

ÜBER DIE REAKTION DES PERMANGANATS MIT HYDROXYLAMIN

N. HLASIVCOVÁ und J. NOVÁK

Physikalisches Institut,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8

Eingegangen am 27. Mai 1969

In der Arbeit wird die Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganationen im Medium von Schwefel-, Perchlor- und Phosphorsäure sowie im neutralen und alkalischen Medium potentiometrisch untersucht. Wie festgestellt wurde, verläuft die Permanganatreduktion im Schwefelsäure- und Perchlorsäuremedium in nur einer Stufe bis zum zweiwertigen Mangan, während die Permanganationen in einer 3M übersteigenden Phosphorsäurekonzentration zuerst zu Mangan(III)- und dann zu Mangan(II)-ionen reduziert werden. Im neutralen Medium (Tartrat, Zitrat oder Lösung eines Puffergemisches von Zitronensäure-sekundärem Natriumphosphat) verläuft die Permanganationenreduktion direkt zu zweiwertigem Mangan. Im alkalischen Medium erfolgt jedoch Ausscheidung von vierwertigem Mangan in Form von MnO_2 . In keinem der angeführten Medien verläuft die Reaktion des Permanganats mit Hydroxylamin jedoch so, daß sie zur direkten quantitativen Hydroxylamin- oder Permanganatbestimmung herangezogen werden kann.

In den vorhergehenden Mitteilungen befaßten wir uns mit den Reaktionen des Hydroxylamins mit einigen anorganischen Redoxsystemen¹⁻³. Zweck dieser Mitteilung ist, an die vorhergehenden Untersuchungen der Hydroxylaminreaktionen, und zwar an die der Reaktionen des siebenwertigen Mangans mit Hydroxylamin, anzuknüpfen. Mit der Bestimmung des Hydroxylamins durch Titration mit einer Permanganatmaßlösung befaßten sich Bray und Mitarbeiter⁴.

Auf Grund unserer Erfahrungen gibt auch ihre Bestimmungsmethode keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Wir entschlossen uns daher mit Rücksicht auf die Abhängigkeit des Verlaufs der mittels Permanganats durchgeführten Hydroxylaminooxydation von der Azidität des Mediums, das Problem komplex zu lösen, den bei der Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat herrschenden Mechanismus zu erläutern und gleichzeitig die Ursache der Fehler, welche die Ausarbeitung eines verlässlichen potentiometrischen oder visuellen Verfahrens für die Hydroxylaminbestimmung mittels Permanganats unmöglich machen, aufzuzeigen. Zu diesem Zweck wurde von uns die Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat im Medium von

Schwefel-, Phosphor- und Perchlorsäure sowie in neutralen Medien (Tartrat, Zitrat, Benzoat, Pufferlösungen), desweiteren im alkalischen Medium (Natrium-, Kalium-, Calcium-, Bariumhydroxid, Natriumcarbonat) untersucht.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Es wurde mit 0,05N und 0,02N Kaliumpermanganatlösungen gearbeitet. Die 0,025M Hydroxylaminlösung wurde durch Lösen von 2,05165 g Hydroxylaminsulfat $((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, Mol. Gew. 164,14) in Wasser und Auffüllen auf 1000 ml hergestellt. Der Lösungstiter wurde durch Reaktion mittels Kaliumhexacyanoferrats(III) oder komplexometrisch⁵ kontrolliert. Alle übrigen Chemikalien waren analysenreine Erzeugnisse der Fa. Lachema. Die Apparate sind in den Mitteilungen^{1,2} beschrieben.

ERGEBNISSE

Saures Medium

Die aus den potentiometrischen Titrationen von Kaliumpermanganat mit Hydroxylamin in Schwefelsäure gewonnenen Kurven sind in Abb. 1 angeführt. Das Inflexionspotential gleicherweise wie das formale Potential von $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ wachsen mit steigender Schwefelsäurekonzentration. Bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen ($> 5\text{M}$) zeigt sich bei der Permanganattitration mit Hydroxylamin im oberen Teil der potentiometrischen Kurven die Andeutung einer zweiten Potentialänderung, die durch einen Komplex des Permanganats mit Schwefelsäure und damit durch eine Verschiebung des Redoxpotentials des Permanganats zu den höheren Werten hin verursacht wird.

