

Analytische Studien an anorganischen Stickstoffverbindungen. I

Eine photometrische Bestimmung von Hyponitrit

Von H. HOLZAPFEL und O. GÜRTLER

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Es wurde eine photometrische Bestimmungsmethode ausgearbeitet, mit deren Hilfe noch $5 \cdot 10^{-5}$ mMol Hyponitrit mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,5\%$ bestimmt werden kann. Die Oxydation in alkalischer Lösung wurde eingehend untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktion



nur in Gegenwart von Silber(I)- und Kupfer(II)-Ionen quantitativ verläuft. Das dabei entstandene Nitrit wurde nach C. A. PARKER mit α -Naphthylamin photometrisch bestimmt.

Gleichzeitig wurde eine Methode zur Reindarstellung von verdünnten Natriumhyponitritlösungen beschrieben

Zur Bestimmung von Hyponitrit sind zahlreiche Methoden bekannt geworden. Eine der ältesten, die von THUM¹⁾ stammende manganometrische Titration, wird auch heute noch verwandt. Dagegen werden acidimetrische Verfahren wegen der großen Zersetzungsgeschwindigkeit der Hydrogenhyponitritstufe kaum noch benutzt, ebensowenig haben sich die auf der Schwerlöslichkeit des Silberhyponitrits beruhenden Verfahren aus ähnlichen Gründen bzw. wegen ihrer großen Störanfälligkeit durchsetzen können. In den letzten Jahrzehnten haben OZA und Mitarb.²⁾ zahlreiche Methoden zur Bestimmung von Hyponitrit in Gegenwart von Salzen anderer Säuren mitgeteilt. Bei ABEL³⁾ findet sich eine bis 1939 weitgehend vollständige Übersicht über Hyponitrit-Bestimmungsmethoden. Heute wird man häufig spektralphotometrische Verfahren im nahen Ultraviolett⁴⁾ anwenden. Auch ist es möglich, die Farbreaktion von Hyponitrit mit Kaliumperjodat und

¹⁾ A. THUM, Mh. Chem. **14**, 294 (1893).

²⁾ T. M. OZA, Z. analyt. Chem. **159**, 139.

³⁾ E. ABEL, Mh. Chem. **85**, 441 (1954).

⁴⁾ ADDISON, GAMLEN, THOMPSON, J. chem. Soc. [London] **1952**, 338.

Resorcin nach CORBET⁵⁾ oder nach VEPŘEK-ŠIŠKA⁶⁾ zur quantitativen Bestimmung zu verwenden.

Wir benötigten ein empfindliches und genügend genaues Verfahren zur Hyponitritbestimmung, um die Zersetzung und Bildung von Hyponitrit im Verlaufe von Reaktionen kinetisch untersuchen zu können.

Nach THUM¹⁾ sollte man Hyponitrit in alkalischer Lösung quantitativ mittels Permanganat zu Nitrit oxydieren können, nach CAMBI⁷⁾ mittels Natrium-aquo-pentacyano-ferrat(III). Wir wählten das Permanganat als Oxydationsmittel, da man seinen Überschuß und seine Reduktionsprodukte aus der oxydierten Lösung leicht wieder entfernen kann. Anschließend braucht man das Nitrit nur noch nach einem der bekannten Diazotierungs- und Kupplungsverfahren photometrisch zu bestimmen.

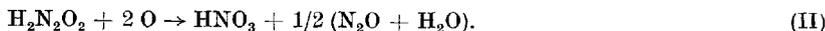
Obwohl man nach THUM¹⁾ erwarten müßte, daß ein Mol Hyponitrit zwei Mol Nitrit liefert, erhielten wir bei solchen Versuchen meist nur etwa 80% der theoretischen Ausbeute an Nitrit. Exakte Untersuchungen zeigten, daß diese Minderbefunde nicht auf Verluste von Hyponitrit durch Zersetzung beruhen konnten. Später fanden wir, daß Silber- und auch Kupferionen bereits in sehr geringer Konzentration bewirken, daß alles Hyponitrit quantitativ in Nitrit überführt wird. Die Silberkonzentration in der Oxydationslösung muß wenigstens $4 \cdot 10^{-8}$ Mol/l betragen.

