

BESTIMMUNG VON HYDROXYLAMINDISULFONATEN IN GEGENWART VON HYDROXYLAMMONIUM- UND AMMONIUMIONEN

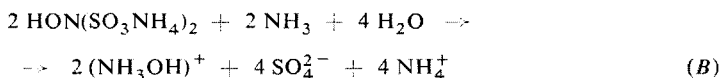
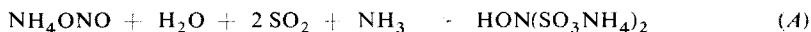
E. HILLEROVÁ und Z. ŠÍR

*Institut für theoretische Grundlagen der chemischen Technik,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 165 02 Prag - Suchbát*

Eingegangen am 27. Dezember 1974

Es wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Hydroxylamindisulfonaten sowohl bei Gegenwart von Hydroxylammonium-, Ammonium- und Sulfationen als auch in Gegenwart von Cyclohexanonoxim und Cyclohexanon in der wäßrigen Phase des Eintritts, bzw. des Austritts des Oximationsprozesses von Cyclohexanon mittels einer Bis(hydroxylammonium)sulfatlösung vorgeschlagen. Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Hydroxylamindisulfonaten im wäßrigen alkalischen Medium mittels Silberoxids unter Entstehen einer intensivvioletten Nitrosodisulfonationensalzlösung.

ϵ -Aminocaprolactam wird mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung von Cyclohexanonoxim erzeugt, das man zum Großteil aus Cyclohexanon und Hydroxylammoniumsulfat herstellt. Die technische Lösung des Hydroxylammoniumsulfats gewinnt man durch Modifikation des zweistufigen Raschig-Verfahrens¹ aus Ammoniumnitrit und Schwefeldioxid mittels der Reaktionen (A) und (B)



und enthält neben einer merklichen Ammoniumsulfatmenge auch Reste von nichthydrolysiertem Hydroxylamindisulfonat. Zwecks Kontrolle des Verlaufs der Cyclohexanonoximation muß daher zur Bestimmung der Hydroxylamindisulfonaten am Eintritt und Austritt des Oximationsprozesses eine entsprechende Methode zur Verfügung stehen, die also auch für Lösungen, die eine veränderliche Menge von Hydroxylammonium- und Ammoniumionen enthalten, geeignet ist.

In dieser Arbeit gelangte die erstmalig von Raschig² beschriebene und später von Seel und Degener³ verwertete Reaktion zur Anwendung, bei der durch Oxydation von Hydroxylamindisulfonaten, beispielsweise durch Silberionen, Permanganat oder andere Oxydationsmittel eine dunkelvioletten Lösung von Nitrosodisulfonaten nach der Gleichung (C)



entsteht. Es wurden von uns für den reproduzierbaren Verlauf dieser Oxydation mit Silberoxid auch in Gegenwart von Ammonium- und Hydroxylammoniumionen Bedingungen gefunden, bei denen die entstandene Färbung genügend stabil ist.

EXPERIMENTELLER TEIL UND ERGEBNISSE

Chemikalien und Apparatur

Kaliumhydroxylamindisulfonat wurde aus Kaliumnitrit und Natriumbisulfid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mittels Kristallisation gereinigt⁴. Beim Aufbewahren der trockenen Substanz bei ungefähr 0°C ging die Zersetzung des Produktes sehr langsam vor sich; noch nach mehreren Monaten war der Gehalt an Aktivkomponente unverändert. Bei Raumtemperatur zersetzten sich die etwas feuchten Präparate im Verlauf weniger Tage vollständig. Selbst das Aufbewahren im evakuierten Exsikkator über P₂O₅ bewährte sich nicht. Die Konzentration der zur Bestimmung der Werte der molaren Absorptivität verwendeten Lösungen wurde folgendermaßen bestimmt: Im Medium eines Acetatpuffers (pH 5,6) wurden vorerst mittels direkter jodometrischer Titration unter potentiometrischer Kontrolle die Reste der Ionen der schwefligen Säure liquidiert; nach pH-Einstellung mittels eines Boratpuffers auf den Wert 9,8 wurde dann das Hydroxylamindisulfonat mit einer Standardjodlösung von bekanntem Volumen oxydiert, deren nichtverbraucher Überschuß mittels einer Standardarsenitlösung rücktitriert wurde.

