

## Über einige Fehlerquellen bei der gasometrischen Nitrat- und Nitritbestimmung nach Schlösing bzw. Piccini.

Von

OTTO RUFF und EWALD GERSTEN.

Die gasometrische Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure in Nitraten und Nitriten nach SCHLÖSING<sup>1</sup> bzw. PICCINI<sup>2</sup> wird noch immer so häufig angewandt, daß einige Schwierigkeiten, denen wir bei ihrem Gebrauch begegneten und einige Versuche, ihre Ursachen zu erkennen und soweit möglich zu beseitigen, auch allgemeineres Interesse finden dürften.

Enthalten die zu analysierenden Nitrat- oder Nitritlösungen Arsenite oder Sulfide, so wechselt die Ausbeute an Stickoxyd mit den Versuchsbedingungen und ist stets zu klein.

Durch die im nachstehenden beschriebenen Versuche konnten wir feststellen, daß die Stickoxydverluste durch die besondere reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure und diejenige des Schwefelwasserstoffs auf die Salpeter- und salpetrige Säure in saurer Lösung bedingt waren. Wenn auch bereits bekannt war, daß durch Zinnchlorür und Salzsäure Salpetersäure bis zu Ammoniak reduziert werden kann und daß Stickoxyd mit Chromchlorür und Salzsäure eine überaus beständige Chromonitrosoverbindung bildet,<sup>3</sup> daß also die Gegenwart so stark reduzierender Stoffe die Stickoxydentwicklung zweifellos beeinträchtigen mußte,

---

<sup>1</sup> SCHLÖSING, *Journ. prakt. Chem.* 62, 142.

<sup>2</sup> PICCINI, *Ber.* 1881, 1168 und PELLET, *Chem. Centrbl.* 1900 II, 1009.

<sup>3</sup> Kocht man Nitratlösungen in Gegenwart von Chromchlorür mit Ferri-chlorid und Salzsäure, so bleibt der größere Teil des Stickoxyds in der Lösung, wohl in Form einer Chromonitrosoverbindung gebunden; Ammoniak liefs sich in solcher Lösung nicht nachweisen.

so war eine solche Wirkung von der verhältnismäßig schwachen arsenigen Säure und dem Schwefelwasserstoff a priori doch kaum zu erwarten, um so weniger als die gasometrische Methode sich gerade dann bei der Bestimmung von Nitraten und Nitriten bewährt hatte, wenn diese, wie z. B. in Düngestoffen, mit organischer Substanz vermischt waren.

### Einfluss der arsenigen Säure.

Bei der Bestimmung von Nitraten, welche die Verwendung einer stark sauren Eisenchlorürlösung nötig macht, veranlaßt die Gegenwart von Arsenit in der zu analysierenden Lösung um so größere Verluste an Stickoxyd, je größer die Menge der in der Lösung enthaltenen arsenigen Säure und die Salzsäurekonzentration der zu erheizenden Lösungen ist (Versuchsreihe I).

Die Bestimmungen wurden in dem von TIEMANN und SCHULZE<sup>1</sup> modifizierten und von L. L. DE KONINCK<sup>2</sup> verbesserten Apparat ausgeführt, in dessen Gasableitungsrohr wir ein T-Stück einfügten, um das Luftleerkochen der Apparatur rascher und bequemer erreichen zu können. Die zu analysierende Kaliumnitratlösung, immer 50 ccm, wurde (eventl. nach Zusatz von Arsenitlösung) erst ausgekocht, bis auf 25 ccm, dann wurden 20 ccm gesättigte Ferrochloridlösung zugleich mit soviel Wasser und Salzsäure (alles zuvor ausgekocht) in den Apparat eingelassen, daβ nach Neutralisation des Alkalis der Arsenitlösung die in der Tabelle angegebene Konzentration an freier Salzsäure noch übrig blieb und daβ das Gesamtvolum der Lösung dann 70 ccm betrug. Das entwickelte Gas (I, 1) wurde in einem Azotometer über Natronlauge aufgefangen. Es enthielt, wie sich durch Absorption des Gases in alkalischer Natriumsulfitlösung feststellen lieβ,<sup>3</sup> neben Stickoxyd (I, 2) auch noch Stickstoff (I, 3), und zwar in größerem Betrag als dies bei arsenitfreien Lösungen für gewöhnlich der Fall zu sein pflegte (vgl. I, a mit I, b bis e). Das Stickstoffvolum betrug durchschnittlich 0.36 ccm, während LIECHTI und RITTER einen unabsorbierbaren Rest von durchschnittlich unter 0.1 ccm beobachtet hatten. Bei Berücksichtigung des Mehrbetrages an Stickstoff, über 0.36 ccm hinaus, der auf Stickoxyd umgerechnet<sup>4</sup>

<sup>1</sup> TIEMANN und SCHULZE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 9 (1870), 401. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* 6 (1875), 1041.