In der Perchlorsäure wurde der Verlauf der Reaktion des Permanganats mit Hydroxylamin im Bereich von 10^{-2}M bis 5M-HClO_4 untersucht. Die potentiometrischen Kurven sind im ganzen untersuchten Bereich gut entwickelt und symmetrisch und weisen keine Deformationen auf. Der Hydroxylaminverbrauch wird von der Perchlorsäurekonzentration nicht beeinflusst. Das formale Permanganatpotential ändert sich nicht, das Inflexionspotential und das formale Hydroxylaminpotential ändern sich nur langsam mit steigender Perchlorsäurekonzentration.

Ähnlich wie in beiden vorhergehenden Säuren, so auch in Phosphorsäure, wird das Permanganat durch Hydroxylamin reduziert (Abb. 2). Im Medium niedriger Phosphorsäurekonzentrationen ($0,5\text{M}-3\text{M}$) ist die Kurve symmetrisch, im Medium einer 3M übersteigenden Phosphorsäurekonzentration ist sie im oberen Teil deformiert. Diese Deformation zeigt sich in der Andeutung eines neuen Potentialsprungs, der in $10\text{M-H}_3\text{PO}_4$ gut ersichtlich ist. Er wird durch die leichte Bildung von Komplexen des dreiwertigen Mangans mit Phosphationen vom Typ $[\text{Mn}(\text{PO}_4)_x]^{3-3x}$ verursacht ($x = 1$ bis 3 als Zwischenstufe). Der Gesamthydroxylaminverbrauch sinkt jedoch

kontinuierlich mit steigender Phosphorsäurekonzentration. In Tabelle I ist ein Überblick der Daten gegeben, die die potentiometrischen Kurven und formalen Redoxpotentiale in verschiedenen Mineralsäuren betreffen.

Während die Permanganattitration mit Hydroxylamin im sauren Medium gut potentiometrisch indiziert werden kann, verläuft die Reaktion beim umgekehrten Vorgang, d.i. bei der Hydroxylamintitration mit Permanganat erst bei erhöhter Temperatur, der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt ist jedoch schleppend und nicht reproduzierbar und eignet sich nicht für analytische Zwecke. Die Titration kann auch visuell durchgeführt werden, die einzelnen Verbrauchsmengen bewegen sich jedoch in weiten Grenzen zwischen den der Oxydation des Hydroxylamins zu Nitriten und Nitraten entsprechenden Verbrauchsmengen. In keinem Fall können jedoch reproduzierbare Verbrauchsmengen gefunden werden, da der Verbrauch an Titriermittel von der Geschwindigkeit der Kaliumpermanganatzugabe, von der Temperatur der zu titrierenden Lösung und von der Gründlichkeit des Mischens abhängig ist.

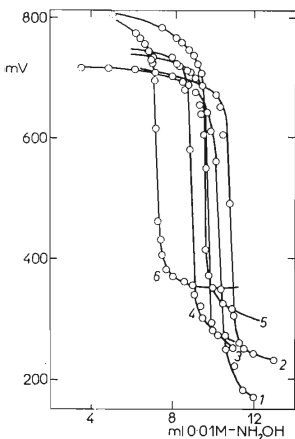


ABB. 1

Titration von 0,05N-KMnO₄ im Schwefelsäuremedium mit 0,01M Hydroxylaminlösung

Kurve 1 0,5M-H₂SO₄, 2 1M-H₂SO₄, 3 2M-H₂SO₄, 4 3M-H₂SO₄, 5 5M-H₂SO₄, 6 7M-H₂SO₄.

