

Analytische Studien an anorganischen Stickstoffverbindungen. III

Analytische Bestimmung von Hyponitrit, Nitrit, Nitrat und Nitrohydroxylaminat nebeneinander

Von H. HOLZAPFEL und O. GÜRTLER

Inhaltsübersicht

Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten auf dem Gebiet der anorganischen Stickstoffverbindungen wurde eine Methode zur Bestimmung von Hyponitrit, Nitrit, Nitrat und Nitrohydroxylaminat nebeneinander ausgearbeitet. Die einzelnen Anionen können dabei im Gemisch in einem Konzentrationsbereich von 2–20 mg vorliegen. Die Methode liefert reproduzierbare Werte, die im Bereich von 4–20 mg mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,5\%$ behaftet sind. Außerdem wird eine modifizierte chromatometrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Nitrat beschrieben.

Die analytische Bestimmung von Hyponitrit, Nitrit, Nitrat und Nitrohydroxylaminat wurde auf Grund der bisherigen Untersuchungen der Stickstoffverbindungen und der dabei gewonnenen Ergebnisse (s. Mitt. I u. II) ausgearbeitet. Dazu wurden sämtliche für die Bestimmungsmethode geeigneten Verfahren erfaßt, überprüft und teilweise verwendet. Sehr gut eigneten sich die Methoden von ANGELI¹⁾ und THUM²⁾ für die Bestimmung des Nitrohydroxylaminats bzw. des Hyponitrits, dann die von VEPŘEK-ŠIŠKA³⁾ und die von PARKER⁴⁾ für die Bestimmung des Nitrohydroxylaminats und des Nitrits sowie die manganometrische Nitritbestimmung und schließlich auch das durch eigene Versuche ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung von Hyponitrit und Nitrat⁵⁾⁶⁾.

Versuchsdurchführung

Es wurde dabei so verfahren, daß zunächst die Summe der in der Lösung vorhandenen Hyponitrit-, Nitrit- und Nitrohydroxylaminat-Mengen durch manganometrische Titration

¹⁾ A. ANGELI, Sammlung chem. u. chem. techn. Vorträge **13**, 1 (1908) und Gazz. chim. Ital. **34**, 55 (1904).

²⁾ A. THUM, Mh. Chem. **14**, 294 (1893).

³⁾ J. VEPŘEK-ŠIŠKA, Chem. Listy **52**, 43 (1958) und ibid. **52**, 410 (1958).

⁴⁾ C. A. PARKER, J. chem. Soc. (London) **1947**, 772.

⁵⁾ u. ⁶⁾ H. HOLZAPFEL u. O. GÜRTLER, J. prakt. Chem., Mitt. I, II, **35**, 59, 68 (1967).

in alkalischer und anschließend saurer Lösung in bereits genau beschriebener Weise (siehe Mitt. I, diese Zeitschrift) bestimmt wurde.

Anschließend wurde in einem weiteren aliquoten Teil der Lösung das Nitrohydroxylaminat mittels der photometrischen Methode nach VEŘEK-ŠIŠKA³⁾ bestimmt. Die übrigen Anionen stören dabei nicht. Danach wurde ein weiterer aliquoter Teil der Lösung abpipetiert und das in der Lösung vorhandene Nitrit mit Hilfe eines eigens dafür entwickelten Verfahrens von den übrigen Anionen abgetrennt.

Das Verfahren beruht auf der Überführung des Nitrits in das Diazoniumsalz des p-Nitranilins und anschließenden Ionenaustausch mit dem Kationenaustauscher „WOFATIT KPS“:



Das Verfahren wird so durchgeführt, daß die Probelösung in eine auf 0 °C gekühlte Mischung von 90 ml gesättigter, wäßriger p-Nitranilinlösung und 1n H₂SO₄ (bis pH 1) gegeben und etwa 10 Minuten bei Zimmertemperatur sich selber überlassen wird, nachdem noch 1 ml KBr-Lösung zugefügt wurde. Darauf wird die Lösung auf eine kleine Säule (0,785 cm² · 25 cm) gebracht, die mit WOFATIT KPS in der H-Form gefüllt ist. Die durchgelaufene Lösung wird in einem Maßkolben aufgefangen und die Säulenfüllung mit bidestilliertem Wasser nachgewaschen. Nachdem der Maßkolben zur Marke aufgefüllt wurde, kann die vom Nitrit befreite Lösung zur Hyponitritbestimmung verwendet werden.

Bei der Anwendung dieses Verfahrens auf das obige Anionengemisch wird neben Nitrit auch das Nitrohydroxylaminat, durch Zersetzung in N₂O und NO₂⁻, vollständig aus der Lösung entfernt.

