

8. Kemp T. J., Waters W. A.: J. Chem. Soc. 1489 (1964).
9. Mehrotra R. N.: Z. Physik. Chem. (Frankfurt) 43, 140 (1964).
10. Kabra H. Z., Ghosh S.: J. Prakt. Chem. 28, 108 (1965).
11. Prasad G.: Bull. Chem. Soc. Japan 38, 882 (1965).
12. Bakore G. V., Bararia M. S.: Z. Physik. Chem. (Leipzig) 229, 245 (1965).
13. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 1622 (1968).
14. Wells C. F., Davies G.: Trans. Faraday Soc. 63, 2737 (1967).
15. Wells C. F., Barnes C., Davies G.: Trans. Faraday Soc. 64, 3069 (1968).
16. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 577 (1968).
17. Wells C. F., Mays D.: J. Chem. Soc. 665 (1968).
18. Davies G., Kirschenbaum L. J., Kustin K.: Inorg. Chem. 7, 146 (1968).
19. Davies G., Kustin K.: Trans. Faraday Soc. 65, 1630 (1968).
20. Treindl E.: diese Zeitschrift 33, 2814 (1968).
21. Treindl E.: Chem. zvesti 22, 407 (1968).
22. Treindl E., Fico M.: diese Zeitschrift 34, 2873 (1969).
23. Hein F.: *Chemische Koordinationslehre*, S. 217. Hirzel, Leipzig 1950.

Übersetzt von H. Bažantová.

REAKTION VON DICHROMAT MIT HYDROXYLAMIN

N. HLASIVCOVÁ und J. NOVÁK

Physikalisches Institut,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8

Eingegangen am 31. März 1970

Mit der Reaktion des Dichromats mit Hydroxylamin beschäftigten sich bisher die Autoren der Arbeiten¹⁻³. Auf Grund ihrer Feststellung eignet sich die Reaktion nicht für quantitative Zwecke der Maßanalyse und gibt keine reproduzierbaren Ergebnisse. Bei der Reaktion des Hydroxylamins mit starken Oxydationsmitteln bilden sich unterschiedliche Produkte in den verschiedensten Verhältnissen (N_2 , N_2O , NO , NO_3^- u.a.). Zu einem ähnlichen Schluß gelangten auch andere Autoren^{4,5}. Wie von uns in der Arbeit⁶ aufgezeigt wurde, kann Dichromat potentiometrisch indirekt im Medium von 4–5M Phosphorsäure nach Zugabe von Mangan(II)-ionen im Überschuß und durch Titration der entsprechenden Menge von dreiwertigem Mangan mit Hydroxylamin bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde von uns der Versuch gemacht, die Reaktion des Hydroxylamins mit Dichromat vom Gesichtspunkt der Kinetik und der Bildung der Reaktionsprodukte aus zu untersuchen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate

Es gelangte eine 0,05N und 0,05M Kaliumdichromatlösung zur Anwendung. Der Lösungstiter von 0,05M Hydroxylammoniumsulfat wurde durch Titration mit Hexacyanoferrat(III) nach Zýka⁷ oder komplexometrisch⁸ kontrolliert. Alle übrigen Chemikalien waren analysenreine Erzeugnisse der Firma Lachema. Die Apparate wurden in den Mitteilungen^{9,10} beschrieben.

ERGEBNISSE

Im Phosphorsäuremedium wird das sechswertige Chrom durch Hydroxylamin reduziert, die Reduktion äußert sich durch Farbumschlag von Gelb in Grünblau, an einer Platinelektrode gibt sie jedoch keine Potentialänderung. Im Medium von Schwefelsäure, ähnlich wie in dem von Phosphorsäure, wird sechswertiges Chrom durch Hydroxylamin reduziert, aber auch hier macht sich die Reduktion an der Platinelektrode bei potentiometrischer Indikation nicht geltend. Die kleine Potentialänderung ist lediglich auf die Verdünnung der Lösung zurückzuführen. Die Reaktion ist wiederum von einer schleppenden Farbänderung von Gelb in Grünblau begleitet. Eine befriedigende Lösung wird auch dann nicht erreicht, wenn andere Indikatorelektroden (Silber-, Antimon-, Graphitelektrode u.a.) oder zwei polarisierte Platinelektroden (Biamperometrie) oder ein Redoxindikator (Diphenylamin, Erioglaucin) herangezogen werden.

