

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1890. Heft 16.

## Jodometrische Bestimmung der Nitrate und Chlorate.

Von

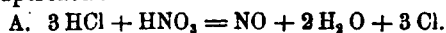
Dr. L. L. de Koninck, ord. Prof. an der Universität  
Lüttich und Dr. A. Nihoul, Assistent.

1. Quantitative Bestimmung der Nitrate. Es fehlt nicht an Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in den Nitraten, die meisten aber sind lang und umständlich (z. B. das Verfahren, welches auf der Überführung in Ammoniak beruht), oder dieselben geben Anlass zu einem mehr oder weniger constanten Fehler, wodurch die Methoden unbrauchbar werden zur Bestimmung kleinerer Mengen. (Sämmtliche Processe, welche auf der Entwicklung von Stickoxyd beruhen.) Wir glauben, dass das Verfahren, welches wir weiter unten beschreiben werden und welches uns die zufriedenstellendsten Resultate lieferte, dazu berufen ist, den bis heute beschriebenen Methoden wenn im Range nicht vor, so doch wenigstens ebenbürtig zur Seite gestellt zu werden.

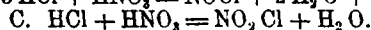
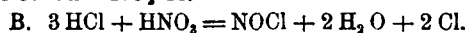
Die angewendete Methode beruht auf keinem neuen Princip. Es ist die jodometrische Methode in einer Form, welche derselben einer von uns zur Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs in den Manganoxyden gegeben hat (d. Z. 1888, 352).

Wenn man ein Nitrat mit Salzsäure im Überschuss behandelt und die Lösung verdampft, so zersetzt sich das Nitrat und der Rückstand besteht ausschliesslich aus Chlorür, wenn die Salzsäure bis zum Ende der Reaction überwiegend war. Diese Methode wurde schon 1858 von H. Schiff<sup>1)</sup> angewendet, welcher den bei der Überführung der Nitrate in Chlorüre entstehenden Gewichtsverlust bestimmte. Die Frage, unter welcher Form bei diesem Process der Stickstoff entweicht, und die Natur der begleitenden Nebenproducte ist bisher nicht geprüft worden.

Bei der Reaction der Salzsäure mit den Nitraten oder vielmehr mit der sich in erster Linie bildenden Salpetersäure liefert die Hauptreaction Chlor



Aber gleichzeitig können mehrere andere unbeständige Verbindungen entstehen, wie NOCl und NO<sub>2</sub>Cl.



Diese Verbindungen verleihen dem Königswasser die röthliche Färbung.

Unter gewissen später gegebenen Bedingungen verläuft die Reaction ausschliesslich nach Formel A. Die intermediären Producte, welche sich bilden, wie dies durch die zuerst auftretende Färbung der Mischung angezeigt erscheint, reagiren im weiteren Verlauf mit der Salzsäure derart, dass nur Stickoxyd und Chlor entweichen.

Auf dieser Chlorentwicklung beruht unser Verfahren. Das Chlor wird bestimmt nach der wohlbekannten Methode von Schwarz-Bunsen. Dasselbe wird in einer Lösung von Jodkalium aufgefangen und das frei werdende Jod durch eine titrirte Lösung von Natriumhyposulfit ermittelt.

Die Zersetzung des Nitrats durch Salzsäure erfolgt mit Hülfe des von L. de Koninck und A. Lecrenier beschriebenen Apparates zur Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs in den Peroxyden bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure (d. Z. 1888, 352).

In ein Fractionirkölbchen C (Fig. 213) von ungefähr 30 bis 40 cc Inhalt wird die zu analysirende Probe eingebracht mit 2 bis 3 cc Wasser für jedes Decigramm des zu bestimmenden Nitrats. Am Hals des Kolbens ist durch einen Stopfen ein Rohr eingepasst, dessen inneres ausgezogenes Ende fast bis zur Oberfläche der Flüssigkeit reicht. Das obere Ende der Röhre hat zwei Abzweigungen, welche den Apparat einestheils mit einem Apparat (A) zur Salzsäuregasentwicklung verbinden, welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chlorammonium in Stücken (Z. anal. 1880, 467) bereitet wird, andernteils mit einem Apparat B zur Entwicklung für reine Kohlensäure in Verbindung setzen; beide Apparate sind mit einer kleinen in der Zeichnung nicht aufgenommenen Waschflasche versehen.

