

## REAKTION VON VANADAT(V)-IONEN IM SAUREN MEDIUM

R. BENEŠ, N. HLASIVCOVÁ und J. NOVÁK

*Physikalisches Institut,*

*Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8*

Eingegangen am 9. Februar 1970

In den letzten Jahren wurden die Reaktionen des Hydroxylamins mit Rücksicht auf die gute Definierbarkeit der Hydroxylammoniumsalze zwecks deren Verwendung als Maßreagens eingehender untersucht. Von Bujáková<sup>1</sup> wurde die Reaktion einer Reihe von Oxydationsmitteln mit Hydroxylamin potentiometrisch überprüft. Von den Autoren der Arbeit<sup>2</sup> wurde die Reaktion von Cer(IV)-salzen sowohl im sauren Medium, wo sie die Geschwindigkeitskonstante in guter Übereinstimmung mit den in Arbeit<sup>3</sup> angeführten Angaben bestimmten, als auch im Alkalicarbonatmedium<sup>4</sup>, wo die Reaktion einen stöchiometrischen Verlauf unter Stickstoffbildung aufweist, untersucht. Die Reaktion des Hydroxylamins mit Kobalt(III)-salz wurde von Šrámková<sup>5</sup> überprüft, in den Arbeiten<sup>6,7</sup> wird die Reaktion mit Mangan(II)-salz und mit Permanganat untersucht.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Chemikalien und Apparate

0,05M Hydroxylaminsulfatlösung wurde stets nach sieben Tagen durch Lösen des Präparats in destilliertem Wasser hergestellt und ihr Titer wurde mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung vom bekannten Titer bestimmt<sup>8</sup>. Die 0,1M Ammoniumvanadat(V)-Lösung wird durch Lösen von 11,697 g reiner Substanz in destilliertem Wasser in der Hitze bereitet. Nach Lösen werden 50 ml 6M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, worauf mit destilliertem Wasser auf 1 Liter aufgefüllt wird. In Gegenwart von Säure wird die Lösungsstabilität erhöht<sup>9</sup>. Der Lösungstiter ist stabil und wurde durch Rücktitration eines Eisen(II)-Ionenüberschusses mit 0,05M Kaliumpermanganat unter potentiometrischer Kontrolle bestimmt. Es wird zuerst bei Normaltemperatur zum ersten Potentialsprung und erst nach Erhitzen auf 90–90°C zum zweiten Potentialsprung titriert<sup>10</sup>.

Die potentiometrischen Messungen wurden mittels des Apparats „Azidimeter AK“ (Metra, Prag) mit Platin- und gesättigter Kalomelektrode durchgeführt.

Für die photometrischen Messungen im Ultraviolett- und sichtbaren Bereich gelangte das Spektrophotometer VSU/I (Zeiss, Jena) oder das Pulfrich-Photometer mit Elpho-Einrichtung von demselben Erzeuger zur Anwendung. Die spektrophotometrischen Messungen im Infrarotbereich wurden mit Hilfe des sowjetischen Spektrophotometers IKS 14 durchgeführt.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das fünfwertige Vanadin verhält sich zum Unterschied vom zwei- und dreiwertigen gegenüber Hydroxylamin im sauren Medium wie ein Oxydationsmittel. Mit Rücksicht auf den verhältnismäßig kleinen Wert des formalen Vanadin-Redoxpotentials ( $E(V^V \rightarrow VO^{2+}) = +1,00 - 1,30$  V) (siehe<sup>11-13</sup>) verlaufen die Reaktionen bei Raumtemperatur sehr langsam. Durch Erhitzen der Lösungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht.

Bei der potentiometrischen Titration im Mineralsäuremedium (Schwefel-, Chlorwasserstoff-, Phosphor- und Perchlorsäure) wurde von uns nach Hydroxylaminzugabe zur Vanadat(V)-

Lösung eine nichtausgeprägte Potentialänderung beobachtet. Eine entwickelte potentiometrische Kurve wurde nur im 6M Phosphorsäuremedium bei der Temperatur von 85--95°C gewonnen. Die Gesamtpotentialänderung vollzog sich im Bereich von +940 bis -430 mV mit dem Wendepunkt bei 630 mV. Die Kurvenform ist symmetrisch, eine Asymmetrie zeigt sich bei steigender Säurekonzentration. Die Potentialeinstellung geht jedoch langsam vor sich, die Verbrauchsmenge ist von der Größe der Titriermittelezugabe und von der Dauer des Potentialablesens abhängig. Ein ähnliches Verhalten wurde von uns auch im Schwefelsäuremedium beobachtet.