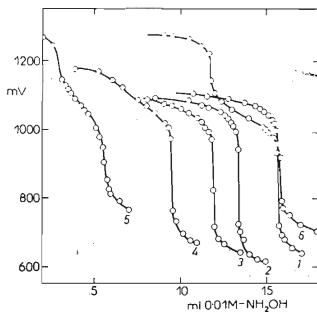


ABB. 2

KMnO₄-Titration im Phosphorsäuremedium mit 0,10M Hydroxylaminlösung

Kurve 1 0,05N-KMnO₄, 0,5M-H₃PO₄; 2 0,05N-KMnO₄, 1M-H₃PO₄; 3 0,05N-KMnO₄, 2M-H₃PO₄; 4 0,05N-KMnO₄, 3M-H₃PO₄; 5 0,05N-KMnO₄, 10M-H₃PO₄; 6 0,08N-KMnO₄, 10M-H₃PO₄.

In den Lösungen wurden bei Verwendung der Infrarotspektrophotometrie Oxydationsprodukte des Hydroxylamins, und zwar Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, fallweise Distickstofftetroxid festgestellt. Nachgewiesen wurde jedoch lediglich Distickstoffmonoxid. Nitrite wurden durch Reaktion mit Rivanol und Nitrate mit Nitron nachgewiesen. Die Mengen der in den einzelnen Medien gefundenen Nitrate sind in Tabelle II angeführt. Der Nitritnachweis kann nur qualitativ erbracht werden.

Neutrales und alkalisches Medium

Bei der Permanganattitration mit Hydroxylamin im neutralen (Zitrat, Tartrat) oder im schwach alkalischen Medium (Puffer: Zitronensäure–sekundäres Natriumphosphat beim pH 8, Natriumphosphat: Puffer Borax–Borsäure beim pH 8) sind die potentiometrischen Kurven im oberen Teil deformiert (Mn^{3+} als Zwischenprodukt) und die Potentialeinstellung geht sehr langsam vor sich. Wiewohl der Potentialsprung deutlich ist, wurden bessere Ergebnisse bei der umgekehrten Titration, d.i. bei der Titration des Hydroxylamins mit Permanganat erreicht. Die potentiometrischen Kurven sind gut entwickelt und zeigen einen ziemlich großen Potentialsprung. Die Gesamtpotentialänderung beträgt 400 bis 500 mV. Das Potential stellt sich bis zum Äquivalenzpunkt gut ein, erst nach dem Äquivalenzpunkt muß auf die Einstellung gewartet werden. Bei der Reaktion wird eine große Menge Gas frei, in dem keine Stickstoffoxide nachgewiesen wurden. Die Lösung wird nicht trüb und die Reaktion ist von Farbänderungen

TABELLE I

Werte der aus den potentiometrischen Kurven für verschiedene Medien von Mineralsäuren gefundenen Potentiale

Medium	Inflexionspotential mV	E/ml	Formale Redoxpotentiale	
			KMnO ₄	NH ₂ OH
0,5–5M-H ₂ SO ₄	950	1 600	1 200	600–850
10M-H ₂ SO ₄	1 200	700	1 475	900
15M-H ₂ SO ₄	1 300	800	1 650	1 100
10 ⁻² M-HClO ₄	700	1 600	1 000	370
10 ⁻¹ M-HClO ₄	800	2 500	1 100	500
0,5–5M-HClO ₄	850–950	1 500	1 200	570–750
0,5–3M-H ₃ PO ₄	850	2 000	1 100	650
5M-H ₃ PO ₄	850	2 100	1 200	650
10M-H ₃ PO ₄ :				
1. Welle	1 200	800	1 300	—
2. Welle	900	2 000	—	650

von Violett über Rot in Gelb bis zur vollständigen Entfärbung begleitet. Im Medium von 0,1M Natriumtartrat ist die Kurve symmetrisch; das Inflexionspotential liegt bei 200 mV, der Richtungskoeffizient im Inflexionspunkt beträgt ungefähr 800 und die Potentialeinstellung ist gut. Aber auch in diesem Medium kann Hydroxylamin mit Permanganat nicht quantitativ bestimmt werden, da auch hier die Reaktion nicht vollkommen eindeutig verläuft; in diesem Medium wurde eine kleine Nitratmenge nachgewiesen (Tab. II).

