-------------------|-------|
|   |  | N        |       | NO <sub>3</sub> ' |       |
|   |  | mg       | %     | mg                | %     |
| 87,0                                    | 23,00  | 16,10    | 18,50 | 71,25             | 81,90 |
| 87,0                                    | 23,00  | 16,10    | 18,50 | 71,25             | 81,90 |
| 87,0*                                   | 23,00  | 16,10    | 18,50 | 71,25             | 81,90 |

Bemerkungen: Die mit \* bezeichnete Titration wurde in Gegenwart von 1 g Pikrinsäure ausgeführt. Proben dieser Lösung wurden je 10 Stunden im Thermostaten auf 30 und 45° C erwärmt, und darauf titriert. Es trat keine Änderung im Nitrattiter ein, zum Unterschied von den nachfolgenden Versuchen mit Nitrocellulose.

2. Nitrocellulose: Das alkoholfleuchte Handelsprodukt<sup>1)</sup> mit einem Stickstoffgehalt von 10,66% (bestimmt mit dem *Lunge*'schen Nitrometer), wurde vorerst im Vakuum von 12 mm 2 Tage bei 40—55° C getrocknet, worauf Proben davon in konz. Schwefelsäure gelöst wurden. Da sich dieselben nur langsam lösen, wurde der Masskolben von 250 cm<sup>3</sup> Inhalt mit der abgewogenen Substanz und 200 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure zur Beschleunigung des Lösevorganges in 80° warmes Wasser getaucht. Nach vollständiger Lösung wurde erkalten gelassen und mit Schwefelsäure zur Marke aufgefüllt. Proben dieser Lösung wurden darauf mit 0,1-n. Ferrosulfat in 30-proz. Schwefelsäure unter Verwendung einer Mikrobürette titriert. Der nitrometrisch ermittelte Stickstoffgehalt wurde bei der ersten Titration bei weitem nicht erreicht. In einer zweiten Probe, die 3 Stunden später titriert wurde, war der Nitratstickstoffgehalt noch weiter gesunken, wie die folgende Tabelle zeigt.

<sup>1)</sup> Die zu diesen Untersuchungen verwendete Nitrocellulose wurde uns mit Angabe ihres Stickstoffgehaltes in freundlicher Weise von der *Worbla A.G.* in Worblaufen, Bern, zur Verfügung gestellt.

*Titration von Proben einer Lösung von 0,4977 g Nitrocellulose (10,66 % N-Gehalt) in 250 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat.*

| Zeit nach Herstellung der Lösung | 25 cm <sup>3</sup> enthalten mg Nitrocellulose | Verbrauch 0,1-n. FeSO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup> | Entspricht NO <sub>3</sub> ' mg | Sollwert NO <sub>3</sub> ' mg | Zersetzung in % |
|----------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1 Stunde                         | 49,77  | 5,15   | 15,97                           | 23,48                         | 32,0            |
| 4 Stunden                        | 49,77  | 4,10   | 12,71                           | 23,48                         | 45,9            |

Bemerkung: Die Einstellung des Potentials beim Umschlagspunkt ist bei diesen Titrationen eine sehr langsame im Gegensatz zum Verlauf bei den Nitrat- und Nitroglycerintitrationen.

Bei einem zweiten Versuch mit 0,6341 g Nitrocellulose, die bei 50° C in 250 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gelöst wurden, ergaben die Titrationen wiederum viel zu tiefe Werte für den Nitro-estergehalt und eine zunehmende Verminderung desselben beim Stehen der Lösung. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

*Titration von Proben einer Lösung von 0,6341 g Nitrocellulose (10,66 % N-Gehalt) in 250 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat.*

| Zeit nach Herstellung der Lösung | 50 cm <sup>3</sup> enthalten mg Nitrocellulose | Verbrauch. 0,1-n. FeSO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup> | Entspricht NO <sub>3</sub> ' mg | Sollwert NO <sub>3</sub> ' mg | Zersetzung in % |
|----------------------------------|--|---|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 2 Stunden                        | 126,82   | 12,05   | 37,36                           | 59,84                         | 37,5            |
| 3 Stunden                        | 126,82   | 11,30   | 35,04                           | 59,84                         | 41,5            |
| 4 Stunden                        | 126,82   | 10,10   | 31,31                           | 59,84                         | 47,7            |
| 17 Stunden                       | 126,82   | 4,45  | 13,80                           | 59,84                         | 77,7            |