Das unverändert durch die Säule gelaufene Hyponitrit kann sowohl manganometrisch als auch photometrisch nach den bereits erwähnten Methoden bestimmt werden.

Das gleichfalls unverändert durch die Säule gelaufene Nitrat wird anschließend nach der im folgenden Text beschriebenen Methode ermittelt.

Die Nitritkonzentration wird aus der Differenz des durch manganometrische Gesamtgehaltsbestimmung erhaltenen Wertes und der ermittelten Summe Nitrohydroxylaminat-Hyponitrit berechnet. In der folgenden Tabelle sind die erzielten Werte zusammengestellt.

Tabelle 1

Vorgegeben:				Gesamtverbrauch an 0,1 n KMnO ₄ für NO ₂ ⁻ , N ₂ O ₃ '' u. N ₂ O ₂ ''	Photometr. gefund. Na ₂ N ₂ O ₃ = KMnO ₄	Manganomet. gefund. Na ₂ N ₂ O ₂ = KMnO ₄	Be-rechn. NaNO ₂	MnO ₄ ⁻ 0,1 n	Gef. NaNO ₃		
mg	mg	mg	mg							ml	mg = ml
2	2	2	2	3,10	2,0	1,00	2,0	1,50	2,1	0,60	2,0
4	4	4	4	6,10	4,0	1,95	4,0	3,00	4,0	1,15	4,1
6	6	6	6	9,25	6,0	2,95	6,1	4,55	6,0	1,75	5,9
8	8	8	8	12,30	8,0	3,95	8,1	6,05	7,9	2,30	8,0
10	10	10	10	15,35	10,0	4,90	10,0	7,55	10,0	2,90	10,1
6	20	16	12	19,00	20,0	9,85	6,1	4,60	15,8	5,55	12,1
14	4	20	15	18,30	4,0	1,95	14,1	10,60	19,8	5,75	15,0
20	15	4	20	23,65	15,0	7,40	20,0	15,10	4,0	1,15	20,2

Eine modifizierte chromatometrische Nitrat-Bestimmung

Die Bestimmung von Nitrat wurde mit Hilfe einer modifizierten chromatographischen Methode durchgeführt. Als Maßreagenzien dienen 0,1 n Eisen(II)-sulfat und 0,1 n Kaliumdichromat. Die indirekte volumetrische Bestimmung erfolgte mit Hilfe von 10 ml Büretten, wobei die mit der Eisen(II)-sulfatlösung gefüllte Bürette mit einem 15-cm-Glasröhrchen verbunden ist, in dem feinverteiltes Cadmiumamalgam eingefüllt ist. Dadurch gelangt stets reines Eisen(II)-sulfat zur Reaktionslösung. Beide Maßlösungen werden vor und nach jeder Meßreihe überprüft. Als Indikator wird Ferroin verwendet, das durch Auflösen von 0,025 Mol 0,0'-Phenanthrolin-Monohydrat in einer säurefreien 0,025 molaren Eisen(II)-sulfatlösung hergestellt wird. Die günstigste Farbstärke wird durch Zugabe eines Tropfens zu 150—200 ml Lösung erhalten. Am Äquivalenzpunkt schlägt die in Gegenwart von Eisen(II)-salzlösung rotviolett gefärbte Lösung nach blaugrün um.

Durchführung der Nitratbestimmung

Zur Probelösung, die 1—20 mg NaNO_3 enthalten kann, werden 10 ml 0,1 n FeSO_4 -Lösung und 10 ml konz. HCl gegeben. Als Gefäß dient ein 300-ml-Langhalskolben mit Schliffeinsatz. Dann wird die Lösung mit 20 ml konz. H_2SO_4 vorsichtig unterschichtet. Anschließend wird der Kolben mit einem Schliffstopfen, der innen mit einem Tropfenfänger und außen mit einem schräg angebrachten Ableitungsröhrchen mit Regulierhahn versehen ist, gut verschlossen. Nachdem der Hahn geöffnet ist, wird die Lösung etwa 5 Minuten unter schwachem Sieden gehalten. Die Lösung färbt sich dabei über dunkelgrün nach hellgelb. Unter Wasserkühlung wird auf das doppelte Volumen mit bidestilliertem Wasser verdünnt, mit einem Tropfen Ferroin versetzt und mit 0,1 n $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung titriert. Aus vorgelegter FeSO_4 -Lösung und verbrauchter $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -Lösung wird der Nitratgehalt errechnet. Die Bestimmungen sind durchschnittlich mit einem mittleren Fehler von $\pm 1,5\%$ behaftet.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. August 1966.