

**REAKTION  
VON HYDROXYLAMIN MIT VANADINIONEN IV.\*  
TERNÄRE KOMPLEXE DES VANADATS(V)  
UND HYDROXYLAMINS MIT PHENOL  
ODER TRIÄTHANOLAMIN**

R. BENEŠ und J. NOVÁK

*Physikalisches Institut,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8*

Eingegangen am 27. Februar 1970

Es wird die Reaktion des Vanadats(V) und Hydroxylamins in alkalischem Medium verfolgt und die ternären Komplexe von Vanadat(V) mit Triäthanolamin oder Hydroxylamin im Medium von Alkalicarbonat oder -hydroxid mit dem Maximum bei 500 nm werden verfolgt. Die Struktur eines Komplexes wurde vorgeschlagen. Desweiteren wurden die ternären Komplexe von Vanadat(V) mit Hydroxylamin und Phenol nachgewiesen.

In den vorhergehenden Mitteilungen wurde von uns die Reaktion von Vanadin(II)-, Vanadin(III)-<sup>1</sup> und Vanadin(V)-ionen<sup>2</sup> mit Hydroxylamin im sauren Medium untersucht. Desweiteren beschäftigten wir uns mit der Reaktion der Vanadylionen mit Hydroxylamin im Medium von Alkalicarbonat oder -hydroxid<sup>3</sup>. Hartkamp<sup>4</sup> bedient sich für die photometrische Vanadinbestimmung des ternären Komplexes von Vanadat(V)-ionen mit N-Trihydroxyalkylaminen bei Hydroxylaminüberschuß im ammoniakalischen Medium.

In der vorliegenden Arbeit werden die Angaben des Autors präzisiert und es wird die Existenz neuer ternärer Komplexe von Vanadat(V) mit Hydroxylamin und Phenol nachgewiesen. Durch die gefundenen Komplexe werden die Angaben von Jander und Jahr<sup>5,6</sup>, von denen die Ionengleichgewichte des fünfwertigen Vanadins im gesamten pH-Bereich untersucht wurden, bestätigt.

### EXPERIMENTELLER TEIL

#### Chemikalien und Apparate

Die 0,05M Hydroxylaminsulfatlösung wurde durch Lösen von 4,1035 g Substanz in destilliertem Wasser gelöst. Der Lösungsfaktor wurde mittels frisch eingestellter Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung bestimmt<sup>7</sup>. Die 0,1M Ammoniumvanadat(V)-Lösung wurde durch Lösen von 11,697 g der festen Substanz in destilliertem Wasser bei erhöhter Temperatur hergestellt. Nach Lösen

\* III. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 290 (1971)

wurden 50 ml 6M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zugegeben, worauf mit Wasser auf ein Liter aufgefüllt wurde. In Gegenwart von Schwefelsäure wird die Lösungsstabilität erhöht<sup>8</sup>. Der Lösungsfaktor war beständig und wurde manganometrisch bestimmt<sup>9</sup>. Die 0,05M Ammoniumvanadat(V)-Lösung wurde durch präzises Verdünnen der 0,1M Stammlösung bereitet. Die 0,05M Vanadylsulfatlösung wurde durch Lösen von 5,4262 g Vanadylsulfattrihydrat (Fa. Merck) in 500 ml destilliertem Wasser hergestellt. Der Lösungsfaktor wurde nach vorhergehender Oxydation der Vanadytionen im 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Medium mit Kaliumpersulfat unter Silberionenkatalyse manganometrisch bestimmt. Nach Entfernen des nichtumgesetzten Persulfats in der Siedehitze, Zugabe eines Überschusses an Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung und Ansäuern mit Schwefelsäure auf eine Konzentration von 7–10M wird der Eisen(II)-ionenüberschuß mit einer Kaliumpermanganatlösung unter Verwendung von Ferroin bis zur Lösungsentfärbung rüchtitriert<sup>10</sup>. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate.