<sup>2</sup> L. L. DE KONINCK, *Zeitschr. analyt. Chem.* 33, 1894.

<sup>3</sup> Divers., *Chem. Soc. Proc.* 198 (1898/99), 22.

<sup>4</sup> 1 Vol. N<sub>2</sub> entsprechend 2 Vol. NO<sub>2</sub>.

(I, 4) und dem Stickoxydvolum zugezählt wurde, wurden die Stickoxydverluste (I, 5) zwar etwas verringert, aber doch nicht gänzlich beseitigt. Die Verluste waren dadurch bedingt, daß nach Zugabe der Salzsäure unter der Wirkung der arsenigen Säure die Salpetersäure teilweise zu salpetriger Säure reduziert wurde, worauf dann diese letztere zum Teil zu NO und Salpetersäure weiter zerfiel, zum Teil aber auch mit den Wasserdämpfen als solche fortgeführt und damit der direkten Bestimmung als Stickoxyd entzogen wurde. Die verlorene salpetrige Säure konnten wir in der Natronlauge des zum Auffangen des Stickoxyds bestimmten Azotometers quantitativ wiederfinden, als sie ein gedampft und mit Ferrochlorid und Salzsäure erneut destilliert wurde; aber merkwürdigerweise erhielt man sie auch aus dem Azotometerinhalt wieder zum Teil als Stickstoff (I, d). Die Verluste an Stickoxyd wurden um so größer, je größer die Arsenigsäure- und je kleiner die Salzsäurekonzentration in der zu destillierenden Flüssigkeit war (vgl. Versuch I, a, b mit c und c mit d).

Versuchsreihe I (0.1012 g  $\text{KNO}_3$ ).

Angewandte Lösung	Entwick. Gas ccm 0°/760 mm	NO in ccm	unabsorbiert	N <sub>2</sub> auf NO berechnet	Verlust in %	Azotometerin- halt = Gas ccm	Hier von N <sub>2</sub> (unabs.)	auf NO berechnet	Azotometer- inhalt gibt NO	Gesamtaus- beute an NO	NO in %
a) 20 ccm $\text{FeCl}_3$ , 25 ccm HCl 2 n HCl	21.77	21.41	0.36	—	—	—	—	—	—	21.41	—
b) Dieselbe Lsg. mit 0.1 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	21.18	20.82	0.36	—	2.71	0.45	0.12	0.26	0.59	21.41	100
c) Dieselbe Lsg. mit 0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	20.84	20.60	0.47	0.22	3.79	0.50	0.17	0.36	0.69	21.51	100.51
d) Dieselbe Lsg. mit 1.0 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	20.88	20.71	0.52	0.32	3.27	0.45	0.15	0.32	0.62	21.65	101.12
e) Dieselbe Lsg. mit 0.1 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 4 n HCl	21.44	21.13	0.40	0.08	1.31	0.21	0.04	0.08	0.25	21.46	100.23
f) Dieselbe Lsg. mit 1.0 g $\text{As}_2\text{O}_3$ u. 4 n HCl	21.37	21.08	0.40	0.08	1.54	0.20	0.05	0.11	0.26	21.42	100.05

Daß der aufgefangene Stickstoff in allen Fällen kein Stickoxydul enthielt, stellten wir noch besonders fest, indem wir den

nach der Absorption des Stickoxyds uns bleibenden Stickstoff mit Wasserstoff mischten und in einer Quecksilberexplosionspipette längere Zeit dem Induktionsfunken aussetzten. (Der Stickstoff verdankt jedenfalls einer besonderen neben der Stickoxydbildung hergehenden Reaktion seine Entstehung; er scheint in um so größerer Menge aufzutreten, je größere Salzsäurekonzentrationen bei der Reduktion der Salpetersäure durch Ferrochlorid Verwendung finden; doch sind daneben für seine Bildung sicherlich auch noch andere uns unbekannte Umstände von Bedeutung.)

Dafs unsere Erklärung von der Wirkung der arsenigen Säure richtig ist, mag auch noch die folgende Versuchsreihe zeigen, in der die Wirkung von Arsenigsäure allein (also ohne Ferrochlorid) auf Salpetersäure unter den Versuchsbedingungen der SCHLÖSING'schen Methode studiert wurde.

Zu der ausgekochten Nitrat-Arsenitlösung wurde Salzsäure zugegeben und gekocht, bis die bald recht langsam werdende Gasentwicklung beendet war; es blieb bei ausreichenden Arsenigsäuremengen im Kolben keinerlei Stickstoffverbindung zurück. Das im Azotometer aufgefangene Gas wurde wieder wie oben analysiert, in Versuch c) ebenso auch die Azotometerflüssigkeit. Es zeigt sich,

### Versuchsreihe II (0.1011 g $\text{KNO}_3$ ).

Gesamtvolum 50 ccm.

