

# REAKTION DES HYDROXYLAMINS MIT VANADINIONEN. KOMPLEXE DES VANADATS(V) MIT HYDROXYLAMIN UND EINIGEN AMINOALKOHOLEN

R. BENEŠ<sup>a</sup>, J. NOVÁK<sup>a</sup> und Z. ŠULCEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Physikalisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 8,

<sup>b</sup>Geologisches Zentralinstitut, Prag 6

Eingegangen am 29. Oktober 1970

Es wurden ternäre Komplexe des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und mit N-bis(2'-Hydroxybutyl)-2-aminoäthanol (*I*), N-bis(2'-Hydroxypropyl)-2-aminoäthanol (*II*), N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)methylamin (*III*) und N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)butylamin (*IV*) im Medium von Ammoniak, Alkalicarbonaten oder Natriumhydroxid festgestellt. Es werden die Maxima der Lichtabsorption, die Molverhältnisse der Komplexkomponenten und die Existenzbereiche des Komplexes in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen.

In der vorhergehenden Mitteilung wurden die Existenzbedingungen und Eigenschaften der ternären Komplexe des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und Triäthanolamin<sup>1,2</sup> oder Phenol<sup>2</sup> und der binäre Komplex der Vanadat(V)-ionen mit Hydroxylamin untersucht<sup>3</sup>. In dieser Mitteilung werden weitere Komplexe des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und einigen N-Alkylalkoholen beschrieben.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Chemikalien und Apparate

N,N-bis(2-Hydroxybutyl)-2-aminoäthanol (*I*), N,N-bis(2-Hydroxypropyl)-2-aminoäthanol (*II*), N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)methylamin (*III*) und N,N-bis(2-Hydroxyäthyl)butylamin (*IV*) wurden durch Verdünnen der Präparate der Firma Chemische Werke, Hüls (Marl, BRD) hergestellt und mit Hilfe azidobasischer Titration mit 0,5M-HCl gegen Methylorange standardisiert.

Die Herstellung der Hydroxylaminsulfat- und Ammoniumvanadat(V)-lösung sowie die verwendeten Apparate sind in Mitteilungen<sup>2,4,5</sup> angeführt.

## ERGEBNISSE

Vanadat(V)-ionen bilden mit Hydroxylamin und mit *I* oder *II* rotgefärbte Komplexe. Das vorteilhafteste Medium ist in 1–8M Ammoniak zu erblicken, der Komplex bildet sich jedoch auch in 0,05M-NaOH, in 1M Ammoniumcarbonat oder 1M Natriumcarbonat. Die Abhängigkeit der Lichtabsorption von der Wellenlänge für den ternären Komplex beider Aminoalkohole ist in Abb. 1 angeführt. Der pH-Bereich

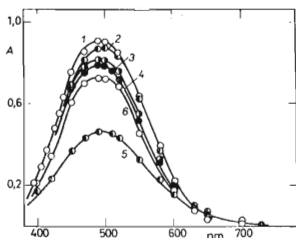


ABB. 1

## Absorptionsspektren

Kurven 1-5:  $4 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M, N,N-Bis(2-hydroxybutyl)-2-aminoethanol} + 2 \cdot 10^{-2} \text{M-(NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  1 1M-NH<sub>3</sub>; 2 4 oder 8M-NH<sub>3</sub>; 3 0,05M-NaOH; 4 1M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 5 1M-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·CO<sub>3</sub>; 6  $4 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 5 \cdot 10^{-1} \text{M(II)} + 1 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  in 4M-NH<sub>3</sub>. 1 cm-Küvetten.

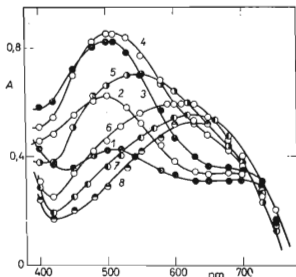


ABB. 2

## Absorptionsspektren

Kurven 1-8:  $1 \cdot 10^{-1} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 5 \cdot 10^{-1} \text{M N-Methyl-diäthanolamin} + 2 \cdot 10^{-1} \text{M-(NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ .  $c_{\text{NH}_3}$ : 1 0,12M, 2 0,25M, 3 0,5M, 4 1,0M, 5 2,0M, 6 4M, 7 6M, 8 8M. 2 cm-Küvetten.

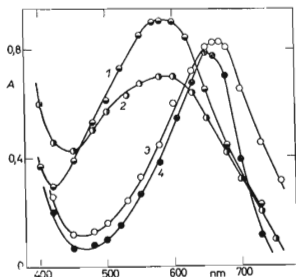


ABB. 3

## Absorptionsspektren

Kurven 1-4:  $1 \cdot 10^{-1} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 5 \cdot 10^{-2} \text{M N-Methyl-diäthanolamin} + 2 \cdot 10^{-2} \text{M (NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ : Kurve 1 0,06M-NaOH, 2 0,12M-NaOH, 3 1M-NaHCO<sub>3</sub> 4 1M-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. 2 cm-Küvetten.

