

NITRÁT- ÉS NITRITIONOK REDUKCIÓJA
NÁTRIUM-DITIONITTAL

Doktori értekezés

Irta:

Csikkel Csabáné Szolnoki Anna

Készült
a József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Tanszékén

Szeged
1981

Tartalomjegyzék

I. BEVEZETÉS	1. oldal
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS	3. oldal
III. KISÉRLETI RÉSZ	10. oldal
1. Felhasznált anyagok	10. oldal
2. A kísérletek leírása	12. oldal
IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK	22. oldal
1. A nátrium-ditionit bomlásának ta- nulmányozása	22. oldal
a) a ditionit meghatározása	22. oldal
b) szilárd nátrium-ditionit minták vizsgálata	24. oldal
c) a nátrium-ditionit bomlása vizes oldatban; a bomlás pH, idő és hőmérsékletfüggése	24. oldal
d) a nátrium-ditionit oldat bomlása bomlástermékek hatására	27. oldal
e) a nátrium-ditionit bomlása csök- kentett nyomáson	27. oldal
2. Nitrit- és nitrátionok reakciója ná- trium-ditionittal	32. oldal
A redukciót befolyásoló kísérleti körülmények	
a) a közeg lugossága, a reakció idő- tartama	32. oldal



b) a reakció függése a nátrium-ditionit mennyiségétől és minőségétől ...	37. oldal
c) a nitrit- ill. nitrátionok redukciója szobahőmérsékleten	41. oldal
d) a nátrium-ditionit bomlástermékeinek hatása a nitrit- ill. nitrátionok redukciójára	45. oldal
3. A redukció lehetséges nitrogéntartalmu termékeinek analitikai vizsgálata	70. oldal
a) nitrogén-monoxid	70. oldal
b) ammónia	71. oldal
c) hidroxilamin	72. oldal
d) hidrazin	73. oldal
e) nitrogén, dinitrogén-oxid	75. oldal
V. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE	77. oldal
VI. A VIZSGÁLATOK ANALITIKAI KÉMIAI EREDMÉNYEI	92. oldal
VII. ÖSSZEFOGLALÁS ..	95. oldal
Irodalomjegyzék	100. oldal

I. BEVEZETÉS

A nitrácionok redukciója vas(II)-hidroxiddal réz(II)-ionok mint katalizátor jelenlétében igen jó módszer a nitrácionok kvantitatív meghatározására /1/. (Jelen munkában is jó szolgálatot tett, legfőként a ditionit - nitrát reakció után visszamaradt oldat vizsgálatában.) Amikor azonban a különböző idegen ionoknak a vas(II)-hidroxidos nitrát redukcióra gyakorolt hatását tanulmányozták, a nátrium-ditionit sajátos módon viselkedett: a bevitt nitrátnak csak mintegy 80 %-a redukálódott ammóniává. A nitritionok redukciójára a ditionit hasonló hatást gyakorolt /2/.

A fentiek alapján kezdték tanulmányozni a nitrit- ill. nitrácionok nátrium-ditionit hatására végbemenő redukcióját. Izing Ilona még nem publikált diplomadolgozatában foglalkozik ezzel a kérdéssel /3/. Megállapította, hogy a nitrit és nitrát jórészt ammóniává, kisebb részben az általa dinitrogén-oxidnak vélt gázzá redukálódik.

Munkánk ehhez a dolgozathoz kapcsolódik. Izing Ilona ugyanis nem tudta értelmezni, hogy miért és hogyan jelentkezik két termék a reakcióban. Nem tisztázta a másik termék anyagi minőségét. Elkerülte figyelmét, hogy bizonyos kísérleti feltételek mellett elreagálatlan nitrit ill. nitrát marad.

Munkánk egyik célja az volt, hogy tisztázzuk az ammó-

nia mellett keletkező másik termék vagy termékek anyagi minőségét.

