

H at $x = H$ distance
x at $x = x$ distance
calc calculated values
exp experimental values

REFERENCES

1. Steiner L., Kolář V.: This Journal 33, 2207 (1968).
2. Kolář V.: *Thesis*. Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1967.
3. Kolář V.: Chem. Eng. Sci. 24, 1285 (1969).
4. Lívanský K., Kolář V.: This Journal, in press.
5. Steiner L., Kolář V.: This Journal 34, 2908 (1969).

Translated by V. Staněk.

ÜBER DIE VANADYLREAKTION

R. BENEŠ und J. NOVÁK

Physikalisches Institut,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6

Eingegangen am 24. Februar 1969

In den vorhergehenden Mitteilungen beschäftigten wir uns mit den Reaktionen des Hydroxylamins mit Vanadin(II)-, (III)- und (V)-ionen^{1,2} im Medium von Mineralsäuren oder in Gegenwart chelatbildender Reagentien. Als Endpunkt der Reaktion von Hydroxylammoniumsalzen mit Vanadinionen im sauren Medium ergaben sich Vanadylionen. Auf Grund von Literaturangaben sinkt durch pH-Erhöhung über den Wert 7 das formale Potential des Redoxsystems von +1,00 V im sauren Medium auf -0,75 V im alkalischen Medium und die Vanadylionen werden zu einem starken Reduktionsreagens. Wird dieses als Maßreagens verwendet, erfordert die Arbeit mit ihm eine inerte Atmosphäre³. Lingane und Meites⁴ stellten fest, daß Vanadylionen im Alkalicarbonatmedium das lösliche Salz VOCO_3 bilden, und sie fanden im pH-Bereich von 6,7–9,4 eine anodische Welle mit einem vom pH-Wert stark abhängigen Halbwellenpotential. Vor kurzem wurde von Sixta und Šulcek⁵ ein binärer Komplex des vierwertigen Vanadins mit Hydroxylamin beim pH-Wert 3–4 mit dem Absorptionsmaximum bei 220 nm beschrieben. In der vorliegenden Arbeit machten wir es uns zur Aufgabe, die Angaben, welche die gegenseitige Reaktion der Hydroxylammoniumsalze mit Vanadylionen im alkalischen Medium zum Gegenstand haben, zu ergänzen, da dieses System in der Literatur bisher nicht untersucht wurde.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Vanadylsulfat. Eine 0,05M Lösung wurde durch Lösen von 5,4262 g $\text{VO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (Fa. Merck, Darmstadt) in Wasser hergestellt und auf 500 ml aufgefüllt. Der Lösungsfaktor wurde durch Oxydation der Vanadylionen im 0,5M H_2SO_4 -Medium mit Persulfat bestimmt^{6,7}.

Hydroxylammoniumsulfat wurde durch Lösen von 4,1035 g $(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in Wasser hergestellt und auf 500 ml aufgefüllt. Die übrigen verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Die verwendeten Apparate wurden ebenso wie die Einrichtung zur Reinigung des Inertgases von Sauerstoff in den vorhergehenden Mitteilungen beschrieben⁸.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Medium von Alkalihydroxid oder Ammoniak entsteht bei hohen Vanadylionenkonzentrationen zufolge der Hydrolyse eine braune Fällung. Erst bei einer unter 0,002M liegenden Konzentration sind die Lösungen klar und farblos. Die Hydroxylaminzugabe bei der potentiometrischen Titrationen macht sich durch einen Potentialsprung im Bereich von -1150 bis -760 mV geltend. Die Potentialeinstellung geht sehr langsam vor sich und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist mit Schwierigkeiten verbunden. Eine Besserung wurde weder durch Änderung der Hydroxidkonzentration im Bereich von 0,01–5M, noch durch Temperaturerhöhung oder Wahl des Hydroxid-Typs erreicht. Eine höhere Hydroxidkonzentration verursacht lediglich die Verschiebung der gesamten Kurve nach den negativeren Potentialwerten hin. Das Verhältnis des Hydroxylamins zum Vanadyl im Wendepunkt entspricht dem Verhältnis 1 : 2.