Zur Oxydation von Hyponitrit mit Permanganat in alkalischer Lösung

A. THUM¹⁾, der die manganometrische Bestimmung von Hyponitrit einführte, verfuhr so, daß er die alkalische Hyponitritlösung in überschüssige, alkalische Permanganatlösung gab, einige Zeit einwirken ließ, ansäuerte, nochmals einige Zeit wartete, um schließlich das überschüssige Permanganat zurückzutitrieren. Bei dieser Arbeitsweise werden pro Mol Hyponitrit ziemlich genau vier Gramm Atome Sauerstoff verbraucht, die Oxydation führt zu Nitrat:



Oxydiert man dagegen sofort in saurem Milieu, so wird sehr viel weniger, etwa nur die Hälfte, Sauerstoff verbraucht:



Die THUMSche Methode wurde häufig in dem Sinne angegriffen (s. z. B. GMELIN, Stickstoff-Band, 8. Aufl., 881 und ABEL³⁾), daß sie sehr schwankende oder sogar unrichtige Werte liefere. Auf Grund der Tatsache, daß ein

⁵⁾ CORBET, *Biochem. J.* **29**, 1094 (1935).

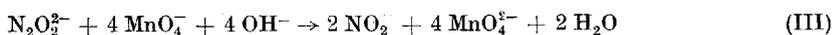
⁶⁾ VEPŘEK-ŠIŠKA u. Mitarb., *Chem. Listy* **52**, 43 (1958) und *ibid.* **52**, 410.

⁷⁾ L. CAMBI, *Gazz. chim. Ital.* **59**, 770.

alkalisches Reaktionsgemisch von Permanganat und Hyponitrit fast ausschließlich Manganat(VI), aber kaum Braunstein bildet, ließ ABEL³⁾ schließen, daß „Überschuß“ von Permanganat so verstanden werden muß, daß seine Menge zur Oxydation von Hyponitrit zu Nitrit bequem ausreicht, auch wenn es nur zu Manganat reduziert wird.

Um die ABELSche Auffassung nachzuprüfen, führten wir folgende Versuchsreihe durch:

Zu vorgelegten Mengen von 0,1 n Permanganat von 15–10 ml, die mit Natronlauge auf eine Konzentration von 0,4 Mol/l gebracht worden waren, wurden je 20 ml einer durch Natronlaugezusatz genügend stabilisierten Hyponitritlösung von 0,0063 Mol/l gegeben. Entsprechend der THUMSchen Vorschrift¹⁾ wurde nach 15 Minuten angesäuert und nach weiteren 5 Minuten das noch vorhandene bzw. aus Manganat rückgebildete Permanganat jodometrisch zurücktitriert. Insgesamt verbrauchen 20 ml obiger Hyponitritlösung etwa 10,6 ml 0,1 n Permanganat. Man erhält also bei allen Versuchen einen Überschuß an Permanganat zum Zurücktitrieren. Für den vollständigen Ablauf der Gleichung



sind aber rund 26,5 ml 0,1 n Permanganatlösung notwendig, die bei einigen Versuchen (bei Vorlage von 15, 20 und 25 ml 0,1 n Permanganatlösung) nicht erreicht wurden. Falls ABELS Auffassung zu Recht bestand, mußten bei diesen Versuchen also Fehler auftreten, indem weniger Permanganatlösung verbraucht wurde, als der Gl. (I) entspricht. Abb. 1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

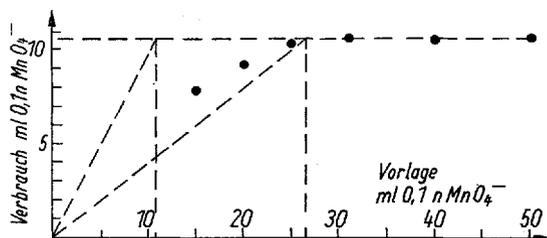


Abb. 1. Hyponitrit-Bestimmung. Verbrauch von MnO_4^- als Funktion der verfügbaren Menge