Másik célunk az volt, hogy felderítsük azokat a folyamatokat, amelyek a termékek keletkezéséhez vezettek. E kérdés felderítése céljából megvizsgáltuk a reakciót befolyásoló kísérleti körülmények - a közeg lugossága, a reakció időtartama, a nátrium-ditionit koncentrációja és a hőmérséklet - hatását. Tanulmányoznunk kellett továbbá a ditionit lugos közegben lefolyó bomlását, hogy ennek ismeretében megvizsgálhassuk a bomlástermékek hatását is a nitrát- ill. nitritionok nátrium-ditionitos redukciójára.

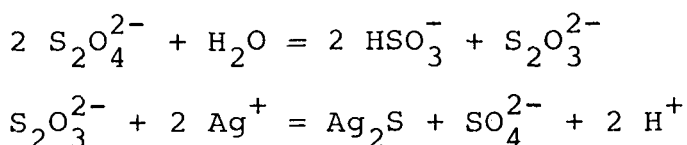
II. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Bár a hipokénesség és sói - többnyire a nátrium-ditionit - régen alkalmazott redukálószer, tulajdonságaik mégis kevésbé ismertek. Ennek oka minden bizonnyal az, hogy a nátrium-ditionit - még szilárd állapotban is - rendkívül gyorsan bomlik. Ezzel magyarázható, hogy a só tiszta előállításáig megoldhatatlannak bizonyult. A frissen előállított nátrium-ditionit is legfeljebb 85 % hatóanyagot tartalmaz. Vizes oldatban a bomlás mértéke - különösen pH = 7 alatt, vagy pH = 10 felett - még nagyobb.

Ennek ellenére a nátrium-ditionit redukáló hatását széles körben hasznosítják. Régóta ismeretes pl. az indigót és több más festéket elszíntelenítő hatása, amelyet a festék- és textiliparban használnak fel. A nátrium-ditionittal végzett redukció általában igen gyorsan lejátsszódik, ezért a szerves kémiai preparatív gyakorlatban is kiterjedten alkalmazzák. Legismertebb felhasználása ebben a tekintetben a nitro-, nitrozo- és egyes azovegyületek redukciója terén van. Ugyanezt a reakciót felhasználják az említett vegyületek meghatározására is, mert e vegyületek redukciója semleges vagy lúgos közegben kvantitatíven a megfelelő aminhoz vezet, és ez utóbbit Kjeldahl eljárással meghatározzák /4/. Régóta ismert továbbá a nátrium-ditionit oxigént elnyelő tulajdonsága, amelyet általában oxigénmentesítésre és a gázok analízisében

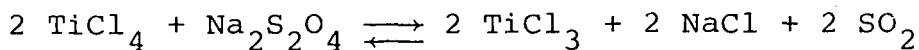
oxigén meghatározására hasznosítanak.

A negatívabb fémek sóival semleges vagy gyengén savas közegben a nátrium-ditionit általában szulfid képződése közben reagál. A szulfidok keletkezése a ditionitokban mindig jelenlévő egyik bomlástermék, a tioszulfát ismert bomlása révén értelmezhető, pl. ezüst esetén /5/:



Az elektropozitívabb fémeket a nátrium-ditionit többnyire fémmé redukálja. Így pl. a réz (II)-sók oldatából savas és lugos közegben egyaránt kvantitatíven fém réz válik le. Ezt a reakciót a réznek vas, kobalt, cink és nikkeltől való elválasztására értékesítik, mert savas közegben az utóbbiakat a nátrium-ditionit nem redukálja fémmé /6/.

Jól tükrözi a ditionit redukáló erejét a következő reakció is, amely ugyancsak erélyes redukálóanyag, a titán(III)-klorid képződéséhez vezet:

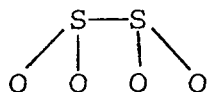


A reakció savas közegben kvantitatíven a felső nyíl irányában játszódik le, lugos közegben azonban az alsó nyíl irányába tolódik el /7/.