Im stark alkalischen Medium wurde die Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat im Medium von Natrium-, Kalium, Barium- und Calciumhydroxyd, im Kaliumcarbonat von verschiedener Konzentration oder in Gegenwart komplexbildender Reagentien (Manitol, Zitrat) untersucht. Die Potentialeinstellung ist jedoch in diesen Medien sehr schlecht, es erfolgt Ausscheiden von Mangan(IV)-oxid und auf der Platinelektrode zeigt sich ein Belag. Die Ergebnisse sind nicht reproduzierbar und die Kurven sind deformiert. Der Reaktionsverlauf wird auch bei Temperaturerhöhung nicht besser.

DISKUSSION

Die Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat wurde bereits auf Grund von Literaturquellen⁴ untersucht. Wie die eingehendere Untersuchung des Reaktionsmechanismus zeigte, können Permanganationen scheinbar im Medium von Schwefel-, Perchlor- und Phosphorsäure unter potentiometrischer Indikation mit Hydroxylamin titriert werden. Der Reaktionsverlauf erweist sich jedoch, da gleichzeitig eine Reihe von Reaktionen verläuft, als nicht eindeutig. In Schwefel- und Perchlorsäure ist der Reaktionsverlauf analog, lediglich bei höheren Schwefelsäurekonzentrationen macht sich die Tendenz geltend, mit Permanganationen Komplexe zu bilden, wobei

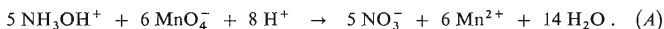
TABELLE II

Nitrate, bestimmt mittels Nitrons nach der Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat

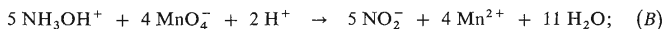
Medium	Gegeben NH ₂ OH, mg	Vorausgesetztes ^a HNO ₃ , mg	Bestimmt	
			HNO ₃ , mg	Theorie, %
5M-H ₂ SO ₄	7,16	13,66	0,06	0,44
10M-H ₂ SO ₄	5,81	11,08	0,26	2,35
1M-H ₃ PO ₄	7,07	13,49	0,79	5,85
5M-H ₃ PO ₄	8,17	15,59	0,23	1,48
0,1M Natriumtartrat	13,47	25,70	0,21	0,82

^a Nach Schema (A).

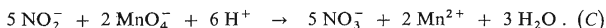
dieser Umstand als Deformation im oberen Teil der potentiometrischen Kurven in Erscheinung tritt. In der leichten Komplexbildung der Mangan(III)-ionen mit Phosphationen ist die Ursache zu erblicken, warum die Permanganattitration mit Hydroxylamin bei steigender Phosphorsäurekonzentration in zwei Stufen verläuft. Die Reaktion $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ ist allerdings nicht vollkommen quantitativ. In Tabelle III ist eine Übersicht über den Verlauf der Reaktion des Permanganats mit Hydroxylamin in verschiedenen Medien gegeben. In sauren Medien nähert sich das Molverhältnis $\text{KMnO}_4 : \text{NH}_2\text{OH}$ auf Grund der potentiometrischen Messungen dem Wert 1 : 1. Die Reaktion verläuft damit scheinbar nach dem Schema



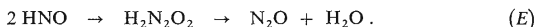
Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, ist die gefundene Nitratmenge im Vergleich zum vorausgesetzten Gehalt äußerst klein. Die Nitrate sind also nicht als Hauptprodukt der Hydroxylaminoxidation anzusehen. Mit Hilfe von Rivanol wurde unmittelbar nach Zugabe des Titriermittels eine hohe Nitritkonzentration in der zu titrierenden Lösung nachgewiesen, gleichgültig, ob Hydroxylamin oder Permanganat als Titriermittel dienen. Wird die Lösung 2–3 Minuten nach Reagenszugabe gemischt, sind die Nitrite bereits nicht mehr nachweisbar, und zwar auch dann nicht, wenn eine der reagierenden Komponenten im Überschuß zugegen ist. Daraus ergibt sich, daß sich die Nitrite als Zwischenstufe der Hydroxylaminoxidation bilden.



