



Doctoral Thesis

Studien über die Reduktion der Nitrite und Nitrate eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung und Trennung dieser Salze

Author(s):

Mayer, Paul

Publication Date:

1920

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000097175> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

STUDIEN ÜBER DIE REDUKTION DER NITRITE UND NITRATE

EINE NEUE METHODE ZUR QUANTITATIVEN
BESTIMMUNG UND TRENNUNG
DIESER SALZE

VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
IN ZÜRICH
ZUR

ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS
DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT



Kat.

VORGELEGT

VON

PAUL MAYER

DIPL. CHEMIKER AUS FREIBURG I. B.

REFERENT: HERR PROF. DR. E. BOSSHARD
KORREFERENT: HERR PROF. DR. W. D. TREADWELL

237

VERLAGSBUCHHANDLUNG JULIUS SPRINGER IN BERLIN

1920

Sauerstoffabspaltung aus dem Nitrat auch dadurch ersichtlich, daß die anfangs kaum gefärbten komplexen Ferroverbindungen beim anhaltenden Kochen die Farbe der Ferriverbindungen annehmen, obwohl von außen kein Sauerstoff eindringen kann.

Diese, durch den abgespaltenen Nitrat- bzw. Nitritsauerstoff bedingte Farbenänderung kann man auch beim Ferrohydroxyd in stark alkalischer Lösung in der Siedehitze beobachten. Das anfangs weißliche Ferrohydroxyd wird fast blitzartig schwarz gefärbt, wenn die Reaktion des Nitratzerfalles eingesetzt hat.

Was die Reduktion des Nitrites durch Ferrohydroxyd anbelangt, so ist schon früher durch Baudisch¹⁾ darauf hingewiesen worden, daß diese darauf zurückzuführen sei, daß das ungesättigte Nitritstickstoffatom mit dem Eisenatom unter koordinativer Bindung reagiert, und hierauf unter Sauerstoffabspaltung zerfällt. Es muß sich dabei immer zunächst NOH bilden und es ist verständlich, wenn Zorn in der Kälte untersalpétrige Säure neben NH₃, N₂O und N₂ findet. Wie bereits im experimentellen Teil geschildert, kann die Reduktion aber so geleitet werden, daß das KNO quantitativ weiter bis zu NH₃ reduziert wird.

Macht man die Lösung stärker alkalisch, so wird der Zerfall der Verbindung KNO zurückgedrängt und damit auch die Bildung von N₂O und N₂:

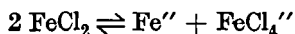


In neutraler Lösung aber wird bei großem Eisenüberschuß das NO an das Ferrosalz gebunden und dadurch der Reduktion zugänglich gemacht.

Zusammenfassung.

Als Zusammenfassung der Arbeit ergibt sich folgendes:

Das koordinativ ungesättigte Eisenatom des Ferrohydroxydes hat das Bestreben sich zu sättigen und zieht aus diesem Grunde Verbindungen oder Moleküle, welche Affinität zum Eisen besitzen, in die innere Sphäre, mit anderen Worten, das Eisenatom oder -ion hat eine große Tendenz zur Komplexsalzbildung. Dies äußert sich bekanntlich auch schon darin, daß z. B. in einer Ferrochloridlösung merkliche Selbstkomplexbildung vorhanden ist:



¹⁾ Baudisch, B. 52, 20. 1919.

Es ist nun als Ergebnis dieser Arbeit festgestellt worden, daß das Eisenatom durch primäre Absättigung einer oder mehrerer Koordinationsstellen Eigenschaften erhält, die es vorher nicht besaß.

So erlangt z. B. das Ferrohydroxyd durch Anlagerung eines Moleküls Sauerstoff oder Alkalis die Eigenschaft Nitrat zu Nitrit zu reduzieren. Hierbei wird das Nitrat nach primärer Anlagerung des Sauerstoffes oder des Alkalis, sekundär ebenfalls an das Eisenatom locker gebunden, wodurch es zerfällt und die Reduktion eintritt.

Durch diese Erkenntnis gelangt man zu einer ganz neuen Anschauung über das Wesen des Eisens als Induktor bei chemischen und lichtechemischen Reaktionen. Es ist gewiß kein Zweifel, daß besonders solche Verbindungen, welche zur Komplexbildung mit Eisen neigen oder sonstwie Affinität zum Eisen besitzen, durch Eisen aktiviert werden. So sind z. B. wie C. Neuberger¹⁾ fand, Weinsäure und Bernsteinsäure sehr beständige Verbindungen. Durch Spuren Ferrosulfat werden sie jedoch außerordentlich lichtempfindlich und erleiden oxydativen Zerfall.

Genau so wird Weinsäure nur dann von H_2O_2 oxydiert, wenn geringe Spuren Eisen vorhanden sind. Dabei kann angenommen werden, daß die Weinsäure und das H_2O_2 durch koordinative Bindung an das Eisen aktiviert worden sind.

Auch bei der Oxydation der Zuckerarten durch Chlor spielt das Eisen vermutlich die Rolle des Induktors. Hier bindet das primär gebildete Zucker-Eisensalz nun koordinativ Chlor an das Eisenatom, was die Aktivierung beider Stoffe veranlaßt. Mit dieser Anschauung steht im Einklang, daß bei dieser Reaktion die Zugabe des Eisens immer vor der Zugabe des zu reduzierenden Stoffes erfolgen muß.

Zwischen Benzol und Brom findet keine Reaktion statt. Sobald aber Eisen hinzukommt tritt lebhaftes Aufkochen ein. Hier dürfte das primär gebildete Ferrobromid die Reaktion einleiten und Benzol sekundär binden, wodurch beide Stoffe aktiviert werden.

Durch die in dieser Arbeit auf Grund experimenteller Tatsachen gefundenen neuen Eigenschaften des Eisenatoms können also manche chemische und physiologische Prozesse in einem neuen Lichte beleuchtet werden.

¹⁾ C. Neuberger, Diese Zeitschr. 29, 229. 1910; 64, 59. 1914.