A ditionitok erős redukciós készsége és a már említett bomlékony volta szoros kapcsolatban állnak egymással. A molekula kénatomjai rendkívül labilisak, különböző diszpro-

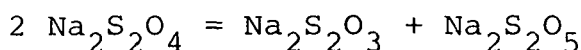
porcionálódási folyamatokra is hajlamosak, oxidáló anyagoknak pedig még könnyebben adnak át elektronokat.

A ditionitoknak többféle diszproporcionálódási reakcióját irták le (L. alább). A molekulában szereplő kén oxidációs száma +3, a legalacsonyabb oxidációs szám, amely előfordulhat a kén oxisavaiban. Szerkezetét röntgensugár kristallográfiás vizsgálatokkal a következőképpen adták meg /8/:

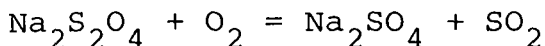
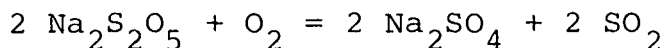
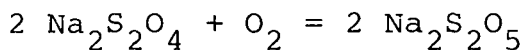


Ez a formula az oxigén telítetlensége alapján indokolja a ditionit erős redukáló hatását.

Schulek és Maros a nátrium-ditionit diszproporcionálódását szilárd fázisban a következőképpen adja meg /5/:

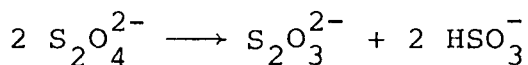


A nátrium-pirózulfít tartalom kb. 11 %, a nátrium-tioszulfát pedig kb. 6 %. E folyamat a hőmérséklet emelésével meggyorsul. A nátrium-ditionit levegőn

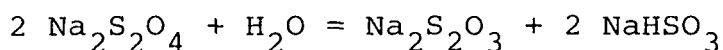


reakciók szerint oxidálódhat /5/.

Az alábbi diszproporcionálódás viznyomok jelenlétében játszódik le a szilárd nátrium-ditionitban /9/:



A hipokénessav és sóinak első rendszeres vizsgálata vizes oldatban J. Meyertől származik /10/. A nátrium-ditionit oldatnak melegítés közben lejátszódó bomlását a következő reakcióegyenlettel adta meg:



Hasonló következtetésre jutott K. F. Andryshcheko /11/ is.

K. Jellinek és E. Jellinek szerint a bomlás sebessége függ a hőmérséklettől, a hidrogénszulfid-, szulfitionok koncentrációjától és legfőként a pH-tól /12/.

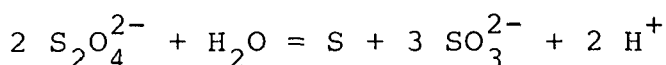
Más szerzők, mint pl. Schulek és Maros is megerősítették a nátrium-ditionitnak hidrogén-szulfid- és tioszulfáttá történő diszproporcionálódását /5/. Megállapítják, hogy ez a diszproporcionálódási folyamat pH = 5-8 között gyorsan lejátszódik. Erre a bomlásra alapozták a ditionit jodometriás meghatározását is.

Péter F. polarográfiás vizsgálatokkal mutatta ki a ditionit bomlásának termékei között a szulfidot és a tioszulfátot. Szulfid nem volt kimutatható /13/.

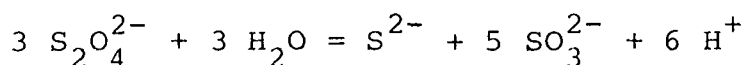
J. P. Danehy és Zubritsky /14/ részletes méréseket végzett a nátrium-ditionit vizes oldatban pH = 4 és 6,75 között végbemenő bomlására. Megállapították, hogy a bomlás sebessége a pH csökkenésével nő. Az egyes bomlástermékek, mint tioszulfát, szulfid koncentrációjának növelése a bomlást kata-

lizálja ellentétben a szulfittal, amely a bomlás sebességét gátolja.

