Säuren der Stickstoffgruppe.

Salpetersäure, NO_3H und **Nitrate,** $NO_3\overset{I}{M}$.

Salpetrige Säure NO_2H und **Nitrite** $NO_2\overset{I}{M}$.

Nitratjon NO_3' und Nitritjon NO_2'.

Versuchsmaterial: *Kaliumnitrat* (*Salpeter*), NO_3K, und *Kaliumnitrit*, NO_2K.

*1. *Ein Körnchen* Salpeter wird in einigen cc Wasser gelöst. 161
Dieser auf Salpetersäurejon zu prüfenden Flüssigkeit setzt man eine gleiche Menge einer kalten *gesättigten* Lösung von *Ferrosulfat* (Eisenvitriol) hinzu. Alsdann läßt man vorsichtig, ohne zu schütteln, unter Schräghalten des Reagierzylinders, in die Mischung ca. 5 cc *reine konzentrierte Schwefelsäure* einfließen: an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten zeigt sich ein violetter, roter bis *schwarzbrauner Ring*. *Sehr scharfe Reaktion.*

$$6\,SO_4\overset{II}{Fe} + 2\,NO_3K + 4\,SO_4H_2 = 3\,(SO_4)_3\overset{III}{Fe_2} + 2\,NO + SO_4K_2 + 4\,H_2O.$$

Die Reaktion beruht zunächst auf der Reduktion der Salpetersäure durch das Ferrosulfat zu Stickoxyd NO (siehe obige Gleichung), und weiter auf dem Umstand, daß das gebildete Stickoxyd sofort mit dem *überschüssigen Ferrosulfat* zu einer *schwarzgefärbten*, allerdings lockeren Verbindung zusammentritt.

Das Ferrosulfat hat also hier eine zweifache Funktion; es ergibt sich daraus als Bedingung der Reaktion, daß es immer gegenüber der Menge der nachzuweisenden Salpetersäure im *Überschuß* sein muß. Bei *geringem* Gehalt der Flüssigkeit an *Ferrosulfat* würde wohl eine Reduktion der Salpetersäure zu Stickoxyd eintreten, aber das gebildete Stickoxyd fände kein Ferrosulfat zur Bildung der gefärbten Verbindung: *die Reaktion bliebe aus.*

2. Löst man *ein Körnchen* Diphenylamin, $N\overset{H}{\underset{C_6H_5}{C_6H_5}}$, in etwa 162
5 cc konzentrierter Schwefelsäure und bringt zu dieser in einer Porzellanschale befindlichen Mischung ein wenig der auf Nitrate zu prüfenden Flüssigkeit so hinzu, daß die Flüssigkeiten nur allmählich sich mischen, so bildet sich an der Berührungsstelle eine *intensiv blaue*, bald in grün übergehende, allmählich verschwindende Färbung. Außerordentlich scharfe Reaktion.

Es ist zu bemerken, daß diese Diphenylaminreaktion nur auf *Oxydation* und *Farbstoffbildung* beruht. Sie wird daher auch durch *andere Sauerstoff abgebende Körper*, wie Chlorsäure, Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige Säure, Jodsäure usw. hervorgerufen. Sie ist also nur dann für *Salpetersäure* beweisend, wenn wegen der Natur des betreffenden Prüfungsmaterials, z. B. bei hygienischen Prüfungen von Trinkwasser, die Anwesenheit solcher anderer oxydierender Körper als ausgeschlossen betrachtet werden kann. Ist man hierüber nicht sicher, so muß man auf die Ferrosulfatreaktion (161), welche nur *Salpetersäure* (und salpetrige Säure) anzeigt, zurückgreifen.

163 *Beide Reaktionen* 161 und 162, *werden gleichmäßig*, wie man sich durch Versuche mit Kalium*nitrit*lösung, NO_2K, überzeugen kann, *auch durch salpetrige Säure und Nitrite*, NO_2H *bzw.* $NO_2\overset{I}{M}$, *geliefert.*

Die salpetrige Säure läßt sich jedoch von der Salpetersäure folgendermaßen leicht unterscheiden.