Auf Grund der Feststellung, daß die potentiometrischen Messungen im gegebenen Fall sehr zeitraubend sind und, soweit es sich um die Gewinnung reproduzierbarer Werte handelt, keine befriedigenden Resultate geben, wurden von uns für die weitere Untersuchung der Reaktion des fünfwertigen Vanadins mit Hydroxylamin photometrische Messungen herangezogen.

Es wurde von uns die Absorbanz von Lösungen gemessen, die durch Mischen von 5 ml 0,1M Vanadat(V)-Lösung mit der entsprechenden Mineralsäure- und 0,1M Hydroxylaminlösungsmenge im Gesamtvolumen von 25 ml hergestellt wurden. Die Extinktion wurde nach 30, 60 und 120 Minuten sowie nach 24 Stunden bei verschiedenen Hydroxylaminkonzentrationen bei der Wellenlänge  $\lambda$  420 nm gemessen. Ein Beispiel der gewonnenen Kurven für die 0,5 und 9N-Chlorwasserstoffsäurekonzentrationen ist in Abb. 1 angeführt.

Aus den Kurvenschnittpunkten wurden von uns die Molverhältnisse  $\text{VO}_3^-:\text{NH}_2\text{OH}$  für verschiedene Mineralsäurekonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Danach bildet sich durch Oxydation des Hydroxylamins mit den Ionen des fünfwertigen Vanadins hauptsächlich Stickstoff und eine veränderliche Distickstoffmonoxidsmenge. Diese Voraussetzung wurde durch Analyse der Gasphase unter Verwendung der Infrarot-Spektrophotometrie und durch chemische Analyse der nichtumgesetztes Vanadat(V) enthaltenden Lösungen bestätigt. In schwachsauren Lösungen wurden weder Nitrite noch Nitrate nachgewiesen. Erst in Lösungen mit höherer Wasserstoffionenkonzentration wurden durch Reaktion mit Rivanol Nitrite festgestellt, deren Konzentration sich mit steigender Mineralsäurekonzentration erhöht. Daraus ergibt sich, daß die Hydroxylaminoxidation mit Vanadat(V) mittels nachfolgender Schemata ausgedrückt werden kann:

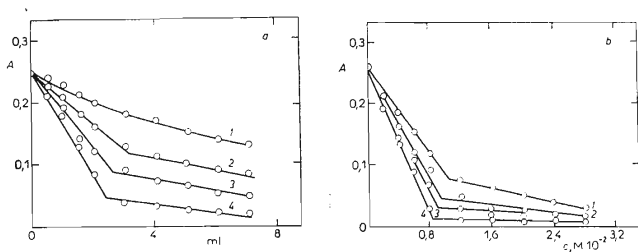
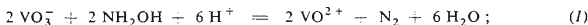


ABB. 1

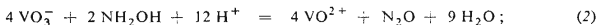
Abhängigkeit der Absorbanz des Reaktionsgemisches von der  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration bei verschiedener Zeitdauer

1 30 min, 2 60 min, 3 120 min, 4 24 Std. a 0,5M-HCl, b 9M-HCl.  $\lambda$  420 nm.

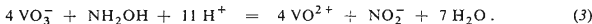
für das schwachsaure Medium (0,01–0,05M-H<sup>+</sup>):



für das stärker saure Medium (0,1–9M-H<sup>+</sup>):



für das starksaure Medium (9M-HCl, 11M-HClO<sub>4</sub>, 10M-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)



Im mäßigsauren Medium überwiegt die Reaktion zu Stickstoff, mit steigender Azidität erhöht sich der Distickstoffmonoxidgehalt. Es existiert jedoch keine scharfe Aziditätsgrenze zwischen der Reaktion zu Distickstoffmonoxid und Nitriten. Diese Tatsache steht in Übereinstimmung mit der Änderung des formalen Redoxpotentials  $V^V/\text{VO}^{2+}$ , das mit wachsender Azidität ansteigt.