Die Apparate wurden in den Mitteilungen<sup>2,11</sup> beschrieben.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im Medium von Alkalicarbonat und Triäthanolamin wurde von uns bei der potentiometrischen Titration der Vanadat(V)-Ionen mit Hydroxylamin in kalten Lösungen nur das Ansteigen des Potentials von -820 auf -670 mV beobachtet. Die Lösung färbt sich jedoch im Laufe der Titration rosa. Wie aus den in Abb. 1 angeführten Absorptionskurven ersichtlich ist, liegt das Absorptionsmaximum bei 500 nm und ist vom pH-Wert abhängig. Der Optimal-pH-Wert liegt im Bereich von 9,5–10,5. Mit Hilfe der Molverhältnisse wurde von uns nachgewiesen, daß das Verhältnis Vanadat(V) : Hydroxylamin : Triäthanolamin, und zwar in Übereinstimmung mit der Arbeit<sup>4</sup>, 1 : 1 : 1 beträgt. In Abb. 2 ist die Abhängigkeit der Absorption von der Hydroxylaminkonzentration im Überschuß von Vanadat(V) und Triäthanolamin (Kurve 1) zusammen mit der Abhängigkeit von der Vanadat(V)-Konzentration im Überschuß von Hydroxylamin und Triäthanolamin (Kurve 2) angeführt. Nach Hydroxylaminzugabe zur Vanadylsalzlösung im Medium von Carbonat und Triäthanolamin erfolgt vorerst teilweise Vanadytionenoxydation zu Vanadat(V)-Ionen, die mit dem verbleibenden Hydroxylamin einen rotgefärbten Komplex bilden. Läßt man jedoch die Lösung des Vanadytionenüberschusses in inerter Atmosphäre abstehen, wird schließlich das gesamte, und zwar auch das im Komplex gebundene Hydroxylamin, zur Oxydation des Vanadins in die fünfwertige Form verbraucht und die Lösung entfärbt sich. Die Abhängigkeit der Rotfärbung sofort nach dem Mischen und nach 24 Stunden für verschiedene Vanadytionenkonzentrationen wird durch die Kurven 3 und 4 in Abb. 2 veranschaulicht. Eine analoge Färbung bildet sich im ammoniakalischen Medium<sup>4</sup> und im Medium von 0,001–0,01M Alkalihydroxid. Die Färbung wird durch die Gegenwart von Hydrazin, Chloriden, Sulfaten, Sulfiten, Thiosulfaten und Dithioniten nicht gestört und ist in Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, 1-Butanol, 2-Butanol, Amylalkohol und Cyclohexan nicht extrahierbar. Der Komplex fällt durch Zugabe von Alkalijodid oder -perchlorat nicht aus. Er sorbiert sich nicht an Silicagel, aber quantitativ an Anionenaustauscher, beispiels-

weise an Dowex 1X4. Der sorbierte Komplex läßt sich jedoch aus der Säule nicht auswaschen. Auswaschen mit Lauge führt zur Zerstörung des Komplexes, ebenso wie das Auswaschen mit Säure, die den Komplex zerstört, wobei jedoch die Vanadat(V)-Ionen in Form einer gelben Zone dauernd an der Säule verbleiben.

Von Hartkamp wurde für die Bestimmung von Tri-2-hydroxyalkylaminen oder Vanadat(V) im Hydroxylaminüberschuß die Verwendung des ternären Vanadat(V)-Komplexes im ammoniakalischen Medium empfohlen. Auf Grund unserer Ergebnisse kann sein Verfahren mit sehr gutem Erfolg auch zur Hydroxylaminbestimmung bei Triäthanolaminüberschuß im Alkalicarbonatmedium herangezogen werden. Die Reaktion ist für die Hydroxylaminbestimmung neben Hydrazin (bis 2 g/50 ml), neben Ammoniumsalzen (bis 2 g/50 ml) und neben Natriumsulfit (bis 2 g/50 ml) selektiv und ermöglicht die Hydroxylaminbestimmung in Farmentwicklern. Das

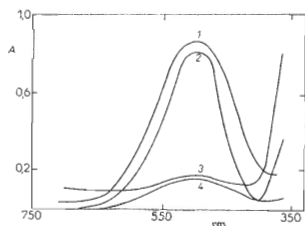


ABB. 1

Absorptionsspektren der Lösungen 0,01M- $\text{NH}_4\text{VO}_3 + 5$  ml Triäthanolamin (1:1) +  $5 \cdot 10^{-3}$  M- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  im Medium von Alkalicarbonat und -hydroxid im sichtbaren Bereich (Lösungsvolumen = 50 ml)

1 1M- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pH 10, 2 1M- $\text{K}_2\text{CO}_3$  (pH 10), 3 0,1M- $\text{NaOH}$  (pH 13), 4 1M- $\text{NaHCO}_3$  (pH 8,3).