Es ist wesentlich, dass die zur Anwendung gelangende Kohlensäure frei von Luft ist, selbst wenn man das Stickoxyd nicht auffangen will. Es würde sonst der Sauer-

<sup>1)</sup> Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Ch. f. 1858.

stoff mit Stickoxydgas reagiren und nitrose Gase liefern, welche mit Jodkalium reagirend Jod frei machen würden, wodurch die Resultate der Analyse fehlerhaft beeinflusst würden. Um genügend reine Kohlensäure zu erhalten, muss man zur Darstellung, wie von Bernthsen (Z. anal. 1882, 63) angegeben, weissen zerkleinerten Marmor anwenden, welcher vorher mit Wasser ausgekocht wurde und verdünnte gekochte Salzsäure, welche unter Luftabschluss wieder abgekühlt wurde. Nach Kreussler (Landw. Vers. 31, 207) enthält dieserart dargestelltes Gas noch  $\frac{1}{2500}$  seines Volumens an Luft. Wir haben nichtsdestoweniger befriedigende Resultate damit erhalten.

sauren Gases und der Absorption des Chlors durch Jodkalium. Dieses Wiedereintreten der Luft muss unbedingt vermieden werden, weil dadurch eine Zunahme des in Freiheit gesetzten Jods stattfinden würde, wie wir dies weiter oben schon erwähnt haben.

Der Verschluss besteht aus einer Glasröhre von geringer Weite, welche 2 bis 3 mm in Quecksilber eingetaucht ist, welches in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit 6 bis 8 cm Bodenfläche enthalten ist. Die Röhre ist auf dem Kolben mittels eines zweifach durchlöcherten Stopfens befestigt. Die zweite Öffnung trägt die Abzugsröhre, welche dazu bestimmt ist, nöthigenfalls, besonders zu Anfang der Operation, Gase aufzufangen, wo-

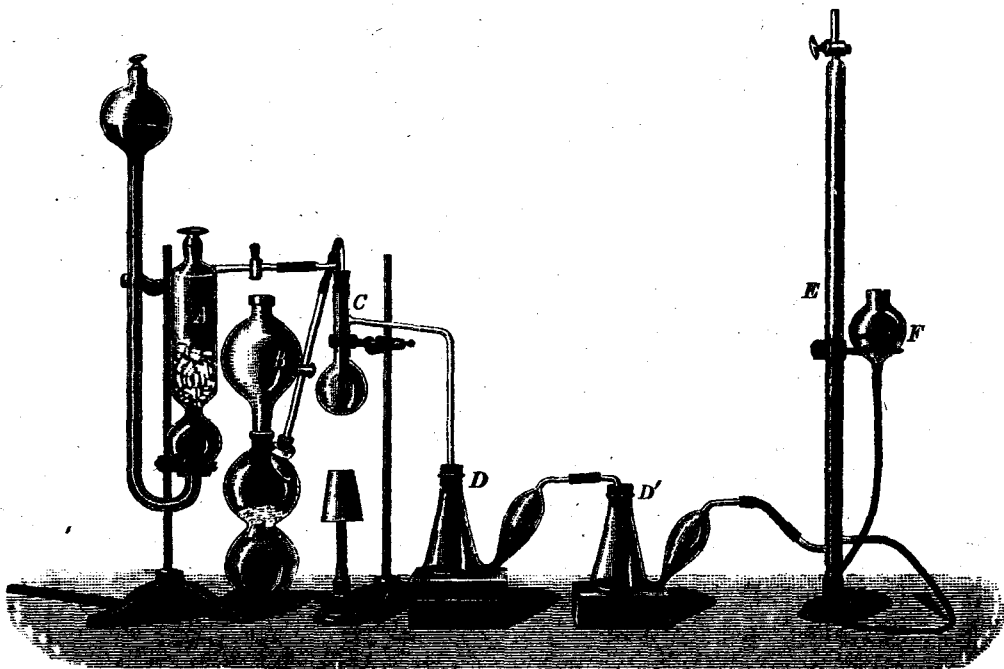


Fig. 213.

Wir wollen ausserdem noch bemerken, dass es bei der Darstellung nicht empfehlenswerth ist, eine zu concentrirte Salzsäure anzuwenden, deren Dämpfe vor vollständigem Austreiben der Luft durch Kohlensäure, in dem Ballon in Berührung mit, dem Nitrat kommend, das Resultat fehlerhaft machen könnten.