Im Medium von 0,5–5M Natrium- oder Kaliumcarbonat bewegt sich das formale Redoxpotential des Systems $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_3^-$ um -880 mV. Das Potential des Wendepunktes bei der

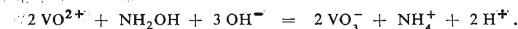
TABELLE I
Titration von Vanadylionen

Gegeben V^{4+} , mg	Gefunden V^{4+} mg	Abweichung mg
12,73	12,72	-0,01
	12,92	+0,19
	12,68	-0,05
17,83	17,88	+0,05
	17,98	+0,15
	17,72	-0,11
25,47	25,45	-0,02
	25,55	+0,08
	25,40	-0,07

Titration mit Hydroxylamin liegt bei -600 mV. Im Medium von Lithiumcarbonat, das aus Löslichkeitsgründen nicht mit einer $0,2M$ übersteigenden Konzentration hergestellt werden kann, ist der obere Kurventeil stark deformiert und das Potential des Wendepunktes liegt beim Wert von -460 mV GKE. In allen Fällen geht jedoch zum Unterschied von den Alkalihydroxidmedien die Potentialeinstellung der Indikatorelektrode schnell vor sich und ist gut reproduzierbar. Ebenso ist auch der Verbrauch an Titrationsreagens gut reproduzierbar und entspricht exakt dem Verhältnis $1 : 2$ (Tab. I).

Im Medium von Ammoniumcarbonat, Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat oder im Gemisch von Alkali- und Ammoniumcarbonat verläuft die Reaktion der Vanadytionen mit Hydroxylamin nicht. Erst nach der pH-Einstellung auf einen 10 übersteigenden Wert erfolgt die potentiometrisch jedoch schlecht verfolgbare Reaktion. In Gegenwart chelatbildender Reagentien (Tartrat, Citrat, Chelaton 3, Chelaton 1, Benzoat, Salicylat, Phenolat im Gemisch mit Alkalicarbonat oder -hydroxid) verläuft zwar die gegenseitige Reaktion, die Potentialänderung geht jedoch sehr langsam vor sich und ist praktisch unverwendbar. In Gegenwart von Triäthanolamin und Alkalicarbonat oder -hydroxid oder Ammoniak verläuft die Oxydation der Vanadytionen mit Hydroxylamin langsam, die Lösung färbt sich jedoch im Hydroxylaminüberschuß zufolge des Entstehens eines ternären Komplexes von Vanadat(V) mit Triäthanolamin und Hydroxylamin markant rot⁹.

Wie aus den angeführten Ergebnissen hervorgeht, verhält sich Hydroxylamin gegenüber den Ionen des vierwertigen Vanadins im alkalischen Medium wie ein Oxydationsreagens, während es selbst zum Ammoniumion reduziert wird:



Die Reaktion kann im Medium von $5-0,5M$ Natrium- oder Kaliumcarbonat unter Verwendung einer inerten Atmosphäre potentiometrisch gut verfolgt werden, und zwar gleichgültig, ob es sich um die Titration eines Hydroxylaminüberschusses mit Vanadytionen oder um die Titration von Vanadytionen mit Hydroxylammoniumsalz handelt. In Gegenwart von Alkalihydroxiden oder komplexbildenden Reagentien wird der Reaktionsverlauf verlangsamt und die potentiometrische Bestimmung des Äquivalenzpunktes wird damit undurchführbar. Die Reaktion kann zur Hydroxylaminbestimmung nur in reinen Lösungen herangezogen werden; sie wird in Gemischen mit Hydrazin oder Sulfit sowie in Gegenwart von chelatbildenden Reagentien unmöglich gemacht.

LITERATUR

1. Beneš R., Novák J.: diese Zeitschrift, im Druck.
2. Beneš R., Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift, im Druck.
3. Vulterin J.: Chem. listy 53, 1113 (1959).
4. Lingane J. J., Meites L.: J. Am. Chem. Soc. 69, 1882 (1947).
5. Sixta V., Šulcek Z.: diese Zeitschrift, im Druck.
6. Dikshitulu L. S. A., Gopala Rao G.: Z. Anal. Chem. 189, 421 (1962).
7. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4403 (1967).
8. Tenygl J.: Chem. listy 58, 573 (1964).
9. Hartkamp H.: Z. Anal. Chem. 202, 13 (1964).

Übersetzt von F. Grundfestová.