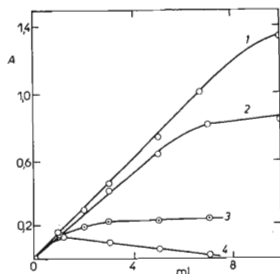


ABB. 2

Abhängigkeit der Absorption der Lösung von 5 ml Triäthanolamin 1:1 (Lösungsvolumen = 50 ml) im Medium von 1M- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  von der Konzentration

Kurve 1  $\text{NH}_2\text{OH}$  im Bereich von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  M in Gegenwart von  $1 \cdot 10^{-2}$  M- $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 2  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  im Bereich von  $1 \cdot 10^{-2}$  M -  $2 \cdot 10^{-2}$  M in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  M- $\text{NH}_2\text{OH}$ , 3  $\text{VO}_4^{3-}$  im Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$  -  $7 \cdot 10^{-3}$  M in Gegenwart von  $5 \cdot 10^{-3}$  M- $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ , gemessen sofort nach dem Mischen, 4 dieselben Konzentrationen wie bei Kurve 3. Gemessen nach 24 Stunden. Gemessen in 1 cm-Küvetten bei der Wellenlänge 500 nm.

Verfahren übertrifft die bisher verwendete Titrationsmethode<sup>12</sup>, beruhend auf der Reaktion des Hydroxylamins mit Formaldehyd beim pH-Wert 3,9 und Titration der freigewordenen Chlorwasserstoffsäure mit Natriumhydroxid unter potentiometrischer Kontrolle und die photometrische Titration von Hydroxamsäuren mit Eisen(II)-salz<sup>13</sup> oder die von Johnson angeführte photometrische Methode<sup>14</sup>.

Die Hydroxylaminbestimmung wird mittels folgenden Verfahrens durchgeführt<sup>15</sup>: In einen 50 ml-Meßkolben werden 20 ml 2M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 ml mit Wasser im Verhältnis 1 : 1 verdünntes Triäthanolamin, 4,5 ml 0,1M Ammoniumvanadat(V) und 5–10 ml der zu analysierenden Lösung mit einem Maximalgehalt von 50 mg Hydroxylamin im pipettierten Anteil pipettiert. Die Lösung wird am Wasserbad zum Sieden erhitzt, abkühlen gelassen, mit Wasser aufgefüllt und gemischt. Die Intensität der Färbung wird in einer 2 cm langen Küvette bei einer Wellenlänge von 510 nm gegen einen Blindversuch gemessen, der mittels des gleichen Verfahrens, jedoch ohne Triäthanolaminzugabe durchgeführt wurde. Die Eichkurve wird auf die angeführte Weise konstruiert, bei der anstatt die zu analysierende Probe zu pipettieren, in fünf 50 ml-Meßkolben sukzessive 0, 1, 3, 6, 10 ml einer durch Lösen von 0,500 g Hydroxylaminsulfat in 100 ml destilliertem Wasser bereiteten, frisch hergestellten Hydroxylaminsulfat-Standardlösung pipettiert wurden.

Die Struktur des Komplexes, wie sie von Hartkamp<sup>4</sup> vorgeschlagen wurde, ist problematisch. Die Molverhältnisse lauten zwar 1 : 1 : 1, eine positive Ladung des Komplexions entspricht jedoch nicht den Tatsachen, da der Komplex am Kationenaustauscher (Dowex 50, Silicagel) nicht sorbiert ist, während er am Anionenaustauscher (Dowex 1X4) quantitativ sorbiert wird. Unsere Beobachtung unterscheidet

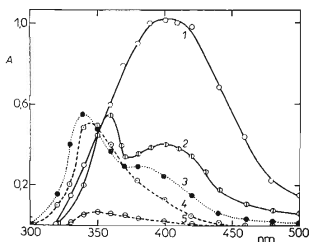


ABB. 3

Absorptionsspektren der Lösung von  $6 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 1 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH}$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M-C}_6\text{H}_5\text{OH}$  in verschiedenen Medien im sichtbaren Bereich

Kurve 1 1M-NaHCO<sub>3</sub>, 2 2M-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 3 2M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 4 0,05M-NaOH, 50,1M-NaOH. Gemessen in 1 cm-Küvetten.