Die seitliche Röhre des Kolbens ist mit zwei aufeinander folgenden Volhardt'schen Condensatoren *D* verbunden, welche eine Lösung von Jodkalium enthalten.

Endlich ist der Apparat mit einem Quecksilberverschluss versehen, welcher dazu bestimmt ist, den Rücktritt von Luft zu verhindern, welcher ohne diese Vorsichtsmaassregel unfehlbar stattfinden würde, wegen der aussergewöhnlichen Löslichkeit des salz-

durch man sich überzeugen soll, dass der Apparat vollkommen frei von Luft ist. Wenn man über einen Azotometer von H. Schiff (Ber. deutsch. G. 13, 885) verfügt, so kann derselbe vortheilhaft die soeben beschriebene Einrichtung ersetzen, besonders wenn man das bei der Reaction sich bildende Stickoxyd quantitativ bestimmen will.

Die Gesamtheit des Apparats nimmt alsdann das durch die Zeichnung wiedergegebene Aussehen an. Der Apparat von Schiff zum Auffangen des Stickoxyds ist mit einer Lösung von Kalilauge gefüllt und enthält auf dem Boden Quecksilber bis über den Eintritt der Röhre, welche das Messrohr *E* mit der Kugel *F* in Verbindung setzt.

Wenn der Apparat zusammengestellt ist,

beginnt man damit, die Luft durch einen raschen Strom von Kohlensäure vollkommen auszutreiben. Löst eine Probe des entweichenden Gases sich vollständig in Kalilauge auf, so beginnt man mit dem Einleiten der Salzsäure und sättigt damit die Flüssigkeit des Kölbchens. Wenn man die angegebene Wassermenge nicht verfehlt hat, so ist die durch Lösung der Salzsäure erzeugte Hitze genügend, um die Reaction einzuleiten. Wenn nicht, so erwärmt man sehr leicht, aber nur, wenn die Lösung mit Salzsäure gesättigt ist. Die Flüssigkeit nimmt alsdann eine intensiv gelbe Farbe an, wobei Gasblasen entweichen. Man unterhält während der Entwicklung einen leichten Kohlensäurestrom, um das Rücktreten der Luft zu verhindern und das gebildete Chlor auszutreiben.

Ist die Reaction in dem Kolben beendet, was man daran erkennt, dass sich keine Gasbläschen mehr entwickeln und die Färbung der Stickstoffoxychloride verschwunden ist, so erwärmt man bis zum Kochen der Lösung<sup>2)</sup> und fährt mit dem Kohlensäurestrom fort, um die letzten Spuren von Chlor in die Condensatoren zu treiben. Das in Jodkalium aufgefangene Chlor liefert Jod, welches man alsdann mit einer titrirten Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt. Der Titer derselben wird in Bezug stehen zu der Menge des zu bestimmenden Nitrats. Bei wenig Nitrat verwendet man eine annähernd  $\frac{1}{100}$  Normallösung; für grössere Mengen als 10 mg  $\text{HNO}_3$  wendet man eine  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{20}$  Normallösung an.

Wenn man mit einer Menge operirt, welche wenigstens 10 cc Stickoxyd bez. 42 mg salpetersaurem Kali entspricht, so kann man das Stickoxyd auffangen und messen und hierdurch bis zu einem gewissen Grad das durch Titiren des Jods erhaltene Resultat controliren. Zu diesem Zweck wird die Mischung von Stickoxyd und Kohlensäure in dem Apparat von Schiff aufgenommen, welcher eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrat enthält (1 KOH zu 2 Wasser.)

Es ist zu bemerken, dass die Benutzung des Azotometers von Schiff äusserst bequem ist, selbst wenn man nicht die Absicht hat, das Volumen des Stickoxyds zu bestimmen; man kann mit der grössten Leichtigkeit erkennen, wann die Austreibung mittels Kohlensäure vollständig ist. Wenn man das Stickoxyd auffangen und messen will, darf nicht vergessen werden, zu Ende der Ope-

ration die letzten Spuren dieses Gases durch einen genügend raschen und andauernden Strom von Kohlensäure in den Apparat von Schiff einzutreiben.