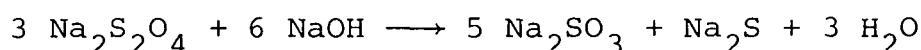
Kísérleteink szerint a nátrium-ditionit bomlástermékei között kén is található, amelyet egyes szerzők megerősitenek. A kén keletkezését az alábbi diszproporcionálódási folyamattal értelmezik /15/:



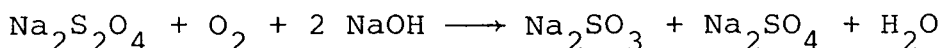
Brearley és Starkie /16/ a szulfid és szulfit képződését a következő reakcióhoz rendelik:



Erősen lugos közegben /9/:

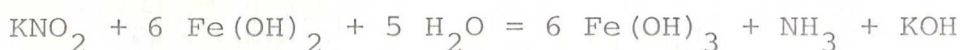


Különböző oxidáló anyagok, sőt már a levegő oxigénje jelenlétében szulfát is keletkezhet /17, 18, 19/:



Ami a vizsgálataink tárgyát képező, a munka címében feltüntetett további két anyag, a nitrit és nitrát redox tulajdonságait illeti, a nitrit könnyen redukálódik, míg a nitrát a legtöbb redukálószerrel szemben ellenáll: savas közegben csak ferrum hydrogenio reductum, vas(II)-szulfát, ón(II)-klorid vagy titán(III)-sók hatására, lugos közegben pedig Devarda ötvözzel és vas(II)-hidroxiddal redukálható. Utób-

bival ezüst vagy réz katalizátor jelenlétében már enyhén lugos közegben, de katalizátor nélkül csak mintegy 30 %-os lugos koncentráció esetén megy végbe a reakció /1/. A nitrit vas(II)-hidroxidos redukciója katalizátor nélkül is könnyen lejátszódik:



E reakciót többek között a nitrit- és nitrátionok egymás melletti meghatározására is felhasználják /20/.

Egyfelől a nátrium-ditionit erélyes redukálóképessége, másfelől a nitrátionok nehezen redukálható volta miatt kézenfekvőnek látszott a két anyag egymásra való hatását tanulmányozni, annál is inkább, mert kiderült, hogy a nitrát ditionitos redukciójára egyetlen utalás sem található az irodalomban, a nitrit redukciójára is csak egyetlen adat van, az is csak savas közegben /10/. Meyer a nátrium-ditionit számos redukciós reakciója között a nitritionokkal való reakciót is tanulmányozta. Megállapította, hogy savas közegben élénk gázfejlődés figyelhető meg, amely szintelen és levegőn sem barnul meg. Ebből arra a következtetésre jutott, hogy a nitritből dinitrogén-oxid képződött. (A fejlődő gáz az égést táplálja.) Megállapítása szerint lugos közegben a két vegyület a legcsekélyebb mértékben sem reagál egymással, még forralás közben sem.

Izing Ilona még nem publikált diplomamunkájában /3/ fog-



lalkozik a nitrit- és nitrácionok nátrium-ditionit hatására lugos közegben bekövetkező redukciójával. Megállapította, hogy a nitrit- és nitrácionok részben ammóniává, részben pedig dinitrogén-oxiddá redukálódnak. Megállapításai azonban nem mindig helytállóak. Figyelem kívül hagyta például, hogy bizonyos kísérleti feltételek mellett elreagálatlan nitrit ill. nitrát marad. Helytelen az a megállapítása is, hogy a másik reakciótermék dinitrogén-oxid.

III. KISÉRLETI RÉSZ

1. Felhasznált anyagok

Nátrium-ditionit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, a.t., Reanal) A kristályos anyag nátrium-ditionit tartalmát kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldattal határoztuk meg.

0,1 mólos kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldat Az oldatot Reanal gyártmányu a.l.t. minőségű kristályos anyagból készítettük. Hatóértékét jodometriásan határoztuk meg.