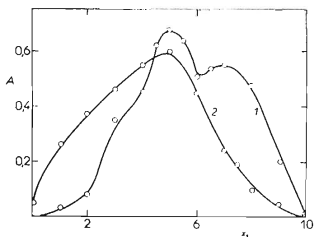


ABB. 4

Molverhältnisse des Komplexes von Vanadat(V) mit Hydroxylamin und Phenol im Medium von 0,5M-KHCO<sub>3</sub>

Kurve 1 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> : NH<sub>2</sub>OH bei Überschub an C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, 2 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH bei Überschub an NH<sub>2</sub>OH.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Gemessen in 2 cm-Küvetten bei 400 nm.

sich auch von seiner Interpretierung der Reaktion der vierwertigen Vanadylenen mit Hydroxylamin und Trihydroxyalkylaminen. Offensichtlich wird das Vanadylion in Hydroxylaminüberschuß zum Vanadat(V)-ion oxydiert, das sich in Hydroxylaminüberschuß und in Gegenwart des Triäthanolamins durch eine Rotfärbung äußert. Ein Teil des Hydroxylamins entzieht sich jedoch der Bestimmung. Man kann sich aber nicht mit der Schlußfolgerung zufrieden geben, daß sich Hydroxylamin gegenüber Vanadat(V) in diesem Medium wie ein Reduktionsmittel verhält oder einen anderen, nicht näher definierten, rotgefärbten Komplex bildet. Diese Schlußfolgerung geht auch aus den potentiometrischen Messungen hervor<sup>3</sup>. Zum Unterschied von der Hartkampschen Vorstellung<sup>4</sup> auf Grund der Arbeit<sup>6,7</sup> kann im angeführten Medium das Metavanadation  $\text{VO}_3^{1-}$  nicht existieren, sondern es darf vorausgesetzt werden, daß das Vanadat(V)-ion  $\text{VO}_4^{3-}$ , das Divanadation  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  oder auch das Tetra- vanadation  $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$  zugegen sind. Wie aus der Sorption des Komplexes an Anionen- austauschern vorausgesetzt werden kann, weist der tertiäre Komplex eine negative Ladung auf.

Vanadat(V)-ionen bilden ähnlich wie mit Triäthanolamin mit Hydroxylamin und Phenol sowie mit seinen Derivaten im Medium von Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat einen gelben tertiären Komplex. Auf Grund unserer Feststellung ist Kaliumhydrogencarbonat mit einer Konzentration von 0,5–2M als Medium am geeignetsten. Die Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge ergibt sich aus Abb. 3, aus der ersichtlich ist, daß das Absorptionsmaximum des Komplexes bei 395 nm liegt und daß die Höhe des Maximums vom pH-Wert stark beeinflußt wird. Das Entstehen der Färbung ist stark zeitabhängig und dauert je nach dem Über-

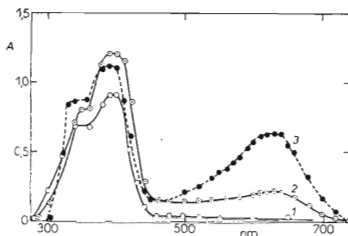


ABB. 5

Absorptionsspektren der Lösungen von  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 2,5 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M-C}_6\text{H}_5\text{OH}$  im sichtbaren und ultravioletten Bereich 1 und nach Durchperlen mit Sauerstoff 2, 3 Spektrum der Lösung von  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 4,75 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M-C}_6\text{H}_5\text{OH}$  im Medium von 0,5M-NaHCO<sub>3</sub>. Gemessen in 2 cm-Küvetten

schuß an Phenol oder Hydroxylamin mehrere Stunden. Mittels der Methode der Molverhältnisse wurden von uns die Verhältnisse der einzelnen Komponenten festgestellt. Nach Mischen der Komponenten bei Raumtemperatur zeigen sich die Verhältnisse Vanadat(V) : Hydroxylamin : Phenol 1 : 1 : 1 (Abb. 4) und 1 : 2 : 1 (Abb. 4). Nach Mischen der Komponenten und Einkochen der Lösung zwecks schnellerer Farbentwicklung findet man eine nichtreproduzierbare Reihe von Komponentenverhältnissen. Im angeführten Medium (d.i. im 0,5–2M Natrium- oder Kaliumhydrogencarbonat) existiert je nach den für die Messung gewählten Bedingungen der Probenherstellung eine ganze Reihe von Komplexen des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und Phenol.