Vorsichtsmassregeln bei der Anwendung des Verfahrens. 1. Man soll so viel wie möglich nur die zum Lösen des Nitrats nöthige Menge Wasser anwenden. Wenn zu viel Wasser vorhanden ist, so dauert der Process länger und um dieses Wasser mit Salzsäure zu sättigen, bedarf es nothwendigerweise einer ziemlich langen Zeit. Wenn ferner die Lösung des Nitrats zu verdünnt ist, so beginnt die Reaction nicht von selbst und muss von Anfang an erwärmt werden.

Ist zu wenig Wasser vorhanden, so kann ein Theil des Nitrats ungelöst bleiben und wird dieser schwieriger von Salzsäure angegriffen. Andererseits ist das Verhältniss der Salzsäure gegenüber der Salpetersäure zu schwach in Bezug auf diese und die Operation bietet alsdann weniger Sicherheit.

2. Man muss die Nitratlösung in der Kälte mit Salzsäure sättigen und zwar derart, dass Salzsäure immer in starkem Überschuss in Bezug auf das Nitrat vorhanden ist, und unterhält man diese Sättigung durch einen leichten Salzsäurestrom während des ganzen Ganges der Operation. Wenn sich die Reaction nicht von selbst einleitet (zu viel Wasser für das angewendete Nitrat), so muss man sehr mässig erwärmen, wie wir bereits erwähnt haben. Ohne diese Vorsichtsmassregeln könnte unzersetzte Salpetersäure destilliren, was einen Verlust in den Resultaten hervorrufen würde.

3. Es ist gut, das Einleitungsrohr in dem ersten Condensator bis zur Oberfläche der Flüssigkeit einzustecken, um so viel wie möglich die Berührung des Chlors mit dem Stopfen zu vermeiden. Man soll auch diesen Condensator kühlen oder mit dem Ballon durch eine genügend lange Röhre verbinden, um dadurch eine Erhitzung durch Wasserdampf und in der Folge eine Verflüchtigung des Jods zu vermeiden, welches letzteres sich auf dem Stopfen verdichten und theilweise der Bestimmung entziehen könnte.

4. Man muss jede Berührung des Chlors mit dem Kautschuk vermeiden.

5. Für die Verbindungen des Kolbens mit der Kohlensäure- bez. Salzsäurequelle müssen lange Kautschukschläuche vermieden werden, da dieselben vermöge der Diffusion Luft in den Apparat eintreten lassen.

6. Es ist endlich angesichts der sauren Reaction der Lösung geboten, das Jod sofort zu bestimmen, da sonst die durch Einwirkung von Salzsäure auf Jodkalium ent-

<sup>2)</sup> Man kann selbst bis zur vollständigen Destillation der Flüssigkeit gehen.

stehende Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Luft ebenfalls freies Jod liefern könnte.

7. Es ist sogar anzuempfehlen, um diesen Irrthum möglichst zu vermeiden, keinen zu grossen Überschuss von Jodkalium anzuwenden.

8. Wie bei allen analogen Processen soll das Jodkalium möglichst frei von jodsaurem Kalium sein, andernfalls muss man mit einem untersuchten Jodkalium arbeiten und die bekannte Menge jodsauren Kaliums in Rechnung ziehen oder muss das nöthige Volumen Hyposulfit für das durch Einwirkung von Säure in Freiheit gesetzte Jod festgestellt sein.

Resultate mit reinem salpetersauren Kalium:

KNO <sub>3</sub> angewendet	KNO <sub>3</sub> gefunden	Bemerkungen
mg	mg	
116	117,5	
274	274,1	
279	277	
105	105,3	0,1032 ber. a. d. aufgef. NO;
98	97,9	0,0964 " " " "
29	29,7	
12	12,1	
189	189,0	0,1882 " " " "
1	1,1	in Gegenw. v. 0,6 g MgCl <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> + KCl;
2	2,1	
2	1,9	
2	2,1	in Gegenw. v. 0,6 g MgCl <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub> + KCl;
2	2,1	in Gegenw. v. 0,050 KBr;
120	119,1	" " " 1,5 g KBr.

Werth des Verfahrens. Die Reactionsformel, auf welcher das Verfahren beruht, zeigt, dass 1 Mol. Nitrat 3 At. Chlor entsprechen, ebenso 3 At. Jod. Es ergibt sich hieraus, dass 1 cc  $\frac{1}{10}$  Normalhyposulfit entspricht:

3,364 mg KNO<sub>3</sub>,  
2,096 - HNO<sub>3</sub>,  
0,467 - N,

und jeder Cubikcentimeter  $\frac{1}{100}$  Normalhyposulfitlösung demnach

0,3364 mg KNO<sub>3</sub>,  
0,2096 - HNO<sub>3</sub>,  
0,0467 - N.