164a 3a) Zu einer mit *Schwefelsäure angesäuerten* und etwas erwärmten (30—40°) Kaliumpermanganatlösung setze man die auf Nitritjon, NO_2', zu prüfende Flüssigkeit tropfenweise hinzu. Bei Anwesenheit von NO_2' verschwindet die rote Farbe des MnO_4K.

$$2\,MnO_4K + 5\,NO_2H + 3\,SO_4H_2 = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 5\,NO_3H + 3\,H_2O.$$

Die salpetrige Säure wird hier durch den Sauerstoff des MnO_4K (oder, *formal*, durch den des Anhydrids Mn_2O_7) zu Salpetersäure oxydiert, während das Mn_2O_7 selbst in die niedere Oxydationsstufe des Manganoxyduls übergeht.

$$Mn_2O_7 + 5\,NO_2H = 2\,MnO + 5\,NO_3H\,.$$

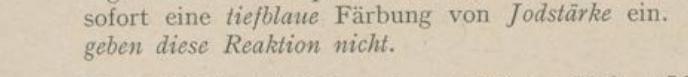
Gegenüber dem Permanganat wirkt also die salpetrige Säure als *Reduktionsmittel.*

Die Reaktion läßt sich mit Vorteil benutzen, um in der Salpetersäure des Laboratoriums Anwesenheit von salpetriger Säure festzustellen.

164b 3b) Man verdünne einige Tropfen Kaliumjodidlösung, KJ, mit etwa 100 cc Wasser, setze hinzu einige cc Stärkelösung[1]) und 5 cc verdünnte Schwefelsäure. Falls das Kaliumjodid rein, das heißt frei von Kaliumjodat, JO_3K, war, muß die Flüssigkeit *farblos* bleiben. Zu dieser farblosen Flüssigkeit

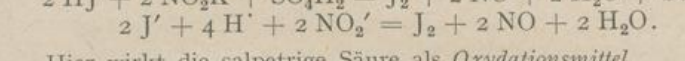
[1]) Zur Darstellung der Stärkelösung schüttele man etwa 1 Dezigramm Stärke, am besten „lösliche", mit 20 bis 30 cc kaltem Wasser an, erhitze eben zum Sieden, kühle dann rasch ab und filtriere.

füge man 1—2 Tropfen einer *Kaliumnitrit*lösung: es tritt sofort eine *tiefblaue* Färbung von *Jodstärke* ein. *Nitrate geben diese Reaktion nicht.*



$$2\,HJ + 2\,NO_2K + SO_4H_2 = J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O + SO_4K_2$$
$$2\,J' + 4\,H^{\cdot} + 2\,NO_2' = J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Hier wirkt die salpetrige Säure als *Oxydationsmittel.*



$$N_2O_3 + 2\,JH = 2\,NO + J_2 + H_2O\,.$$

Sehr feine Reaktion, denn das *frei werdende* Jod, also in diesem Falle auch die salpetrige Säure, läßt sich in den *entferntesten Spuren* durch Zusatz von *dünner Stärkelösung* nachweisen. Jod bildet nämlich mit Stärke eine in Wasser mit *dunkelblauer Farbe* lösliche Verbindung unbestimmter Zusammensetzung: „*Jodstärke*".

Diese Reaktion muß in der Kälte vorgenommen werden; in der Hitze entfärbt sich die blaue Jodstärke.

Die Reaktion 164 b ist für die hygienisch-chemische Prüfung des Trinkwassers von Bedeutung. Organische Stickstoffsubstanzen gehen bei der Oxydation im Boden zunächst in *Nitrite* über. Trinkwasser, das beim Versetzen mit angesäuerter stärkehaltiger Kaliumjodidlösung sofort oder nach kurzem Stehen kräftige Blaufärbung (salpetrige Säure) zeigt, ist daher frischer jauchiger Infiltration verdächtig und zu beanstanden.