weiter reagieren sie mit Permanganatüberschuß



Bei diesem Vorgang handelt es sich in Übereinstimmung mit den Literaturangaben in gleicher Weise wie bei der Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat (A) um einen langsamen Vorgang. Als schnellste Reaktion erweist sich die Reaktion der Nitrite mit dem nichtumgesetzten Hydroxylamin unter Distickstoffmonoxidbildung



Wie aus dem angeführten Schema ersichtlich ist, kann zwar bei der Permanganattitration mit Hydroxylamin der Verbrauch unter potentiometrischer Kontrolle nach Gleichung (A) gefunden werden, der Reaktionsverlauf führt jedoch zu ganz

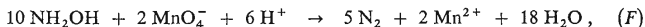
TABELLE III
Verlauf der Reaktion des NH_2OH mit KMnO_4 in verschiedenen Medien

Medium	E^i , mV	Kurvenform	Hauptprodukt	Reproduzierbarkeit der Ergebnisse	Potential-einstellung	Molarverhältnis $\text{KMnO}_4 : \text{NH}_2\text{OH}$
H_2SO_4^a	550	symmetrisch in $> 5M$ zwei Wellen	$\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$	abhängig von der KMnO_4 -Konzentration	langsam	1,065 : 1
HClO_4^a	850—950	symmetrisch	$\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$	gut	langsam	1,1 : 1
H_3PO_4^a	1 200	symmetrisch in $> 5M$ zwei Wellen	$\text{N}_2\text{O}, \text{NO}_3^-$	gut Verbrauch von der H^+ - und KMnO_4 -Konzentration abhängig	langsam	1,05 : 1
NaOH^b						
KOH^b						
BaOH_2^b						
K_2CO_3^b						
Citrat ^b						
Tartrat ^b						
NaF^b	100	unsymmetrisch		schlecht	langsam	
Puffer $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7^-$	200	symmetrisch	N_2	gut	langsam	1 : 3,5
Na_2HPO_4	200	symmetrisch	N_2	gut	gut	1 : 4,3
	200	symmetrisch	N_2	gut	langsam	1 : 3,96
	50	symmetrisch	N_2	gut	langsam	1 : 4,83

^a Titriert NH_2OH , ^b titriert KMnO_4 .

anderen Produkten (siehe Gleichungen (B) – (E)). Das Schema (A) macht sich auch bei der potentiometrischen Indikation geltend. Im Permanganatüberschuß ist Schema (A) als Indikationsprozeß zu werten, der sich vom Gesichtspunkt der Kinetik aus als langsamste Reaktion erweist, für den Elektrodenprozeß jedoch ausreichend und an der Elektrode reversibel ist. Damit wird auch die Tatsache erklärt, warum die Potentialänderung bei der Hydroxylamintitration mit Permanganat schleppend und die Bestimmung des Inflexionspunktes unmöglich ist. Die Reaktion der Nitriten nach (D) und (E) und damit auch deren Existenz wurde durch Überprüfung nachgewiesen, die so durchgeführt wurde, daß der Nitritlösung im Medium von Schwefel-, Perchlor- oder Phosphorsäure ein Überschuß an Hydroxylamin zugegeben wird und daß sein Überschuß (nichtumgesetzte Menge) komplexometrisch bestimmt wird⁵. Mittels des gleichen Vorgangs wurde nachgewiesen, daß die Nitrate nicht mit Hydroxylamin, ja nicht einmal mit Eisen(II)-ionen reagieren, insofern die Reaktion nicht durch Silbersalz katalysiert wird⁶⁻⁸.