Die Zersetzung des Präparates ist auch an der Farbänderung der Lösung zu erkennen. Die ursprünglich farblose Lösung wird allmählich gelb. Nach 2 Tagen ist sie braunschwarz. Elektrometrisch ist dann kein Nitratstickstoff mehr nachweisbar, während die Nitrometermethode noch den ursprünglichen Stickstoffgehalt angibt.

Unsere Titrationen zeigen, dass der langsame Abbau der Nitrocellulose in konz. Schwefelsäure von einer Reduktion des Nitratstickstoffes zu Nitritstickstoff begleitet ist. Es wurde daher versucht, die Nitrocellulose in möglichst schonender Weise in konz. Schwefelsäure aufzulösen, um bei der nachfolgenden Titration den ursprünglich vorhandenen Nitratstickstoff erfassen zu können.

Bei Zimmertemperatur wurden im folgenden Versuche 1,1930 g Nitrocellulose während 2 Stunden mit 500 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure kräftig verrührt, bis klare Lösung eingetreten war. Proben

von je 50 cm<sup>3</sup> wurden elektrometrisch mit Ferrosulfat titriert, wobei die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten wurden.

*Titration von Proben einer Lösung von 1,1930 g Nitrocellulose (1,66% N-Gehalt) in 500 cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat.*

| Zeit nach Herstellung der Lösung | 50 cm <sup>3</sup> enthalten mg Nitrocellulose | Verbrauch 0,1-n. FeSO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup> | Entspricht NO <sub>3</sub> ' mg | Sollwert NO <sub>3</sub> ' mg | Zersetzung in % |
|----------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 2½ Stunden                       | 119,3  | 15,00  | 46,51                           | 56,30                         | 17,4            |
| 5 Stunden                        | 119,3  | 12,30  | 38,14                           | 56,30                         | 32,3            |

Es ist immer noch eine sehr bedeutende Reduktion des Nitratstickstoffes beim Auflösen der Nitrocellulose eingetreten, weshalb bei der nächsten Probe die Auflösung der Nitrocellulose durch Rühren in konz. Schwefelsäure von 0° C versucht wurde. Wie die folgenden Analysen zeigen, gelingt es so in der Tat, die Nitrocellulose ohne Reduktion in Lösung zu bringen und für einige Stunden die Zersetzung und Reduktion der Nitrocellulose in der konz. Schwefelsäure durch Kühlhaltung im Eisschrank zurückzudrängen. Nach 21 Stunden konnte aber auch in diesem Falle beginnende Zersetzung nachgewiesen werden, die nun offenbar katalytisch zunimmt.

*Titration von Proben einer Lösung von 0,5714 g Nitrocellulose (10,66% N-Gehalt) in 500 cm<sup>3</sup> eiskalter konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat.*

| Zeit nach Herstellung der Lösung | 75 cm <sup>3</sup> enthalten mg Nitrocellulose | Verbrauch 0,1-n. FeSO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup> | Entspricht NO <sub>3</sub> ' mg | Sollwert NO <sub>3</sub> ' mg | Zersetzung in % |
|----------------------------------|--|--|---------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 3 Stunden                        | 85,71  | 13,15  | 40,77                           | 41,01                         | 0,58            |
| 6 Stunden                        | 85,71  | 13,15  | 40,77                           | 41,01                         | 0,58            |
| 21 Stunden                       | 85,71  | 13,10  | 40,61                           | 41,01                         | 0,95            |
| 96 Stunden                       | 85,71  | 11,25  | 34,88                           | 41,01                         | 14,95           |

Dass, wie beim Nitroglycerin, die Gegenwart aromatischer Nitroverbindungen ohne Einfluss auf den elektrometrischen Endpunkt der Titration ist, zeigen die folgenden Versuche mit je 75 cm<sup>3</sup> obiger, 21—23 Stunden alter Stammlösung von 0,5714 g Nitrocellulose in 500 cm<sup>3</sup> eiskalter Schwefelsäure.