Bei ihrer Betrachtung fällt sofort auf, wie beträchtlich der erwartete Minderverbrauch ist, wenn die ABELSche Forderung, daß mindestens das 2,5fache der insgesamt verbrauchten Menge an Permanganatlösung vorzulegen ist, nicht eingehalten wird. In der Darstellung herrscht im rechten Feld Überschuß an Permanganat in bezug auf Gl. (III). Man sieht, daß dort tatsächlich die Mengen an verbrauchten Permanganat konstant sind und der verwandten Menge Hyponitrit und der Gl. (I) entsprechen. Anders im mittleren Feld, wo zwar hinsichtlich der Gl. (I) ebenfalls noch Überschuß an Permanganat vorhanden ist, aber nicht mehr gegenüber Gl. (III). Unter diesen Bedingungen wird offenbar nur soviel Hyponitrit in alkalischer Lösung oxydiert, bis alles Permanganat in Manganat übergegangen ist;

säuert man dann an, so bildet sich aus letzterem durch Disproportionierung Permanganat zurück, und dieses oxydiert nun in saurer Lösung die aus dem noch nicht oxydierten Hyponitrit gebildete untersalpetrige Säure. Dies erfolgt aber nach Gl. (II). Demgemäß liegen die gefundenen Permanganat-Werte im mittleren Feld nicht auf der weniger steilen der beiden schrägen, gestrichelten Linien — diese ist für den Fall berechnet, daß die Oxydation des Hyponitrits nur in alkalischer Lösung nach Gl. (III) erfolgt — sondern etwa auf der Winkelhalbierenden zwischen der durch die im rechten Feld befindlichen richtigen Werte gelegten Waagerechten und der weniger steil verlaufenden schrägen Linie. Würde dagegen auch Manganat-Ion in alkalischem Milieu Hyponitrit oxydieren, dann müßten sich die Werte im mittleren Feld ebenfalls noch auf der Waagerechten befinden und dürften erst nach Erreichen des Schnittpunktes der Waagerechten mit der steileren Linie entsprechend dieser abnehmen.

Man erkennt aus der Abbildung ohne weiteres, daß die THUMSche Methode, auch wenn die beiden Forderungen, daß die erste Stufe in alkalischer Lösung erfolgen und das Permanganat in Überschuß vorhanden sein soll, scheinbar erfüllt waren, häufig zu fehlerhaften Werten führte und deshalb oft ungünstig beurteilt wurde.

Nachdem die ABELSchen⁸⁾ Forderungen durch sorgfältige Untersuchungen bestätigt wurden und im Natriumformiat ein geeignetes Reduktionsmittel zur Beseitigung des überschüssigen Permanganats und des bei der Oxydation in alkalischer Lösung entstandenen Manganats gefunden wurde, stellte sich bei der anschließenden photometrischen Nitritbestimmung nach PARKER⁸⁾ heraus, daß nicht, wie nach THUM¹⁾ erwartet, aus einem Mol Hyponitrit zwei Mol Nitrit entstehen, sondern Streuwerte um 80% der theoretischen Ausbeute. Nach eingehenden Untersuchungen wurde schließlich festgestellt, daß die Oxydation nur in Gegenwart von Silber(I)- oder Kupfer(II)-Ionen quantitativ zum Nitrit verläuft.

Oxydation von Hyponitrit mit Permanganat in alkalischer Lösung in Gegenwart von Silber(I)- oder Kupfer(II)-Ionen

Für die Oxydationsversuche wurden zu je 20 ml 0,1 n KMnO_4 -Lösung je 5 ml 2 n Natronlauge sowie die in Tab. 1 verzeichneten Mengen Silbernitrat- bzw. Kupfersulfatlösung und dazu je 5 ml 0,01 m Natriumhyponitritlösung (1,32 n an Natronlauge) gegeben. Die erhaltenen Nitritwerte sind in Tab. 1 in Prozent der theoretischen Ausbeute angeführt.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß bei der manganometrischen Oxydation von Hyponitrit in alkalischer Lösung eine quantitative Überführung zum Nitrit stattfindet, wenn in der Probelösung eine Silbernitrat- bzw. Kupfersulfatkonzentration von mindestens $4 \cdot 10^{-8}$ Mol/l zugegen ist.