Kálium-nitrát törzsoldatok ($0,1 \text{ g KNO}_3/10 \text{ cm}^3$ ill. $0,05 \text{ g KNO}_3/10 \text{ cm}^3$) Az oldatokat Reanal gyártmányu a.l.t. minőségű kálium-nitrát pontos bemérésével készítettük.

Kálium-nitrit törzsoldatok ($0,1 \text{ g KNO}_2/10 \text{ cm}^3$ ill. $0,05 \text{ g KNO}_2/10 \text{ cm}^3$) Az oldatokat Reanal gyártmányu a.l.t. minőségű kálium-nitritből készítettük. Az elkészített törzsoldatok hatóértékét Lunge módszerével és vas(II)-hidroxidos redukcióval ellenőriztük.

Nátrium-hidroxid oldatok ($0,1-9,0 \text{ mol.dm}^{-3}$) Az oldatokat Reanal gyártmányu, a.l.t. minőségű nátrium-hidroxidból készítettük.

0,1 n nátrium-hidroxid mérőoldat (NaOH a.l.t., Reanal) Hatóértékét ismert faktoru 0,1 n sósavra állítottuk be metilvörös indikátor mellett.

0,1 n sósav mérőoldat (HCl a.l.t., Reanal) Hatóértékét szilárd kálium-hidrogén-karbonát pontos bemérésével, annak desztillált vízben való feloldásával, metilnarancs indikátor

jelenlétében határoztuk meg.

2 %-os bórsav oldat Az oldatot Reanal gyártmányu a.l.t. minőségű kristályos H_3BO_3 -ból készítettük.

8 %-os réz(II)-szulfát oldat Reanal gyártmányu a.l.t. minőségű $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kristályos anyagból készítettük.

20 %-os vas(II)-szulfát oldat Az oldatot Reanal gyártmányu, a.l.t. minőségű $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ -ból készítettük 0,1 mólos kénsavas közegben.

Hidroxil-amin, hidroklorid törzsoldat (kb. 70 mg/10 cm³) Reanal gyártmányu, a.l.t. minőségű $NH_2-OH \cdot HCl$ -ből készítettük. Hatóértékét vas(II)-hidroxidos és nátrium-ditionitos redukcióval határoztuk meg.

Hidrazin törzsoldat (kb. 50 mg/10 cm³) A Biogal által gyártott, a.t. minőségű 72 %-os $NH_2-NH_2 \cdot H_2O$ -ból készítettük. Hatóértékét jodimetriásan ill. kálium-hexacianoferrát(III)-mérőoldattal határoztuk meg.

0,05 n Hg(I)-nitrát mérőoldat ($Hg_2(NO_3)_2$, a.l.t. Reanal) Az oldat hatóanyagtartalmát pontosan bemért kálium-bikromátra állítottuk be, vas(II)-szulfát és ammónium-rodanid reagensek mellett.

Nátrium-tioszulfát ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, a.l.t., Reanal)

Nátrium-szulfid ($Na_2S \cdot 9H_2O$, a.l.t., Merck)

Nátrium-szulfit (Na_2SO_3 , a.l.t., Reanal)

Kén (S, a.l.t., Reanal)

A felsorolásban nem szereplő, esetenként használt egyéb vegyszerek a.l.t. minőségűek voltak.