Auf Grund der Literaturangaben^{1,9} könnte man annehmen, daß Hydroxylamin im neutralen Medium lediglich zu Stickstoff oxydiert wird und daß damit jedes neutrale Medium zur quantitativen Hydroxylaminbestimmung dienen kann. Hauptprodukt der Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat im neutralen Medium ist Stickstoff:



die Reaktion verläuft aber trotzdem nicht quantitativ, da Nitrit- und Nitratspuren gefunden wurden. Wielwohl die Reaktion des Hydroxylamins mit Permanganat schnell verläuft und das Potential sich gut einstellt, kann sie zur quantitativen Bestimmung nicht herangezogen werden.

Abschließend muß erwähnt werden, daß einige Methoden zur Hydroxylaminbestimmung reproduziert und verglichen wurden, und zwar die Hydroxylaminbestimmung mit Hexacyanoferrat(III) im alkalischen¹⁰, bzw. neutralen Medium⁹, die komplexometrische Bestimmung nach den japanischen Autoren⁵ und die Bestimmung mit Jodmonochlorid¹¹. Die besten Ergebnisse wurden beim Verfahren¹⁰ erreicht, wo sich der Bestimmungsfehler zwischen $-0,5$ bis $-1,8\%$, und zwar in guter Übereinstimmung mit den Autoren, bewegte. Die Bestimmung muß jedoch so durchgeführt werden, daß die Hexacyanoferrat(III)-ionen mit einer Hydroxylaminmaßlösung im Medium von ungefähr 10% KOH titriert werden. Wird die Komponentenanzahl umgekehrt eingesetzt, besteht die Gefahr, daß sich ein kleiner Teil des Hydroxylamins im alkalischen Medium zersetzt und der Bestimmungsfehler sich damit vergrößert. Das Erdeysche Verfahren⁹ zur Hydroxylaminbestimmung im neutralen, bzw. schwach alkalischen Medium (Puffer: Borax-Borsäure beim pH 8) gibt zwar reproduzierbare Werte, die jedoch mit einem erheblichen Fehler (bis $7,5\%$) behaftet sind. Der Fehler der Hydroxylaminbestimmung nach den

japanischen Autoren⁵ über das dreiwertige Eisen mit komplexometrischer Analysenbeendigung (ca. -5%) weist auf den komplizierten Verlauf mit einer zum Stickstoff führenden Nebenreaktion hin. Die Methode nach Číhalík und Terebová¹¹ ist auf Grund unserer Erfahrungen für die Hydroxylaminbestimmung nicht geeignet. Die potentiometrische Bestimmung mit Rücktitration des Jodmonochloridüberschusses mit Hydrazin in 1M-HCl ist mit einem großen Fehler behaftet. Auch die direkte visuelle Titration des Jodmonochlorids mit Hydroxylamin, wo Stärke als Indikator dient, gibt keine besseren Ergebnisse. Die Reproduzierbarkeit wird stark vom Volumen der zu titrierenden Lösung und von der Geschwindigkeit der Titriermittelzugabe beeinflusst. Sämtliche Bestimmungen wurden zehnmal durchgeführt.

Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. J. Hejduk und Dipl.-Ing. L. Stupka für die Durchsicht der Handschrift unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4410 (1967).
2. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4410 (1967).
3. Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift 34, 3995 (1969).
4. Bray W. C., Simpson M. E., MacKenzie A. A.: J. Am. Chem. Soc. 41, 136 (1919).
5. Horiuchi Yoshizo, Shimozi Michiyoshi: Iwate Daigaku Kagakubu Kenkyu Hokoku 20, 63 (1957); Chem. Abstr. 69, 32801 (c) 1968).
6. Premi P. R., Cornfield A. H.: Analyst 92, 196 (1967).
7. Brenner J. M., Shaw K.: Analyst 80, 626 (1955).
8. Cotte J., Caham E.: Bull. Soc. Chim. France 1946, 542.
9. Erdey L., Koltai L., Swehla G.: Anal. Chim. Acta 27, 363 (1962).
10. Vulterin J., Zýka J.: Chem. listy 48, 839 (1954).
11. Číhalík J., Terebová K.: Chem. listy 50, 1768 (1956).

Übersetzt von K. Grundfest.