Der ternäre Komplex des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und Phenol ist an Anionenaustauschern (Dowex 1X4) sorbierbar. Der Nachteil beruht jedoch auf der mit Schwierigkeiten verbundenen Elution aus dem Ionenaustauscher, die vorläufig keinen Erfolg zeitigte. Die Färbung des Komplexes ist gegen Luftsauerstoff beständig. Nach dem Durchperlen von Sauerstoff färbt sich die Lösung von Gelb über Grün in Blau. Die resultierende Farbe der Lösung ist von der Konzentration des Vanadats(V), des Hydroxylamins und Phenols sowie vom pH-Wert des Mediums abhängig. Im Medium von Alkalicarbonat verläuft die Oxydation am schnellsten. Die Änderung der Lösungsabsorption durch Einwirkung von Sauerstoff ist in Abb. 5 veranschaulicht. Aus ihr ist ersichtlich, daß das Absorptionsmaximum des ternären Komplexes beim Durchperlen von Sauerstoff nicht gesenkt wird, sondern daß sich darüberhinaus ein Maximum des kondensierten Phenolproduktes mit Hydroxylamin bei 630 nm zeigt<sup>16</sup>.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, erfolgt mit steigender Alkalität Absinken der Absorption des Komplexes mit dem Maximum bei 395 nm und es zeigt sich auf der

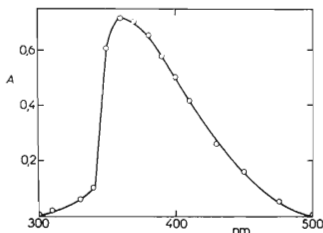


ABB. 6

Absorptionsspektrum der Lösung von  $1 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 2 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  im Medium von  $8\text{M-NH}_4\text{OH}$ . Gemessen in 2 cm-Küvetten

Extinktionskurve ein anderes Maximum im Wellenlängenbereich von 330–360 nm. Seine Lage ist abhängig vom pH-Wert des Mediums. Auf Grund der Absorptionsmessung entspricht die Zusammensetzung des Komplexes im Medium von 8M-NH<sub>4</sub>OH dem Verhältnis Vanadat(V) : Hydroxylamin 1 : 2 mit dem Absorptionsmaximum bei 360 nm (Abb. 6). Der ermittelte binäre Komplex bildet sich auch im Medium von Alkalicarbonat oder im Medium von Alkalihydroxid mit mäßig verschobener Lage des Maximums.

## LITERATUR

1. Beneš R., Novák J.: diese Zeitschrift 35, 3788 (1970).
2. Beneš R., Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift, im Druck.
3. Beneš R., Novák J.: diese Zeitschrift 36, 291 (1971).
4. Hartkamp H.: Z. Anal. Chem. 202, 13 (1964).
5. Jander G., Jahr K. F.: Z. Anorg. Chem. 211, 49 (1933).
6. Jander G., Jahr K. F.: Z. Anorg. Chem. 212, 1 (1933).
7. Vulterýn J., Zýka J.: Chem. listy 48, 839 (1954).
8. Singh B., Singh S., Singh R.: Anal. Chim. Acta 13, 405 (1955).
9. Müller E., Just H.: Z. Anorg. Chem. 125, 1955 (1922).
10. Dikshitulu L. S. A., Gopala Rao G.: Z. Anal. Chem. 189, 421 (1962).
11. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4403 (1967).
12. Sb. Agfa Gewert: *Verarbeitung von Festkinofilmen*, Teil 4, Quantitative Badeanalyse, 1965.
13. Bant W. W.: Record. Chem. Progr. 21, 159 (1960).
14. Johnson D. P.: Anal. Chem. 202, 13 (1964).
15. Novák J., Beneš R.: Tschechoslow. Patent Nr. 139138 (1970).
16. Kadlec J.: *Základy organické chemie*, S. 377. Herausgegeben von Státní pedagogické nakladatelství, Prag 1953.

Übersetzt von K. Grundfest.