Da die Reaktion des Hydroxylamins mit Vanadat(V) stark zeitabhängig ist (Abb. 2), bedienen wir uns für die kinetischen Berechnungen der photometrischen Messungen. Aus der Konzentrationsänderung des fünfwertigen Vanadins in Abhängigkeit von der Zeit wurden von uns unter Verwendung der Tangentenmethode die Reaktionsordnungen mit Bezug auf die einzelnen Reaktionskomponenten für die einzelnen Säuremedien bestimmt. Die gewonnenen Ergebnisse sind übersichtlich in den Tabellen I und II angeführt. Wie aus den Werten der in Tabelle II angeführten Reaktionsordnungen ersichtlich ist, ist in der Reaktion des Hydroxylamins mit Vanadat(V) ein System von Reaktionen zu erblicken<sup>14</sup>. Bei der Reaktion des Hydroxylamins mit Vanadat(V), die im sauren Medium zu eindeutig nachweisbaren Produkten (Stickstoff, Distickstoffmonoxid und Nitrit) führt, handelt es sich nicht um einen einfachen Vorgang. Die Hydroxylaminooxydation kann über Nitroxyl<sup>16</sup>, mittels Radikalzerfalls<sup>17</sup> oder über das Amid der salpetrigen Säure<sup>18</sup> verlaufen.

Aus den durchgeführten Messungen kann zwischen den einzelnen Mechanismen nicht entschieden werden. Da jedoch in der Lösung das Ammoniumion nicht nachgewiesen wurde, ist der Verlauf der Hydroxylaminooxydation über das Amid der salpetrigen Säure ausgeschlossen. Auf Grund der Angaben von Jander<sup>15</sup> und der gefundenen Werte für die Reaktionsordnung können die Schemata für die einzelnen Medien zusammengestellt werden. In Medien, in denen

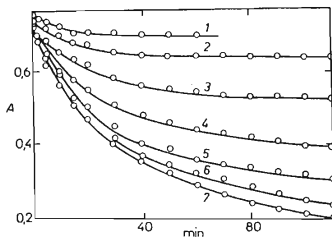


ABB. 2

Abhängigkeit der Absorbanz des Reaktionsgemisches von der Zeit für verschiedene  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen

M-NH<sub>2</sub>OH.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1  $2 \cdot 10^{-3}$ , 2  $4 \cdot 10^{-3}$ ,  
3  $8 \cdot 10^{-3}$ , 4  $1,2 \cdot 10^{-2}$ , 5  $1,6 \cdot 10^{-2}$ ,  
6  $2,0 \cdot 10^{-2}$ , 7  $2,4 \cdot 10^{-2}$ . 2M-HCl,  $2 \cdot 10^{-2}$ M-NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>.

TABELLE I

Übersicht der Ordnungen der Reaktion des Hydroxylamins mit Vanadat(V) mit Bezug auf das Hydroxylamin und Vanadat(V) im Medium verschiedener Mineralsäuren

Medium 2M	Reaktionsordnung mit Bezug auf	
	Hydroxylamin	Vanadat(V)
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,06	0,83
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00	1,00
HCl	1,07	0,90
HClO <sub>4</sub>	1,02	0,90

TABELLE II

Übersicht der Ordnungen der Reaktion des Hydroxylamins mit Vanadat(V) mit Bezug auf Phosphor-, Schwefel- und Perchlorsäure

Reaktionsordnung	mit Bezug auf	c, M
0,00	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1-7
0,00	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1-3
2,04		3-9
0,00	HCl	1-5
1,11		5-9
0,00	HClO <sub>4</sub>	1-3
2,30		3-9

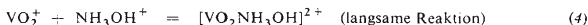
TABELLE III

Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten [l/mol/s] im 2M Mineralsäuremedium

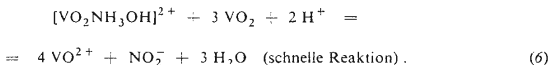
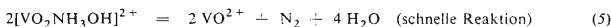
Säure	Geschwindigkeitskonstanten, l mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
	Äquimolar- gemisch	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Überschuß	NH <sub>2</sub> OH-Über- schuß
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,18 <sup>a</sup>	1,20 <sup>a</sup>	1,12 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1525 <sup>a</sup>		
HCl	0,0245 <sup>b</sup>	0,0220 <sup>b</sup>	0,0145 <sup>b</sup>
HClO <sub>4</sub>	0,0847 <sup>a</sup>	0,0400 <sup>a</sup>	0,0844 <sup>a</sup>

Molarverhältnis NH<sub>2</sub>OH : VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1 : 1, <sup>b</sup> 1 : 2.

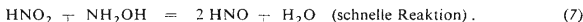
mit Bezug auf die Säuren die Reaktionsordnung Null ist (Tab. II), kann das Entstehen eines unbeständigen Adduktes des Hydroxylamins mit Dioxovanadat(V)-Ionen



vorausgesetzt werden, das weiter unter Stickstoff- oder Nitritbildung reagiert.