Da die direkte potentiometrische Titration keine befriedigenden Resultate gibt, wurde von uns der Versuch gemacht, das Reaktionsgleichgewicht auf die Weise zu beeinflussen, daß eines der Produkte, und zwar die Chrom(III)-ionen, in einen Komplex gebunden wurden. Nach Přebil¹¹ bildet sich mit Chelaton 3 im Medium verdünnter Essigsäure der violettfarbene Komplex CrY^- , dessen Festigkeit sich der des Komplexes mit dreiwertigem Eisen nähert¹². Beim Erhitzen zum Siedepunkt bildet er sich schnell, in kalten Lösungen erst nach längerem Stehenlassen. Wie sich zeigte, kann auch dieses Verfahren zur Verbesserung des Verlaufs der potentiometrischen Titration nicht herangezogen werden, da die Zeitdauer, während welcher sich der Komplex bildet, zu lang ist. Das Chelaton darf erst zum Schluß zugegeben werden, da es sonst selbst das sechswertige Chrom zu dreiwertigem reduziert.

Zur Überprüfung der Stöchiometriewerte in einem bestimmten Medium wurde der Dichromat- oder Hydroxylaminüberschuß im Reaktionsgemisch zurücktitriert, wobei Dichromat mit einer Eisen(II)-salzlösung, Hydroxylamin cerimetrisch bestimmt wurden. In 0,5–2M Schwefelsäure wurde das Molverhältnis bei Dichromatüberschuß $Cr_2O_7^{2-} : NH_2OH \approx 2 : 3$ und bei Hydroxylaminüberschuß $Cr_2O_7^{2-} : NH_2OH \approx 1 : 3$ gefunden. Das gleiche Molverhältnis wurde auch aus den polarometrischen Titrationen festgestellt.

Aus den Reaktionsprodukten der Hydroxylaminoxidation mit Dichromat wurde Distickstoffmonoxid, das sich überwiegend in mäßig sauren Lösungen bildet, mit Hilfe der Infrarotspektrophotometrie, in saureren Lösungen wurden Nitrite durch Reaktion mit Rivano¹³, das der Lösung vor dem Mischen der beiden Komponenten zugegeben wurde, nachgewiesen. Der Nachweis der Gegenwart von Stickstoff oder Nitraten als Reaktionsprodukten wurde nicht erbracht.

Wie bei der Abhängigkeitsmessung der Lichtabsorption der Dichromatlösungen von der Hydroxylaminkonzentration (d.i. bei den photometrischen Titrationen) festgestellt wurde, sinken die gemessenen Absorbanzwerte mit der Zeit (Abb. 1). Durch die gemessenen Punkte können zwar meistens Gerade gelegt und aus den Schnittpunkten die Molverhältnisse bestimmt werden, die Werte dieser Verhältnisse führen jedoch zu keinem eindeutigen Schluß.

Die Reaktion des Hydroxylamins mit Dichromat ist im hohen Maß von der Zeit abhängig. Aus den bei 430 nm gemessenen Kurven der Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Zeit wurden mittels der Tangentenmethode die Reaktionsordnung mit Bezug auf Dichromat und

Hydroxylamin im Medium von 0,5M Schwefelsäure und im Bereich von 0,005 bis 3M-H₂SO₄ auch die Reaktionsordnung mit Bezug auf die Schwefelsäure bestimmt. Die Reaktionsordnung mit Bezug auf Hydroxylamin ist sowohl im Hydroxylamin-, als auch im Dichromatüberschuß gleich eins. Wie für die Reaktionsordnung mit Bezug auf Dichromat festgestellt wurde, ist die Ordnung bei niedrigeren Dichromatkonzentrationen bis zur äquimolaren Konzentration gegenüber dem Dichromat gleich eins, in der Umgebung der Äquimolarkonzentration erfolgt ein Knick und im überschüssigen Dichromat zeigen sich negative Werte (minus eins). Die Reaktion ist von der Schwefelsäurekonzentration unabhängig.