⁸⁾ C. A. PARKER, *Analyst* 74, 112 (1949).

Tabelle 1

Zugabe AgNO_3 ($1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) ml	Oxydation zum Nitrit %	Zugabe CuSO_4 ($1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l) ml	Oxydation zum Nitrit %
0,4	81,5	0,4	82,5
0,7	83,5	0,7	83,0
0,9	83,5	0,9	83,5
1,0	100,0	1,0	99,0
1,2	99,0	1,2	100,0
1,5	99,0	1,5	100,0

Um die besten Bedingungen für die photometrische Hyponitritbestimmung zu ermitteln, wurden die Konzentrationen an Permanganat, Natronlauge und Hyponitrit bei der Oxydation variiert. Bei allen Versuchen wurde die Silberkonzentration in den Oxydationsgemischen auf mindestens $4 \cdot 10^{-8}$ Mol/l gebracht.

Einfluß der Permanganatkonzentration

Bei diesen Versuchen wurden je 0,05 mMol Hyponitrit oxydiert, wozu nach Gl. (III) 10 ml 0,1 n Permanganatlösung erforderlich sind. Die Natriumhydroxid-Konzentration betrug 0,4–0,5 Mol/l.

Tabelle 2

Gegeb. $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ mMol	Zugeg. 0,1 n MnO_4^- ml	Gef. NaNO_2 mg = %
0,05	2	3,6 52,5
0,05	4	5,2 76,0
0,05	6	6,0 88,0
0,05	8	6,4 94,0
0,05	10	6,7 98,5
0,05	15	6,8 99,5
0,05	20	6,7 98,5

Einfluß der Natriumhydroxidkonzentration

Für die Versuche wurden je 10 ml 0,1 n Permanganatlösung, 0,05 mMol Natriumhyponitrit in 5 ml 1,32 n Natriumhydroxidlösung und die in Tab. 3 angeführten Wasser- und Natriumhydroxid-Mengen verwendet.

Wie Tab. 3 zeigt, steigt die Nitritausbeute nur von 96–99%, wenn die NaOH-Konzentration von 0,3–0,4 Mol/l erhöht wird.

Tabelle 3

Zugegeben:		Im Gemisch:	Gefunden:	
H ₂ O	2n NaOH	NaOH	NaNO ₂	
ml	ml	Mol/l	mg	%
13,8	1,2	0,30	6,6	96,0
12,3	2,7	0,40	6,8	99,5
10,8	4,2	0,50	6,7	98,5
9,3	5,7	0,60	6,9	100,0
6,3	8,7	0,80	6,8	99,5

Einfluß der Hyponitritkonzentration

Die Versuche wurden in 0,5 n Natronlauge bei überschüssiger Permanganatmenge unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Tabelle 4

Hyponitritkonz.	Nitritausbeute
Mol/l	%
$1 \cdot 10^{-3}$	97,0
$1 \cdot 10^{-4}$	99,5
$1 \cdot 10^{-5}$	98,0
$1 \cdot 10^{-6}$	97,5

Wie die Ergebnisse zeigen, übt die unterschiedliche Hyponitritkonzentration auf die Nitritausbeute keinen nennenswerten Einfluß aus.

Die zur Aufstellung der Hyponitriteichkurve für die photometrische Bestimmung verwandte Natriumhyponitritlösung sollte nach der THUMSchen Methode eingestellt werden. Da die eingestellte Lösung dann nicht mehr verdünnt werden sollte, weil hiermit wegen der Zersetzlichkeit des Hyponitrits unkontrollierbare Konzentrationsänderungen verbunden sein können, wurde die THUMSche manganometrische Hyponitritbestimmung zu einer Halbmikromethode umgestaltet.

