

Analytische Studien an anorganischen Stickstoffverbindungen. II

Notiz über die Bestimmung von Hyponitrit in Gegenwart von Hydroxylamin, Ammoniak und anderen Stickstoffbasen

VON H. HOLZAPFEL und O. GÜRTLER

Inhaltsübersicht

Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Hyponitrit in Gegenwart von Hydroxylamin, Ammoniak und anderen Stickstoffbasen mit Hilfe des Ionenaustauschverfahrens ausgearbeitet. Zur Abtrennung des Hyponitrits von den Stickstoffbasen wurde der stark basische Kationenaustauscher „WOFATIT KPS“ verwendet. Die Methode kann auch für die Reindarstellung von Hyponitrit angewandt werden.

Vor einiger Zeit haben die Verfasser¹⁾ eine Methode zur photometrischen Bestimmung von Hyponitrit veröffentlicht, die jedoch in Gegenwart von anderen Stickstoffverbindungen mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist. So werden Hydroxylamin, Ammoniak und andere Stickstoffbasen in alkalischer Lösung gleichfalls zu Nitrit oxydiert und stören die Hyponitritbestimmung sehr. Zur Umgehung dieser Störung wurde mittels Natriumamalgam versucht, das Hydroxylamin durch Reduktion bis zum Ammoniak zu beseitigen. Die Reduktion verläuft jedoch zu langsam und darüber hinaus zeigte es sich, daß selbst Ammoniak in Gegenwart von Permanganat in alkalischer Lösung wenn auch kleine, so doch zu Fehlern führende Nitritmengen bildet. Da die oben erwähnten Stickstoffbasen leicht in Kationen überführt werden können, bietet sich die Abtrennung dieser die Hyponitritbestimmung störenden Verbindungen geradezu an. Voraussetzung dafür ist, daß entweder Hyponitrit bzw. untersalpetrige Säure mittels eines stark basischen Anionenaustauschers oder die Stickstoffbasen mit Hilfe eines sauren Kationenaustauschers abgetrennt werden. Die erste Variante ist langwieriger und umständlicher und birgt die Gefahr der teilweisen Zersetzung der untersalpetrigen Säure bzw. des Hyponitrits in sich. Die zweite Variante setzt

¹⁾ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem., Mitt. I, 35, 59 (1967).

voraus, daß freie untersalpetrige Säure stabil genug ist und sich in der für die Ionenaustauschtrennung notwendigen Zeit nicht merklich zersetzt. Aus eigenen Versuchen über die Stabilität der untersalpetrigen Säure im sauren pH-Bereich und nach den Ergebnissen der Arbeit von BUCHHOLZ²⁾ ist diese im pH-Bereich 1—3 recht gut beständig. Nach eigenen Messungen ist die Zersetzung der untersalpetrigen Säure bei 20 °C bei dem pH-Wert 2 und bei 0 °C bei dem pH-Wert 3 am geringsten. Nachdem feststand, daß die untersalpetrige Säure im pH-Bereich 2—3 ähnlich stabil wie das Hyponitrit-Ion im pH-Bereich 13—14 ist, mußten praktische Versuche bestätigen, daß beim Freisetzen der untersalpetrigen Säure durch einen Ionenaustauscher in der H-Form keine Verluste eintreten.

Die am stark sauren Kationenaustauscher „WOFATIT KPS“ in der H-Form durchgeführten Versuche zeigten, daß die Verluste an Hyponitrit bzw. untersalpetriger Säure viel kleiner als die bei der photometrischen Bestimmung üblicherweise auftretenden Fehler sind und somit vernachlässigt werden können. Die Abtrennung der untersalpetrigen Säure bzw. des Hyponitrits von den genannten Stickstoffbasen, die am Kationenaustauscher haftenbleiben, gelingt nach dieser Methode mühelos und in relativ kurzer Zeit, wenn der analysenreine Austauscher entsprechend vorbehandelt wurde. Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn die nutzbare Volumkapazität des verwendeten Austauschers das fünffache der Menge der abzutrennenden Stickstoffbasen ausmacht und sowohl die Säulenfüllung als auch die zu trennende Lösung vor der Trennung auf etwa 5 °C abgekühlt wird. Die so in reiner Form im Eluat anfallende untersalpetrige Säure kann entweder sofort weiter verwendet oder nach dem in¹⁾ beschriebenen Verfahren mit 1,32 n NaOH stabilisiert werden.

²⁾ J. R. BUCHHOLZ u. R. E. POWELL, J. Amer. chem. Soc. 85, 509 (1963).

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1966.