Silberoxid wurde durch Fällen einer heißen Silbernitratlösung mit einer heißen Natriumhydroxidlösung, Aufkochen des entstehenden Gemisches und mehrfaches Heißwasserdekantieren hergestellt. Das Präparat wurde im feuchten Zustand aufbewahrt.

Die Borat- (pH 9,8) und Acetat- (pH 5,6)-Pufferlösung, die Maß- und andere verwendete Lösungen wurden aus analysereinen Chemikalien hergestellt.

Die Oxydation des Hydroxylamindisulfonats wurden in einem mit Kühlmantel versehenen 100 ml-Bechergläschen durchgeführt. Die pH-Werte während der Oxydation wurden mit Hilfe des „Precision-pH-Meters OP-205“ mit Glas- und Merkursulfatelektrode (Radelkis, Budapest) gemessen. Die bei 540 nm durchgeführten spektrophotometrischen Messungen wurden mittels des mit 1- und 5 cm-Quarzküvetten versehenen Apparats „SF-4“ vorgenommen.

Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion (C)

Bei der photometrischen Bestimmung des Hydroxylamindisulfonations nach Seel und Degener³ wird zur kalten, stark alkalischen Lösung Silbernitrat solange zugegeben, bis sich schwarzes Silberoxid auszuscheiden beginnt, worauf die Absorbanz des violetten Filtrats gemessen wird. Bei präzisem Einhalten der Bedingungen dieser Arbeitsvorschrift wurden von uns nichtreproduzierbare Ergebnisse gewonnen. Unter diesen Bedingungen kann offenbar mit Rücksicht auf den azidobasischen Charakter der Reaktion (C) im Reaktionsgemisch ein konstanter pH-Wert nicht aufrecht erhalten werden. Auf Grund unserer Beobachtung ist die Intensität der entstandenen Färbung vom pH-Wert des Mediums abhängig. In starkalkalischer Lösung ist sie sehr niedrig und nimmt schnell ab. Dies kann entweder durch schnelle Zersetzung des entstehenden Nitrosodisulfonates⁵ oder durch niedrige Silberionenkonzentration verursacht werden, die mit wachsendem pH-Wert sinkt. Zwecks Vermeidung großer

pH-Schwankungen, die die Reaktion (C) bei Verwendung von Silbernitrat im Alkali-hydroxidmedium begleiten, bewährte sich bei der Oxydation feuchtes Silberoxid. In Abb. 1 ist die pH-Abhängigkeit der Absorbanz der Nitrosodisulfonationen veranschaulicht, die durch bei der Oxydation von Standardmengen der Hydroxylamin-disulfonationen gewonnenes Nitrodisulfonation verursacht wurde. Der optimale pH-Wert bewegt sich offensichtlich in Grenzen von 11,0–11,5.

Molare Absorptivität

Zur Bestimmung der Werte dieser Größe wurden wäßrige Natriumhydroxylamindisulfonatlösungen herangezogen, deren Konzentration mittels des oben angeführten Verfahrens bestimmt wurde. Bei den Versuchen wurden die im nachfolgenden Arbeitsgang angeführten Optimalbedingungen eingehalten. In einigen Fällen wurden dem Reaktionsgemisch desweiteren entweder Ammoniumsulfat oder Hydroxylammoniumsulfat oder beide Substanzen gleichzeitig zugegeben. Ihre Konzentration wurde so gewählt, daß sie der Zusammensetzung der technischen Lösungen vor Eintritt in den Oximationsreaktor und nach dem Austritt aus ihm entsprachen. Wie festgestellt wurde hat keine der beiden Substanzen Einfluß auf den Verlauf und das Ergebnis der Bestimmung. Bei Verwendung von Standardlösungen des Kaliumhydroxylamindisulfonats wurde für die molare Absorptivität des Nitrosodisulfonations der Wert $20,21 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ mit einer Durchschnitts-Standardabweichung $s = \pm 0,12$ gefunden.