Im Gegensatz zu den echten Lösungen des Nitroglycerins in konz. Schwefelsäure stellen die Lösungen der Nitrocellulose nur eine kolloidale Zerteilung dar. Es kommt infolgedessen nur eine langsame Einstellung der Potentiale zustande, wobei aber doch die grossen Potentialsprünge von ca. 400 mV gemessen werden können,



wie beim Nitroglycerin. Es muss also am Schluss sehr langsam titriert werden und die stationäre Einstellung von grösseren Potentialverschiebungen abgewartet werden, um genaue Resultate zu erhalten.

*Titration von Proben einer Lösung von 0,5714 g Nitrocellulose (10,66% N-Gehalt) in 500 cm<sup>3</sup> eiskalter konz. Schwefelsäure mit 0,1-n. Ferrosulfat neben Zusätzen von aromatischen Nitroverbindungen.*

| Art und Menge der Zusätze     | 75 cm <sup>3</sup> enthalten<br>mg<br>Nitrocellulose | Verbrauch<br>0,1-n.<br>FeSO <sub>4</sub><br>cm <sup>3</sup> | entspricht<br>NO <sub>3</sub> '<br>mg | Sollwert<br>NO <sub>3</sub> '<br>mg | Zer-<br>setzung<br>%<br>in |
|-------------------------------|--|---|---------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| ohne Zusatz . .               | 85,71  | 13,10   | 40,61                                 | 40,61                               | 0,00                       |
| 1 cm <sup>3</sup> Nitrobenzol | 85,71  | 13,10   | 40,61                                 | 40,61                               | 0,00                       |
| 1 g Dinitrobenzol.            | 85,71  | 13,10   | 40,61                                 | 40,61                               | 0,00                       |
| 2 g Pikrinsäure .             | 85,71  | 13,05   | 40,46                                 | 40,61                               | 0,37                       |

*Zusammenfassung.*

1. Der Mechanismus der Nitrattitration mit Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure und die Mängel der am Endpunkt auftretenden Farbreaktion werden diskutiert.

2. Es wird gezeigt, dass der Reaktion ein grosser Energiesprung zur Verfügung steht, der elektrometrisch genau bestimmt werden kann.

3. Die Grenze der elektrometrischen Bestimmbarkeit der Salpetersäure in konz. Schwefelsäure mit verdünnter Ferrosulfatlösung in 30-proz. Schwefelsäure ist zu etwa  $6 \times 10^{-6}$  Mole im Liter oder zu 0,4  $\gamma$  im cm<sup>3</sup> konz. Schwefelsäure gefunden worden.

4. Für die Reduktion der Salpetersäure durch Ferrosulfat ist die Bildung des gemischten Anhydrides von Salpeter- und Schwefelsäure, der Nitrosulfonsäure, Voraussetzung, deren Existenzbereich diskutiert wird.

5. Analog der Salpetersäure lassen sich auch Nitroglycerin und Nitrocellulose mit Ferrosulfat titrieren, wobei aromatische Nitrokörper den elektrometrischen Endpunkt nicht beeinflussen; sie stören aber gewöhnlich den kolorimetrischen Endpunkt.

6. In konzentrierter Schwefelsäure gelöste Nitrocellulose zeigt eine rasche Abnahme ihres Nitratstickstoffgehaltes, während ihr Gehalt an nitrometrisch bestimmbarem Stickstoff unverändert bleibt.

Bei der Ausführung der Titrationsen haben die Herren *Egger, Ranke* und *Dazzi* mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische und analytische Chemie  
der E. T. H., Zürich.