	1 Zusammensetzung der Lösung	2 Gas ccm	3 hiervon $\text{N}_2$ ccm	4 Verlust %	5 Bemerkungen
	20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{3}{1}$ -norm. }	22.01 (22.4 theor.)	0.26	0	Normalbestimmung
a)	0.25 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{4}{1}$ -norm. }	10.83	0.30	50	Salzsäure- konzentration konstant
b)	0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{4}{1}$ -norm. }	14.44	0.27	33.9	
c)	1.00 g $\text{As}_2\text{O}_3$ sonst wie vor }	14.38	0.32	33.9	
d)	0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{1.75}{1}$ -norm. }	3.24	0.25	84.3	Salzsäure- konzentration kleiner
e)	1.25 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{3.5}{1}$ -norm. }	12.80	0.3	41.2	Azotometerinhalt analysiert s. u.

daß bei Gegenwart hinreichend großer Arsenigsäuremengen alle Salpetersäure reduziert wird und quantitativ zum Teil als Stickoxyd, zum Teil als salpetrige Säure in das Azotometer übergeht (II, e); hierbei ist für die Menge der überdestillierenden salpetrigen Säure die Arsenigsäurekonzentration nur so lange von Bedeutung, als es sich um kleinere Mengen handelt (vgl. II, a mit b und c), von um so größerer dagegen die Salzsäurekonzentration (vgl. II, b mit d). Der Gasverlust wurde um so größer, je kleiner die Salzsäurekonzentration war.

Der Azotometerinhalt von diesem Versuche ergab bei der Destillation mit Ferrochlorid und Salzsäure 5.86 ccm Gas, enthaltend 2.97 ccm  $N_2$  und 3.89 ccm NO, so daß die Gesamtmenge entwickelten Gases 15.39 ccm NO und 3.27  $N_2$  = 6.54 ccm NO =  $\frac{21.93 \cdot 100}{22.27} = 98.3\%$  der Theorie beträgt.

In neutraler oder alkalischer Lösung wird eine Reduktion des Nitrats durch das Arsenit zu Stickoxyd oder Nitrit merkwürdigerweise nicht herbeigeführt, obwohl die reduzierende Kraft der arsenigen Säure in saurer Lösung geringer ist als in alkalischer.<sup>1</sup> Sie geht vielmehr erst in saurer Lösung vor sich. Wir konnten dies beweisen, indem wir nach längerem Kochen von Nitratlösungen mit Arsenitlösungen das Arsenit und das möglicherweise gebildete Arseniat durch eine Mischung von Kalkwasser und Calciumchloridlösung fällten und das Filtrat von Calciumarsenit und Arseniat qualitativ und quantitativ auf salpetrige Säure prüften. Das erstere geschah mit Hilfe von Diphenylaminschwefelsäure und ergab überhaupt keine Reaktion. Das zweite durch Oxydation des Filtrats mit Permanganat in saurer Lösung. Hierbei verbrauchten Filtrate von reinem Calciumarsenit fast genau dieselbe Menge Permanganat wie Filtrate von Calciumarsenit, die aus Nitratlösungen in der oben geschilderten Weise erhalten worden waren.

Für die Bestimmung von Nitriten diente uns reines Silbernitrit als Ausgangsmaterial, das nach der Vorschrift von TREADWELL<sup>2</sup> mit Chlorkalium umgesetzt wurde. Wir überzeugten uns zunächst, daß entsprechend den Angaben von PICCINI und PELLET (l. c.) aus Nitritlösungen beim Kochen mit Eisenchlorürlösung ohne Salzsäurezusatz die berechneten Mengen Stickoxyd entwickelt wurden, daß

<sup>1</sup> ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III 3, S. 535.

<sup>2</sup> TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chem. 1907 II, S. 256.

dagegen bei Verwendung freier Salzsäure zu geringe Mengen erhalten wurden. (Versuchsreihe III, a und b.)

Wir fanden auch in diesem Falle alles fehlende Stickoxyd als salpetrige Säure im Azotometer wieder. Das aus dem Azotometerinhalt entwickelte Stickoxyd erwies sich aber im Gegensatz zu den früheren Versuchen als stickstofffrei (III, b).

Fügt man der Nitritlösung Arsenitlösung hinzu (III, c), so erhält man ohne Salzsäurezusatz wiederum die theoretischen Werte; die Gegenwart von Arsenit schadet in diesem Falle also gar nichts; freie Säure macht die Bestimmung natürlich fehlerhaft (III, d); doch lassen sich die Verluste dadurch erheblich einschränken, daß man auf dem Siedekolben einen Rückfluskkühler anbringt, der die Salpetrigsäure zurückhält (III, e), so daß sie vom Eisensalz allmählich fast vollständig zu Stickoxyd reduziert werden kann. Die Ferrochloridlösung läßt sich ohne weiteres durch Ferrosulfatlösung ersetzen (III, f), doch darf auch in solchem Fall neben dem Ferrosulfat freie Schwefelsäure nicht Verwendung finden.