Eine manganometrische Mikro-Bestimmung von Hyponitrit

Besonders ungünstig wirkt sich bei der THUMSchen Methode der Umstand aus, daß um Gl. (III) zu erfüllen, sehr viel Permanganatlösung verwendet werden muß, von der nur ein kleiner Teil verbraucht wird. Aus diesem Grunde schien es bei der Mikro-Bestimmung angebracht, die Permanganatlösung nicht abzumessen, sondern einzuwägen und ebenso die zur Rücktitration benötigte Thiosulfatlösung, soweit sie als 0,1 n Lösung verwandt wurde, durch Wägung zu bestimmen und nur den letzten kleinen Rest

des Jods mittels 0,01 n Thiosulfatlösung maßanalytisch zu bestimmen. Auf diese Weise wird dann die Genauigkeit so weit erhöht, daß die Abweichungen vom Mittelwert selten mehr als ein Prozent betragen.

Da bei der photometrischen Methode ohnehin mit größeren Fehlern gerechnet werden mußte, erschien das Verfahren genügend genau; außerdem wurden von der Hyponitritlösung, die zur Aufstellung der Eichkurve diente, vier Bestimmungen ausgeführt und das Mittel aus ihnen verwandt.

Aufstellen der Eichkurve

Die Bedingungen für die Oxydation des Hyponitrits wurden so gewählt, daß Änderungen der Konzentrationen an Lauge und Permanganat die Nitritausbeute nicht beeinflussen konnten. Die Natriumhydroxidkonzentration betrug im Gemisch 0,40–0,60 Mol/l, die Permanganatkonzentration 0,06–0,07 Val/l und die Hyponitritkonzentration stieg maximal bis etwa $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l. Die Nitritbestimmung erfolgte nach der Methode von C. A. PARKER⁸⁾. Zur Beschleunigung der Diazotierungsreaktion wurden den Proben ein Milliliter einer 0,1 n Kaliumbromidlösung zugesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 gesammelt.

Tabelle 5

Zur Oxydation ($1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l ml $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{mg Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$)		Extinktion gemessen	
		E	= %
0,5	0,0053	0,0414	100
1,0	0,0106	0,0775	100
1,5	0,0159	0,1189	100
2,0	0,0212	0,1490	97,5
2,5	0,0265	0,1903	98,0
3,0	0,0318	0,2365	100
3,5	0,0371	0,2679	99,0
4,0	0,0424	0,3095	99,5
4,5	0,0477	0,3466	99,5
5,0	0,0530	0,3874	100
5,5	0 0583	0 4150	97,5
6,0	0,0636	0,4561	99,0
6,5	0,0689	0,4815	98,5
7,0	0,0742	0,5088	97,0

Der Tabelle kann entnommen werden, daß mit diesem Verfahren noch $5 \cdot 10^{-5}$ mMol Hyponitrit genau bestimmt werden kann. Die erzielten Werte sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,5\%$ behaftet. Ein Nachteil der Methode ist, daß sie bei Anwesenheit von größeren Mengen an Hydroxylamin und Nitrit versagt. Bei Gegenwart einer höchstens äquimolaren Menge

Nitrit führt indirekte Analyse zum Ziel, indem einmal ohne Aufoxydation das Nitrit und zum anderen nach Aufoxydation die Gesamttextinktion bestimmt wird.

Diskussion der Ergebnisse

Als Ergebnis der durchgeführten Versuche kann festgestellt werden, daß die mit Permanganat durchgeführte Oxydation von Hyponitrit in 0,4—0,6 n NaOH-Lösung nur in Gegenwart von Silber(I)- oder Kupfer(II)-Ionen quantitativ zu Nitrit erfolgt; dazu reichen bereits 0,17 µg Silbernitrat bzw. 0,16 µg Kupfersulfat unter den angeführten Bedingungen aus.