DISKUSSION

Die Potentiometrie ist für die Untersuchung der Reaktion des Dichromats mit Hydroxylamin ungeeignet, wiewohl Reduktion des sechswertigen Chroms erfolgt. Wie aus den durch Rücktitration ermittelten Werten für die Molverhältnisse hervorgeht, verläuft bei Überschuß von Dichromationen, d.i. bei Hydroxylaminzugabe zur Dichromatlösung, die Reaktion nach dem Schema

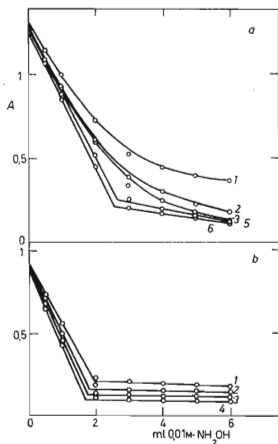
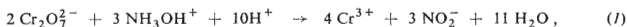
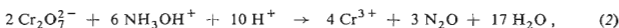


Abb. 1

Abhängigkeit der Absorbanz der Kaliumdichromatlösung von der Hydroxylaminkonzentration bei verschiedenen Aziditäten und verschiedenen Zeitintervallen

0,004N-K₂Cr₂O₇, reduziert mit 0 bis 6 ml 0,01M-NH₂OH im Gesamtvolumen von 25 ml; 2 cm-Küvetten; 450 nm; a) in 0,5M-H₂SO₄, b) 5M-H₂SO₄. Kurve 1 sofort nach der Zugabe; 2 binnen 15 min; 3 binnen 30 min; 4 binnen 1 Std.; 5 binnen 3 Std.; 6 binnen 24 Std.

auch wenn mit Rücksicht auf die Säurekonzentration vorausgesetzt werden kann, daß die Nitrite nicht als NO_2^- , sondern eher als Nitrosoniumkationen NO^+ zugegen sind. Bei Hydroxylaminüberschuß, d.i. bei Zugabe von Dichromat in die Hydroxylaminlösung, führt das gefundene stöchiometrische Verhältnis zum Schema



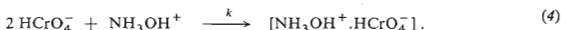
das die Summe der Reaktion (1) und der Reaktion der entstandenen Nitrite mit Hydroxylamin nach dem Schema



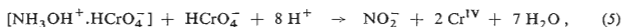
vorstellt.

Bei den positiven, den Wert eins aufweisenden Reaktionsordnungen gegenüber Hydroxylamin und Dichromat, d.i. im Hydroxylaminüberschuß, verläuft die Gesamtreaktion auf Grund der gefundenen Molverhältnisse nach Gleichung (2). Diese Gesamtreaktion ist jedoch aus mehreren einfachen elementaren Verfahrensschritten zusammengesetzt, von denen einer für die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmend ist¹⁴ und für den die Reaktionsordnung gegenüber den einzelnen Komponenten gleich eins und dessen Gesamtordnung demnach gleich zwei ist. Die Langsamkeit und Kompliziertheit der Reaktionen des sechswertigen Chroms kann nicht nur mit dem Dreielektronenaustausch, sondern auch mit der Änderung in der Koordinationzahl¹⁵ erklärt werden.