2. A kísérletek leírása

Eljárás különböző nátrium-ditionit minták hatóanyagtar- talmának meghatározásához

150 cm³-es főzőpohárba bemérünk 50 cm³ 1 mol.dm³ koncent-
rációju nátrium-hidroxid oldatot, adunk hozzá 1 cm³ 0,001 mol.dm⁻³
koncentrációju metilénkék indikátort. Hozzámérünk 20,0 cm³
0,05 mol.dm³ koncentrációju nátrium-ditionit oldatot (vagy kb.
0,17 g pontosan mért szilárd Na₂S₂O₄-t a kísérleti céloktól
függetlenül), majd késedelem nélkül kb. 5 cm³ paraffinolajat ré-
tegezzük a vizsgálandó oldatra. Ezután mágneses keverés alkal-
mazásával 0,1 mol.dm⁻³ koncentrációju kálium-hexacianoferrát(III)-
-mérőoldattal a kékeszöld szín megjelenéséig titráljuk.
1 cm³ 0,1 mólos hexacianoferrát(III)-mérőoldat 8,70 mg nátri-
um-ditionitot mér.

Nátrium-ditionit oldat bomlásának mérése lugos közegben, szobahőmérsékleten

0,05-0,05 mol (8,7 g) nátrium-ditionitot 1-1 dm³-es mérő-
lombikban 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6 mol.dm⁻³ koncentrációju
nátrium-hidroxidban feloldottuk. Az így elkészített oldatokat
paraffinréteg alatt jól záró folyadékuvegben tároltuk. Az ol-
dat titerét az előzőekben ismertetett módon 0,1 mólos kálium-
-hexacianoferrát(III)-mérőoldattal naponként ellenőriztük.

A nátrium-ditionit oldat bomlásának mérése lugos közeg- ben, a forrás hőmérsékletén

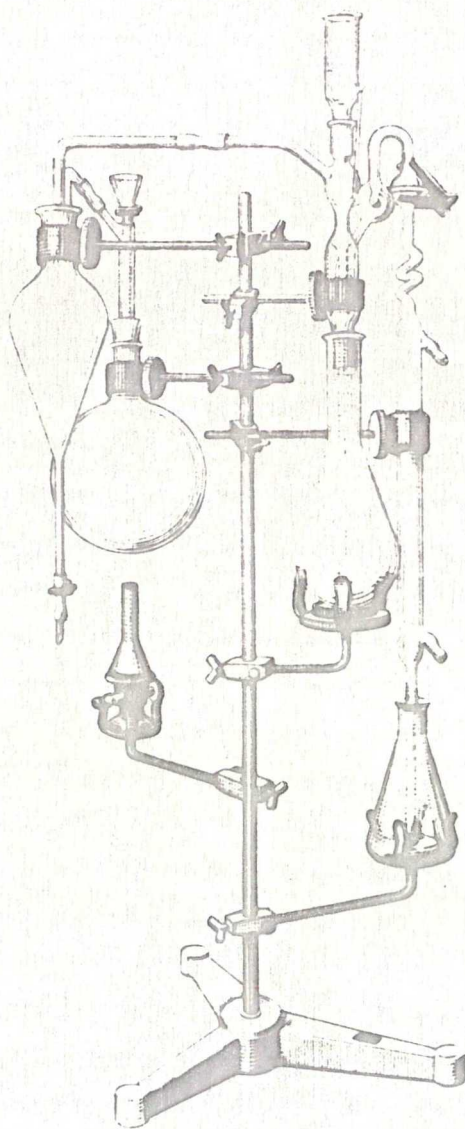
Méréseinket a Labor Műszeripari Művek OE-704 tipusszámu

félmikro ammóniadesztilláló készülék segítségével végeztük. (1. ábra). A készülék felépítése lehetővé tette reakcióelegyünk vizgőzzel való melegítését, azaz a levegő oxigénjének kizárását. (Ugyanezt a készüléket használtuk minden további desztillációs kísérletünkhöz is.)

Az előzőekben már ismertetett módon elkészített 0,5, 1,5, 5 és 9 mol.dm⁻³ NaOH koncentrációju lugos nátrium-ditionit oldatokból 20-20 cm³-es részleteket 2-5-10 percig forraltuk a berendezés Kjeldahl lombikjában. Hűtés, majd 150 cm³-es főzőpohárba történő kvantitatív átmosás és megfelelő higitás után a már közölt módon határoztuk meg a nátrium-ditionit tartalmat.