Es ist bekannt, dass man mit  $\frac{1}{100}$  Normalhyposulfitlösung bis annähernd auf 0,1 cc das Jod genau bestimmen kann. Unser Verfahren lässt demnach in Bezug auf Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig.

Unsere letzteren Versuche zeigen, dass unser Verfahren bei Anwendung sehr kleiner Mengen von Nitrat, selbst in Gegenwart verhältnissmässig grosser Mengen fremder Salze Resultate liefert, welche in Bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen.

Es würde sich deshalb auch zur Bestimmung der Nitrats des Verdampfungsrückstandes der Wässer eignen.

Das Verfahren ist naturgemäss nicht anwendbar in Gegenwart von oxydirenden Stoffen wie der Nitrite, Chlorate, Jodate, Chromate, ebenso wenig in Gegenwart von Reductionsmitteln wie der Sulfide u. dgl. Die Gegenwart der Carbonate, Chlorüre, Bromüre und selbst der Jodüre, wie wir später sehen werden, steht der Anwendung nicht entgegen.

Was die Zugabe von Bromkalium zum Nitrat betrifft, so ist zu bemerken, dass dieselbe weit davon entfernt ist, den Gang der Operation zu schädigen, im Gegentheil ist die Anwesenheit von Bromür von günstigem Einfluss. Die Reaction beginnt von selbst, ohne dass es nöthig wäre, selbst bei geringen Mengen von Nitrat zu erwärmen. Ist aber viel Bromkalium zugegen, so bildet sich von Anfang an auf der Oberfläche der Lösung eine Decke von Chlorkalium, welche die Einwirkung der Salzsäure auf die Gesamtmenge des Nitrats verhindert, und muss deshalb der Ballon geschüttelt werden.

Versuche zur Stütze des Verfahrens. Um uns von der Genauigkeit der Schlussformel zu überzeugen, auf welcher unser Verfahren beruht, haben wir die folgenden Versuche angestellt:

1. Eine bestimmte Menge von Nitrat wurde unter den Bedingungen der Versuche behandelt und die Producte in einer Lösung von Kalilauge aufgefangen. Nach beendeter Reaction wurde das Ganze mit dem im Kolben verbliebenen Rückstand vereinigt und mit Aluminium in Gegenwart von Alkali behandelt. Es fand kein Entweichen von Ammoniak statt.

2. Nach einem quantitativen Versuch wurde die von der Titirung mittels Hyposulfit herrührende Jodürlösung in den Ballon geschüttet, welcher den Rückstand nach der Behandlung mit Salzsäure enthielt, und das Ganze mit Kalihydrat und Aluminium behandelt. Es fand ebenfalls kein Entweichen von Ammoniak statt.

Aus diesen Versuchen und den aus den quantitativen Bestimmungen erhaltenen Zahlen, sowohl was die Menge des erhaltenen Jods als das Volumen des aufgefangenen Stickoxyds betrifft, geht hervor:

A. Die Zersetzung des Nitrats durch Salzsäure ist vollständig;

B. aller Stickstoff entweicht in Form von Stickoxyd.

Zum Schluss bleibt noch ein Punkt zu prüfen, nämlich der Einfluss der Salzsäure auf die Bestimmung des Jods durch Hyposulfit. Wenn man einen starken Strom von Salzsäure in den Apparat eintreten lässt, oder auch wenn die Operation zu lange

dauert, so sättigt sich die Jodürlösung theilweise mit Salzsäure. Man könnte befürchten, dass diese Säure die Bestimmung fehlerhaft beeinflusst. Es ist aber nicht der Fall. Um uns davon zu überzeugen, nahmen wir zwei gleiche Mengen einer Lösung von Jod in reinem Jodkalium; dem einen Theil fügten wir ein bestimmtes Volumen Wasser bei, dem andern das gleiche Volumen rauchender Salzsäure; in beiden Fällen mussten wir dieselbe Anzahl Cubikcentimeter Natriumhyposulfit anwenden, um zur Entfärbung zu gelangen.