In den technischen Hydroxylammoniumsulfatlösungen, die in annähernden Mengen von 140 g/l Hydroxylammoniumsulfat in den Oximationsreaktor eintreten, bzw. mit 20–30 g/l Hydroxylammoniumsulfat aus ihm austreten und durchwegs 40 g/l Ammoniumsulfat enthalten, wurden 2,0–19,0 g/l $\text{HON}(\text{SO}_3)^{2-}$, berechnet

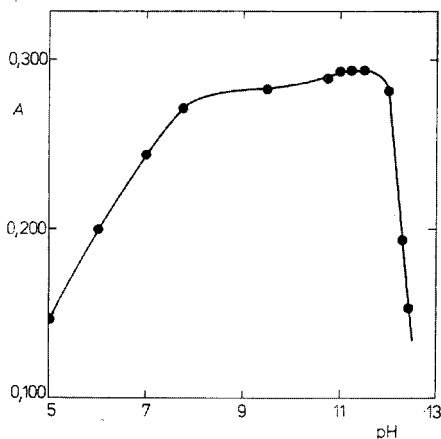


ABB. 1

Abhängigkeit der Absorbanz der Nitrosodisulfonationenlösung vom pH-Wert

Gegeben stets 196 mg $\text{HON}(\text{SO}_3\text{K})_2$,
Endvolumen 50 ml, 540 nm, 1 cm-Küvetten.

aus drei- bis fünfmal wiederholten Bestimmungen, gefunden. Es wurden 16 Proben verschiedenen Ursprungs analysiert, wobei jede Serie mittels einer Standardzugabe kontrolliert wurde, die annähernd 50–120% des vorausgesehenen Gehaltes an Hydroxylamindisulfonation entsprach.

Bei der Analyse der aus reinen Chemikalien bestehenden Modellproben betrug der relative Bestimmungsfehler 3%. In den in den Oximationsreaktor eintretenden oder aus ihm austretenden, mittels der Methode der Standardzugabe von Hydroxylaminsulfonat analysierten technischen Lösungen waren sämtliche Ergebnisse mit einer negativen Abweichung behaftet, deren Wert bei den oben angeführten Gehalten der bestimmten Komponente 5 Rel.% nicht überstieg.

Arbeitsgang

In das mit einem Kühlmantel versehene Bechergläschen werden 10–30 ml Probelösung eingemessen, worauf mit Wasser auf 30 ml aufgefüllt und der pH-Wert durch Zugabe von 30% Natriumhydroxidlösung unter potentiometrischer Kontrolle auf ungefähr 10,8 eingestellt wird. Das Silberoxid wird in kleinen Anteilen zugegeben. Zuerst wird das Hydroxylammoniumion unter N_2O - und Wärmeentwicklung oxydiert. Die Geschwindigkeit der Oxydationsmittelzugabe wird durch die Temperatur des Reaktionsgemisches, die $20^\circ C$ nicht übersteigen soll, reguliert. Solange aus der Lösung N_2O -Blasen entweichen, ist nicht alles Hydroxylamin oxydiert. An den Gefäßwänden bildet sich hierbei ein Silberspiegel. Nach Beendigung dieser ersten Reaktion muß einige Minuten bis zur vollständigen Oxydation von sämtlichem Hydroxylamin gewartet werden, dessen Rest später mit dem entstehenden Nitrosodisulfonat reagieren könnte. Durch weitere Ag_2O -Zugaben werden die Ammoniumionen in den Komplex gebunden, wobei durch NaOH-Zugabe der pH-Wert auf ungefähr 10,8 gehalten wird. Wenn der Ammoniakgeruch bereits sehr schwach ist, wird der pH-Wert auf 11,2–11,4 erhöht, worauf man nach Zugabe von annähernd 2 g Ag_2O den pH-Wert durch NaOH- oder Essigsäurezusatz von neuem einstellt und das Gemisch unter Rühren 20–30 Minuten reagieren läßt. Daraufhin wird nach Absetzen des Niederschlags mit dichtem Papierfilter in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, worauf der Niederschlag gut gewaschen wird. Das Filtrat wird bis zur Marke aufgefüllt und die Absorbanz wird sofort bei 540 nm in 1- oder 5 cm-Küvetten gegen Wasser gemessen.

LITERATUR

1. Raschig F.: Liebigs Ann. Chem. 241, 183 (1887).
2. Raschig F.: *Schwefel- und Stickstoffstudien*, S. 148. Verlag Chemie, Leipzig—Berlin 1924.
3. Seel F., Degener E.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 284, 101 (1956).
4. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, S. 383. G. Brauer, Leipzig 1954.
5. Nickless G.: *Inorganic Sulphur Chemistry*, S. 657. Elsevier, New York 1968.

Übersetzt von K. Grundfest.