Eljárás a nátrium-ditionit csökkentett nyomáson történő bomlásának vizsgálatához

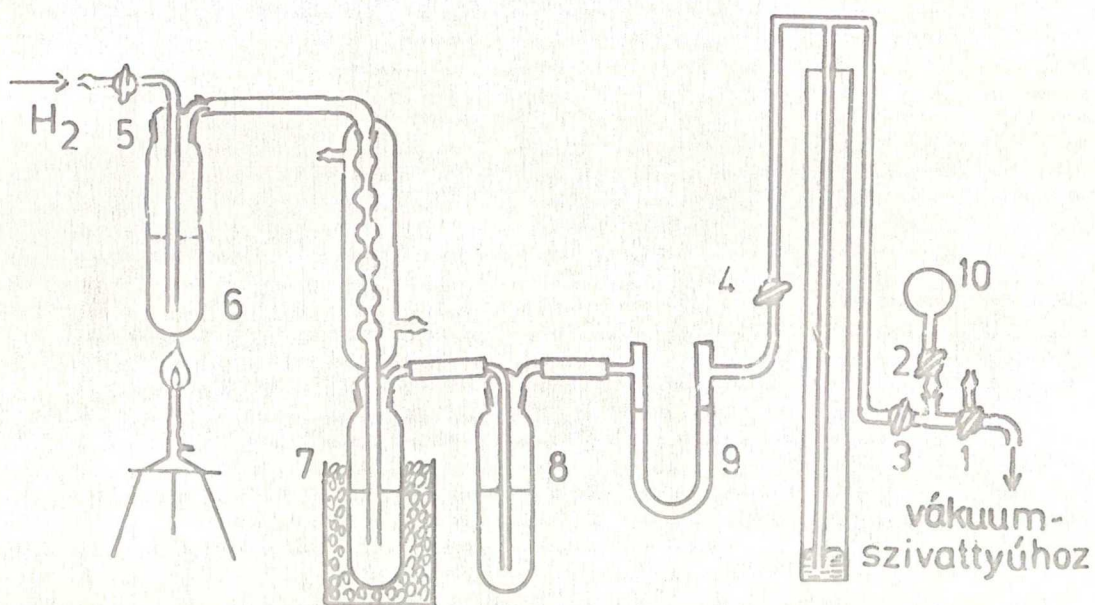
Csökkentett nyomáson végzett kísérleteinkhez a 2. ábrán látható készüléket használtuk. A (6) reakcióedénybe 10 cm³ 1,36.10⁻³ mol KNO₂-t tartalmazó oldatot mértünk, a közeg nátrium-hidroxid koncentrációját 2,5 mol.dm⁻³-re állítottuk be. Az oldathoz 1,15.10⁻² mol szilárd nátrium-ditionitot adtunk. A (7) sósavas szedő az ammónia, a (8) lugot tartalmazó szedő a nátrium-ditionit bomlástermékeinek abszorbeálására szolgált. Az (1) csapon keresztül a rendszerben a kísérleti céloknak megfelelően különböző mértékű vákuumot hoztunk létre. A reakcióelegyet 10 percen át forraltuk. A (6) reakcióedény lugkoncentrációját max. 1 mol.dm⁻³-ra be-



OE-704

1. ábra

Desztillálásokhoz használt OE-704 típusu
ammóniadesztilláló készülék



2. ábra

Vákuum alatti desztillációs kísérleteknél használt készülék

állítva a már ismertetett módon mértük a nátrium-ditionit tartalmát.

Párhuzamos kísérletben, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ -os redukcióval az oldatban elreagálatlanul maradt nitritet határoztuk meg.