Da die Reaktionen auf Salpetersäure, auch von salpetriger Säure 165
geliefert werden (163), die Reaktionen auf salpetrige Säure jedoch nicht von Salpetersäure, so ergibt sich folgendes:

a) *Salpetrige Säure* läßt sich *stets sicher nachweisen,* auch wenn Salpetersäure vorhanden ist.

b) *Salpetersäure* läßt sich *nur dann* sicher nachweisen, wenn *keine salpetrige Säure* vorhanden ist. Man überzeuge sich vor dem entsprechenden Versuch daher von deren Abwesenheit.

c) Ist aber *salpetrige Säure vorhanden,* so ist der Nachweis der *Salpetersäure daneben schwierig* bzw. *unsicher,* wenigstens auf einfachem qualitativen Wege. Man hat dafür kompliziertere quantitative Verfahren, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

(Ortho-)Phosphorsäure, PO_4H_3 und **(Ortho-)Phosphate,** $PO_4\overset{I}{M}_3$.

Versuchsmaterial: *Natriumphosphat* (*Natriumhydrophosphat, sekundäres Natriumphosphat*), $PO_4Na_2H + 12$ aq.

Aus einer verdünnten Lösung des Salzes fällt

*1. *Magnesiamischung* ($MgCl_2$, NH_4Cl, NH_3), weißes *kristallinisches Magnesiumammoniumphosphat.* (Umkehrung von Versuch 142.) 166

Da der Niederschlag in Säuren leicht löslich ist, so kann die Reaktion nur in *neutralen* oder *ammoniakalischen* Lösungen vor sich gehen.

167 *2. eine Lösung von *Ammonmolybdat* in Salpetersäure (Molybdänmischung), einen gelben körnigen Niederschlag von *phosphomolybdänsaurem Ammonium, Ammonphosphomolybdat*, $12\,MoO_3 \cdot PO_4(NH_4)_3$.

Die Molybdänlösung muß gegenüber der zu fällenden Phosphorsäure *im Überschuß* sein; gelindes Erwärmen (bis zu 50—60°) befördert die Abscheidung des Niederschlages.

Die Fällung der Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat (166) ist, da sie nur in alkalischer Lösung vor sich gehen kann, auf die Fälle beschränkt, wo die Phosphorsäure nur an Alkalien gebunden ist, sie versagt bei Anwesenheit von Erd- und Schwermetallen. Die Fällung als *Ammonphosphomolybdat* hingegen ist, da sie in saurer Lösung vor sich geht, zum Nachweis der Phosphorsäure *ganz allgemein anwendbar*. Sie wird daher auch in der *medizinischen Chemie* meist angewandt.

168 3. Man löse den gelben Niederschlag von phosphomolybdänsaurem Ammonium nach dem Abfiltrieren durch Übergießen des Filters mit Ammoniak auf. In der durchgeflossenen ammoniakalischen Flüssigkeit erzeugt alsdann Magnesiamixtur den obigen Niederschlag von *Ammoniummagnesiumphosphat*.

169 4. Versetzt man die Lösung eines Orthophosphats mit Salpetersäure und *Silbernitrat*, so fällt kein Niederschlag; läßt man dann Ammoniak in schräg gehaltenem Probierzylinder, ohne den Zylinder zu bewegen, auf die Lösung hinabgleiten, so bildet sich eine *Zone* von gefälltem *gelbem Silberorthophosphat*, PO_4Ag_3. Dasselbe ist leicht löslich in Salpetersäure wie in Ammoniak; die Fällung muß daher in neutraler Flüssigkeit erfolgen. Eine solche vollständig neutrale Flüssigkeit erzeugt sich eben in der „*Grenzzone*".

Die *Arsensäure* zeigt in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit der Phosphorsäure; so treten die obigen Reaktionen 166 und 167 in ganz gleicher Weise auch bei Arsensäure ein (68). Aber abgesehen von der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff, die bei Phosphorsäure ausbleibt, lassen sich Arsensäure und Phosphorsäure durch die Reaktion 169 voneinander unterscheiden. *Silberarseniat* ist nämlich *braunrot*.