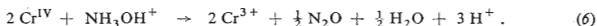
Das Dichromation befindet sich nicht nur im neutralen und alkalischen, sondern auch im sauren Medium im Gleichgewicht mit dem Chromation. Das durch Hydrolyse gebildete Chromation reagiert erst mit dem Hydroxylammoniumsalz unter Adduktbildung



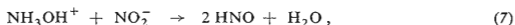
Der so gebildete Addukt kann entweder direkt mit einem weiteren HCrO_4^- -Ion unter Bildung von Nitriten und vierwertigem Chrom reagieren¹⁶



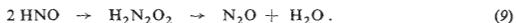
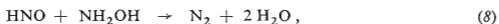
oder es kann auf Grund der Angaben¹⁷ im Addukt zunächst Umlagerung von Elektronen unter Bildung von fünfwertigem Chrom und dann eine zum Entstehen von vierwertigem Chrom und Nitriten führende Reaktion mit einem weiteren HCrO_4^- -Ion vorausgesetzt werden. Die Ionen des vierwertigen Chroms reagieren weiter mit Hydroxylamin zu dreiwertigem Chrom und Distickstoffmonoxid



Die gebildeten, nur in Gegenwart von Rivanol in der reagierenden Lösung nachweisbaren Nitrite werden mittels überschüssigen Hydroxylamins unter Nitroxybildung reduziert



das je nach Azidität der Lösung entweder in Stickstoff oder in Distickstoffmonoxid übergehen kann



Von den angeführten Schemata ist die Bildung des Zwischenproduktes $[\text{NH}_3\text{OH}^+ \cdot \text{HCrO}_4^-]$ als langsamste Reaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten $k = 8,99 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ anzusehen. Die übrigen Reaktionen verlaufen schneller, da weder das vier-, noch das fünfwertige Chrom in der Lösung beständig sind und durch das anwesende Hydroxylamin zur schnellen Reduktion zu dreiwertigem Chrom hinneigen oder der Disproportionierung zu Chrom(III)- und Chromationen unterliegen. Die Reaktion der Nitrite mit Hydroxylamin ist gleichfalls als schnelle Reaktion bekannt. Durch die Adduktbildung des Chromations mit Hydroxylamin finden die Schwierigkeiten bei der Verwendung elektrometrischer Methoden zur Äquivalenzpunktbestimmung bei der praktischen Nutzung in der chemischen Analyse ihre Erklärung.

Abschließend sprechen wir Dipl.-Ing. J. Hejduk und Dipl.-Ing. L. Stupka für die Durchsicht der Handschrift unseren Dank aus.

LITERATUR

1. Oeschner de Coninck: *Compt. Rend.* 127, 1028 (1898).
2. v. Knorre C., Arndt K.: *Ber.* 33, 37 (1900).
3. Kurtenacker A., Wegenfeld F.: *Z. Anorg. Chem.* 141, 125 (1924).
4. Raschig F.: *Ann.* 24, 189 (1889).
5. Tafel J., Hahl H.: *Z. Anorg. Chem.* 56, 383 (1908).
6. Hlasivcová N., Novák J.: *diese Zeitschrift* 34, 3995 (1969).
7. Vulterin J., Zýka J.: *Chem. listy* 48, 839 (1954).
8. Horiuchi Yoshio, Shimozi Michiyoshi: *Iwate Daigaku Kvgakubu Kentyu Hokoku* 20, 63 (1967); *Chem. Abstr.* 69, 32801c (1968).
9. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: *diese Zeitschrift* 32, 4403 (1967).
10. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: *diese Zeitschrift* 32, 4410 (1967).
11. Přebil R.: *Komplexony v chemické analýze*, S. 168. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
12. Ackermann H., Schwarzenbach G.: *Helv. Chim. Acta* 35, 485 (1952).
13. Svach K., Zýka J.: *Z. Anal. Chem.* 148, 1 (1955).
14. Pannetier G., Souchay P.: *Chemical Kinetics*, S. 9. Elsevier, New York 1967.
15. Altman C., King E. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2825 (1961).
16. Westheimer F. H.: *Chem. Rev.* 45, 419 (1949).
17. Waters W. A.: *Quart. Rev. (London)* 12, 277 (1958).

Übersetzt von F. Grundfestová.