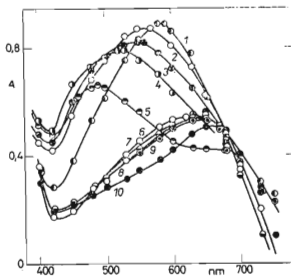


ABB. 4

## Zeitabhängigkeit der Lichtabsorption

1-5  $1 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_4\text{VO}_3 + 5 \cdot 10^2 \text{M-Methyl-diäthanolamin} + 2 \cdot 10^{-1} \text{M (NH}_2\text{OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  in 1M-NH<sub>3</sub>; 6-10. 8M-NH<sub>3</sub>. Std.: 1 6-0,25; 2 7-2; 3 8-4; 4 9-6; 5 10-24. 2 cm-Küvetten.

für das Entstehen des ternären Komplexes mit *I* und *II* bewegt sich im pH-Bereich von 8–12. Die Komplexbildung geht langsam vor sich, die Färbung bis zum konstanten Wert erfordert 24 bis 48 Stunden. Die Komplexe sind bei Raumtemperatur ungefähr 6 Tage luftbeständig. Durch Erhitzen der Lösung wird die Farbentwicklung beschleunigt und zur Erreichung des maximalen Extinktionswertes genügt zwei-minütiges Sieden. Die Abhängigkeit der Absorbanz von der Konzentration ist der Hydroxylaminkonzentration im Bereich von  $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ M, dem Vanadat(V) im Bereich von  $2 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ M und dem Aminoalkohol in Grenzen von  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $2 \cdot 10^{-3}$ M bei 1,5 größenordnungsmäßigem Überschub der übrigen Komponenten im Medium von 4M Ammoniak linear proportional. Alkalihydroxid- oder -carbonat-medium ist für die Bildung, Färbung und Stabilität des Komplexes weniger günstig.

Eine komplizierte Situation ergibt sich bei ternären Komplexen des Vanadats(V) mit Hydroxylamin und mit *III* oder *IV*, welche im Medium von 1–8M Ammoniak blaugefärbte Komplexe mit den Absorptionsmaxima im Bereich von 500–620 nm geben. Die gemessenen Absorptionskurven für den Komplex mit *III* sind in Abb. 2, die Lichtabsorptionskurven in 0,06M Natriumhydroxid, 1M Natriumcarbonat und 1M Natriumhydrogencarbonat in Abb. 3 angeführt. Die Abhängigkeit der Absorbanz von der Zeit ist in Abb. 4 veranschaulicht. Mit der Zeit geht die Blaufärbung langsam in Rot über und ändert sich schneller bei niedrigeren pH-Werten oder bei geringerer Ammoniakkonzentration. Im Bereich von 1–3M Ammoniak dauert die Farbänderung 2 Stunden, im Medium von 8M Ammoniak erfolgt selbst während 24 Stunden keine Farbänderung. Die Rotfärbung ist ungefähr 2 Tage beständig, nach einer Woche verschwindet die Farbe und die Lösung geht in ein schmutziges Gelb über. Der Kurvenverlauf der Lichtabsorption für *IV* ist analog dem des Komplexes *III*. Der blaue Komplex ist bei größenordnungsmäßigem Überschub der organischen Komponente existenzfähig.

Bei niedrigerer Konzentration als 0,025M Aminoalkohol und größenordnungsmäßigem Überschub an Hydroxylamin bildet sich nur eine schwachblaue Färbung, die mit einer gelben Farbtonung des binären Komplexes von Vanadat(V) mit Hydroxylamin überdeckt ist. Die Färbung des blauen Komplexes ist der Vanadat(V)- oder Hydroxylaminkonzentration im Bereich von  $2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ M in 8M-NH<sub>3</sub> linear proportional.

#### LITERATUR

1. Hartkamp H.: Z. Anal. Chem. 202, 13 (1964).
2. Beneš R., Novák J.: diese Zeitschrift, im Druck.
3. Hlasivcová N., Beneš R., Novák J.: Vorlesung auf der Konferenz über physikalische Chemie, Bukarest, September 1970.
4. Beneš R., Hlasivcová N., Novák J.: diese Zeitschrift, im Druck.
5. Hlasivcová N., Novák J., Zýka J.: diese Zeitschrift 32, 4403 (1967).

Übersetzt von K. Grundfest.