Bemerkung. Bei einer quantitativen Analyse begünstigt die Complicirtheit des Apparates einestheils die möglichen Irrthümer, andernteils erschwert dieselbe die Einführung der Methode in allen Laboratorien. Obwohl unser Apparat nicht besonders complicirt ist, so haben wir denselben dennoch zu vereinfachen gesucht, indem wir auf zweierlei Art unser Verfahren änderten:

1. Durch Ersetzung der gasförmigen durch rauchende Salzsäure, welche man in kleinen Mengen mittels eines auf dem Ballon befestigten Trichters mit Hahn allmählich zufließen lässt.

Die in dieser Weise angestellten Versuche gaben uns weniger befriedigende Resultate als diejenigen bei Anwendung gasförmiger Salzsäure.

KNO <sub>3</sub> angewendet	KNO <sub>3</sub> gefunden
mg	mg
2	1,7
116	110,0

Wenn man mit einer mässig starken Menge Nitrat arbeitet, so muss man, um den zur Reaction nöthigen Überschuss von Salzsäure zu erhalten, verhältnissmässig viel Flüssigkeit in den Kolben einlaufen lassen, wobei alsdann durch die nothwendige längere Destillation eine grosse Menge Wasserdampf erzeugt wird und zu beträchtliche Erhöhung der Temperatur im ersten Condensator stattfindet.

2. Wir haben alsdann versucht, das Jodkalium direct in den Kolben mit dem Nitrat einzuführen.

Wir hatten zudem gehofft, bei Anwendung des Apparats von Thörner (d. Z. 1888, 487), i. e. eines Kolbens mit langem Hals und Kühlapparat, zur Umgehung der Volhard'schen Condensatoren zu gelangen.

Der Versuch hat gezeigt, dass Jod durch den Gasstrom verflüchtete und die Condensatoren nothwendig blieben. Für etwas grössere Mengen Nitrat genügt sogar ein Condensator nicht, wie dies der unter diesen Bedingungen ausgeführte letzte Versuch in Gegenwart von Jodkalium zeigt:

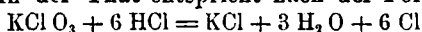
KNO <sub>3</sub> angewendet mg	KNO <sub>3</sub> gefunden mg	Bemerkungen
5	5,3	Mit dem gewöhnl. Apparat.
3	2,9	Mit dem Apparat von Thörner und einem Condensator von Volhard.
116	113,0	

Diese Versuche haben uns indess ein anderes Resultat ergeben, nämlich dass die Gegenwart von Jodür der Anwendung des Verfahrens nicht im Wege steht; aber es ist selbstverständlich, dass man in diesem Fall nach beendeter Reaction<sup>3)</sup> zur Bestimmung des Jods den Rückstand des Kolbens mit dem Inhalt der Condensatoren vereinigen muss.

Diese Modification bietet demnach keinen Vortheil.

2. Bestimmung der Chlorate. Das von uns beschriebene Verfahren, welches mit den Nitraten gute Resultate ergab, dürfte ebensowohl für die Chlorate anwendbar sein und für diese eine noch grössere Genauigkeit darbieten.

In der That entspricht nach der Formel:



1 cc  $\frac{1}{100}$  Normalhyposulfit nur 0,2038 mg KCl O<sub>3</sub>. Einige Versuche haben die Genauigkeit unserer Ausführungen bestätigt.

KClO <sub>3</sub> angewendet mg	KClO <sub>3</sub> gefunden mg	Bemerkungen
152	152,19	in Gegenwart von 0,6 g von KCl + MgCl <sub>2</sub> + CaCl <sub>2</sub>
2	2,002	
1	0,996	
0,2	0,182	

Wie man aus den erhaltenen Zahlen ersieht, sind dieselben alle so genau, wie man es nur wünschen kann.

Wenn man diese Anwendung des Verfahrens vergleicht mit derjenigen zur Bestimmung der Nitrate, so findet man:

1. Die durch Lösung der Salzsäure in dem Wasser des Kolbens erzeugte Wärme genügt, um die Reaction einzuleiten, selbst bei äusserst verdünnten Lösungen des Chlorats.

2. Das vollständige Austreiben der Luft durch Kohlensäure und mehr noch der Quecksilberverschluss werden weniger unentbehrlich, obschon unterdessen die Luft auf die durch Einwirkung von Salzsäure auf Jodkalium gebildete Jodwasserstoffsäure wirken könnte.

Laboratorium der analyt. Chemie der Universität zu Lüttich. Juni 1890.

<sup>3)</sup> Das Ende der Operation ist schwer zu erkennen wegen der Färbung durch Jod.