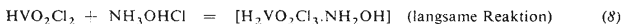


Die durch die Reaktion gebildeten Nitrite, die mittels des der Reaktionslösung zugegebenen Rivanols nachgewiesen werden können, reagieren mit Hydroxylamin im Überschuß unter Entstehen von Nitroxyl nach dem Schema:

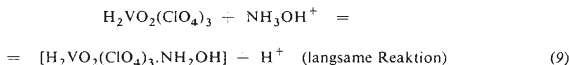


Nitroxyl zersetzt sich weiter zu Stickstoff oder Distickstoffmonoxid<sup>16</sup>. Bei höheren Schwefelsäure-, Chlorwasserstoffsäure- oder Perchlorsäurekonzentrationen, wo die Reaktionsordnung gegenüber der Säure nicht den Nullwert aufweist (Tab. II), existiert das Dioxovanadin(V)-ion in Komplexform, das mit dem Hydroxylammoniumsalz unter Adduktbildung auf Grund folgender Schemata reagiert:

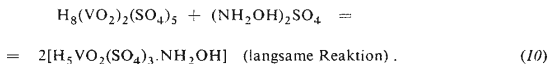
in Chlorwasserstoffsäure:



in Perchlorsäure:



in Schwefelsäure:



Mittels angeführter Schemata wird die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs bestimmt. Durch die niedrigen Werte der Geschwindigkeitskonstanten (Tab. III) wird bewirkt, daß die mit elektrometrischen Methoden untersuchte Reaktion von Vanadin(V)-Ionen mit Hydroxylamin keine befriedigenden Resultate gibt und sich weder zur Bestimmung von Vanadat(V) noch von Hydroxylamin eignet.

*Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. L. Dobiašová und Dipl.-Ing. J. Hejduk, Physikalisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag, für die Durchsicht der Handschrift unseren Dank aus.*

## LITERATUR

1. Bujáková A.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1955.
2. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4411 (1967).
3. Watters W. A., Wilson I. R.: *J. Chem. Soc. A*, 534 (1966).
4. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4403 (1967).
5. Šrámková B.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1968.
6. Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift 34, 3995 (1969).
7. Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift 36, 186 (1971).
8. Vulterin J., Zýka J.: *Chem. listy* 48, 839 (1954).
9. Singh B., Singh S., Singh R.: *Anal. Chim. Acta* 13, 405 (1955).
10. Müller E., Just H.: *Z. Anorg. Chem.* 125, 155 (1922).
11. Willard H. H., Manalomm C. D.: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 19, 462 (1947).
12. Sirokomskij V. S., Antropov L. I.: *Zavodsk. Lab.* 9, 818 (1940).
13. Smith G. F., Banick J. W. M.: *Talanta* 2, 348 (1959).
14. Souchay P., Pannetier G.: *Chemical Kinetics*, S. 19. Elsevier, London 1967.
15. Jander G., Jahr K. F.: *Z. Anorg. Chem.* 211, 43 (1933); 212, 1, (1933).
16. Nast R., Föppel J.: *Z. Anorg. Chem.* 263, 310 (1950).
17. Anderson J. H.: *Analyst* 91, 1085 (1966).
18. Beneš R.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.

## HAFNIUM(IV)-EXTRAKTION XI.\*

STABILITÄT VON  
HAFNIUM(IV)-OXALATKOMPLEXEN

O. NAVRÁTIL und J. SMOLA

*Institut für physikalische Chemie,  
Purkyně-Universität, Brno*

Eingegangen am 14. Januar 1970

Die bisherigen, die Zusammensetzung und Stabilität der Hafnium(IV)- und Zirkonium(IV)-oxalatkomplexe betreffenden Untersuchungen wurden überwiegend mittels Ionenaustauschers und Potentiometrie durchgeführt. Bei Verwendung des Kationenaustauschers KU2 und für eine Ionenstärke  $I = 2$ , bzw. 4, wurde die Bildung der Komplexe  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$  und  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  sowie der analogen Komplexe  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2+}$  und  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  nachgewiesen<sup>1</sup>. Bei Verwendung des Anionenaustauschers EDE-10P wurden des weiteren im sauren Medium auch  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{2-}$ - und  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$ -Teilchen nachgewiesen und im neutralen Medium wird im pH-Bereich von 5,8 bis 6,2 bei großem Oxalatanionenüberschuß auch die Existenz des  $\text{Hf}(\text{C}_2\text{O}_4)_5^{6-}$ -Teilchens vorausgesetzt<sup>2</sup>. Durch potentiometrische Titration einer Zirkonium(IV)-Lösung im Nitratmedium mit Kaliumoxalat wurden desweiteren auch Komplexe mit dem Verhältnis  $\text{Zr} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} =$

\* X. Mitteilung; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31, 2247 (1969).