Versuchsreihe III (50 ccm Nitritlösung entspr. 21.85 ccm NO).  
Gesamtvolum 70 ccm.

	Zusammensetzung der Lösung	Gas ccm	hiervon N <sub>2</sub> ccm	Verlust %	Bemerkungen
a)	20 ccm FeCl <sub>2</sub> -Lsg.	21.78	0.07	0	Normalbestimmung
b)	Dasselbe in 1.8-norm. HCl	15.95	0.49	24.8	Der Azotometer- inhalt ergab noch 5.56 ccm NO = 25.4%
c)	20 ccm FeCl <sub>2</sub> -Lsg. 2.0 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	0.1	0.3	
d)	Dasselbe in 2.5-norm. HCl	17.75	0.33	17.2	Der Azotometer- inhalt ergab noch 3.61 ccm NO = 16.7%
e)	Dasselbe, jedoch mit Rückfluskkühler	19.95	0.31	7.3	Der Azotometer- inhalt ergab noch 1.19 ccm NO = 5.4%
f)	20 ccm FeSO <sub>4</sub> -Lsg.	21.7	0.09	0.3	
g)	Dasselbe in 0.6 norm. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.32	0.1	15.7	Der Azotometerin- halt ergab noch 2.81 ccm NO = 12.85%

Es ist also auch diese Versuchsreihe ein Beleg dafür, daß die bei der Bestimmung von Nitraten durch die Gegenwart von Arsenigsäure veranlaßten Störungen lediglich von einer Reduktion der Salpetrersäure zu salpetriger Säure herrühren.

### Einfluss des Schwefelwasserstoffs.

Nitratbestimmungen. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zur luftleer gekochten Nitratlösung ausgekochte Natriumsulfidlösung und Eisenchlorürlösung hinzugegeben wurde und dann Salzsäure im Überschuß. Hierbei löste sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Ferrosulfid und es bildete sich teils schon in der Kälte, teils erst beim Kochen Stickoxyd, das in alkalischer Natriumsulfidlösung vollständig löslich war, also ausschließlich aus Stickoxyd bestand. Der Schwefelwasserstoff wurde von der alkalischen Azotometerflüssigkeit aufgenommen. Die erhaltenen Stickoxydmengen waren viel zu klein; Salpetrigsäure liefs sich in der Azotometerflüssigkeit nicht nachweisen, dafür fand sich in der Reaktionsflüssigkeit Ammoniak, und zwar genau in derjenigen Menge, um die zu wenig Stickoxyd entwickelt worden war. (Versuchsreihe IV, a und b.)

Nitritbestimmungen. Versuche mit Nitritlösungen zeigten das gleiche Ergebnis. Es wurden bei diesen nach dem Zusatz von Eisenchlorür zu der natriumsulfidhaltigen Nitritlösung nur soviel Salzsäure verwendet, daß gerade alles Schwefeleisen gelöst war. (Versuchsreihe IV, c und d.)

### Versuchsreihe IV.

	Angewandte Lösung	Entwickeltes Gas	Gebildetes Ammoniak in ccm NO	Gesamtausbeute
a)	0.1001 g $\text{KNO}_3$ 20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. 30 ccm $\text{HCl}$ }	20.95	—	100
b)	Dasselbe mit 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg.	16.70	4.40	100.5
c)	0.0805 g $\text{KNO}_3$ in 50 ccm 20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. }	21.66	—	100
d)	Dasselbe mit 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg.	15.20	6.24	99%

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, daß die gasometrische Bestimmung von Nitraten nach SCHLÖSING in Gegenwart von arseniger Säure oder von Schwefelwasserstoff zu niedrige Werte ergibt — im Falle der arsenigen Säure dadurch, daß ein Teil der Salpetersäure zu Salpetrigsäure reduziert und als solche in die Azotometerflüssigkeit übergeführt wird, im Falle des Schwefelwasserstoffs dadurch, daß neben Stickoxyd auch noch

Ammoniak gebildet wird, das in der sauren Reaktionsflüssigkeit zurückbleibt. Die Bestimmung von Nitriten nach PROCCINI wird durch die Gegenwart von arseniger Säure nicht beeinträchtigt, wenn man in neutraler Lösung arbeitet; sie wird aber durch die Gegenwart von Sulfiden unmöglich gemacht, indem Schwefelwasserstoff die salpetrige Säure zum Teil zu Ammoniak reduziert.

*Danzig, Anorgan. u. elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1911.