Die an sehr reinen Natriumhyponitritlösungen durchgeführten Oxydationsversuche ohne Zusatz der erwähnten Metallionen zeigten Streuwerte um 80% an.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlußfolgert werden, daß die Anwesenheit der genannten Ionen auf die Oxydation zum Nitrit katalytisch fördernd wirkt. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, daß die von einigen bereits erwähnten Bedenken bezüglich der Anwendbarkeit der THUMSchen Methode nur insofern berechtigt sind, als die Zweifel sich auf die erste Oxydationsstufe in alkalischer Lösung beziehen. Durch die katalytisch bewirkte quantitative Überführung des Hyponitrits in das Nitrit waren die Voraussetzungen geschaffen, sehr kleine Hyponitritmengen photometrisch, mit Hilfe der PARKERSchen Methode, zu bestimmen. Beim Auftragen der in der Tab. 5 erhaltenen Extinktionswerte gegen die eingesetzten Milliliter Hyponitritlösung entsteht eine Gerade, die dem Gültigkeitsbereich des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes entspricht.

Praktischer Teil

Die Herstellung reiner Hyponitritlösungen

Die für die Versuche verwendeten Standard-Hyponitritlösungen wurden einmal nach ABEL⁹⁾ und zum anderen nach BRAUER¹⁰⁾ hergestellt. Die entstandenen alkalischen Hyponitritlösungen wurden anschließend nicht mit AgNO₃ umgesetzt, sondern über eine mit dem Kationenaustauscher WOFATIT KPS in Na-Form gefüllten Austauschersäule von noch vorhandenen Schwermetallspuren gereinigt und in einer mit dem Anionenaustauscher WOFATIT SBW in OH-Form gefüllten Austauschersäule festgehalten und mit 1 n NaOH-Lösung eluiert. Eventuell vorhandene Nitrit- und Nitratspuren werden vom Anionenaustauscher auf Grund ihrer viel größeren relativen Affinitätswerte¹¹⁾ bedeutend stärker adsorbiert, während Hyponitrit bereits nach kurzem Vorlauf im Eluat erscheint. Die so in sehr reiner Form hergestellte Hyponitritlösung wurde mit 2 n NaOH-Lösung auf einen den ABELSchen Forderungen entsprechenden Alkaligehalt von 1,32 n gebracht. Die auf diese

⁹⁾ E. ABEL, Mh. Chem. **72**, 1 (1939).

¹⁰⁾ G. BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie, F. Enke-Verlag (1951).

¹¹⁾ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem. **34**, 91 (1966).

Weise stabilisierte Lösung wird am besten im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt. Zur Katalyse wurden Reagenzlösungen verwendet, die durch Verdünnung einer 0,001 n AgNO_3 - bzw. 0,001 n CuSO_4 -Lösung hergestellt und die $1,7 \cdot 10^{-4}$ mg AgNO_3 /ml bzw. $1,6 \cdot 10^{-4}$ mg CuSO_4 /ml enthielten. Die verwendeten Trennsäulen besaßen einen inneren Durchmesser von 10 mm und eine Länge von 1000 mm, das angewandte Harz wurde in analysenreiner Form benutzt.

Zur photometrischen Bestimmung wurde eine genau eingestellte Standard-Lösung von $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ in 1,32 n NaOH-Lösung verwendet. Daraus wurden 14 Proben in 300 ml ERLLENMEYER-Kolben gegeben, in denen je 10 ml KMnO_4 , etwa $2 \cdot 10^{-4}$ mg AgNO_3 bzw. CuSO_4 und die einen Gesamtalkaligehalt von etwa 0,5 n entsprechenden Milliliter 2n NaOH vorgelegt waren. Nach 15 Minuten wurden 10 ml 0,2 m Natriumformiatlösung und 2 Tropfen einer gesättigten Eisen(III)-sulfatlösung zugesetzt, 5 Minuten unter schwachen Sieden gehalten und anschließend in 250 ml Maßkölbchen vom entstandenen Braunstein abfiltriert. Nach mehrfachem Waschen der Filter wurden die Kölbchen zur Marke aufgefüllt und davon 25 ml zur photometrischen Bestimmung abpipettiert. Die Ergebnisse sind in der Tab. 5 wiedergegeben.

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1966.