Nitrit- ill. nitrátionok nátrium-ditionitos redukciója nyomán keletkező ammónia meghatározása

a/ Meghatározás desztillációval

Méréseinket a már említett OE-704 típusu félmikro ammónia-desztillálóval végeztük. A készülék Kjeldahl lombikjába mértük a reakcióba viendő nitrit- és nitrátionokat tartalmazó oldatot és a szilárd nátrium-ditionitot. A közeg lugosságát ($0,1-9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$) mindig a kísérleti céloknak megfelelően állítottuk be. Általában 10 perces desztillálást hajtottunk végre. A szedőnek alkalmazott főzőpohárba vagy 50 cm^3 2 %-os bórsavat, vagy 20 cm^3 0,1 mólos sósavat tettünk.

1 cm^3 0,1 mólos HCl 1,703 mg ammóniát mér.

b/ Ammóniumionok meghatározása spektrofotometrián

A nitrit- ill. nitrátionokból keletkező, átdestilláló ammóniát 0,01 mólos kénsavban abszorbeáltattuk. A kálium-nitrát ill. kálium-nitrit, a nátrium-ditionit valamint a közeg lugkoncentrációját úgy választottuk meg, hogy a desztillátum ammóniumion koncentrációja $0,05$ és $4,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ között legyen, ahol érvényesül a Lambert-Beer törvény. A vizsgálandó desztillátumhoz Nessler reagenst adva, méréseinket 425 nm hullámhosszon Spekol (Zeiss) ZV erősítővel ellátott spektrofotométeren végez-

tük.

Nitrit- ill. nitrácionok vas(II)-hidroxidos redukciójá-
nak metodikája

Max. 0,05 g kálium-nitritet vagy kálium-nitrátot tartalma-
zó 50-100 cm³ oldathoz 30 cm³ 10 mol.dm⁻³ töménységű nátrium-
-hidroxid, 20 cm³ 8 %-os réz-szulfát, 50 cm³ 20 %-os vas(II)-
-szulfát oldatot adunk. Kb. 10 perces desztillálás után a bór-
savas vagy sósavas desztillátumban az ammóniatartalmat meg-
határozzuk.

1 cm³ 0,1 mólos HCl oldat megfelel 8,51 mg kálium-nitritnek,
10,11 mg kálium-nitrátnak.

Hidroxilamin meghatározása

a/ Nátrium-ditionitos redukcióval

0,07 g/10 cm³ körüli hidroxilamin-hidroklorid oldatot
(=0,033 g/10 cm³ hidroxilamin bázis) 40 cm³ 2,5 mólos
NaOH oldattal elegyítünk 200 cm³-es Kjeldahl lombikban. Adunk
hozzá 4 g szilárd ($2,29 \cdot 10^{-2}$ mol) nátrium-ditionitot. A szedő-
lombikba 20,0 cm³ 0,1 mólos sósavat pipettázunk. 10 perc desz-
tillálás után 0,1 mólos nátrium-hidroxiddal meghatározzuk az
elreagálatlanul maradt savat.

1 cm³ 0,1 mólos sósav mérőoldat 6,94 mg NH₂OH.HCl-t, 3,30 mg
NH₂-OH-t mér.

b/ Vas(II)-hidroxiddal történő redukcióval

0,07 g/10 cm³ körüli hidroxilamin-hidroklorid (= 0,033 g/

/10 cm³ hidroxilamin bázis) oldathoz adunk 30 cm³ 10 mólos nátrium-hidroxid és 50 cm³ 20 %-os vas(II)-szulfát oldatot. Kb. 10 perces desztillálás után a szedőlombikba vitt 20,0 cm³ 0,1 mólos sósav elreagálatlan részét 0,1 mólos nátrium-hidroxiddal visszatitráljuk.

1 cm³ 0,1 mólos sósav oldat 6,94 mg NH₂-OH.HCl-t, 3,30 mg NH₂OH-t mér.

Hidrazin meghatározása

a/ Jodimetrián

- tiszta hidrazin oldat esetében

250 cm³-es Erlenmeyer lombikban kb. 10 mg hidrazin/10 cm³ oldatot desztillált vízzel 50 cm³-re higitunk, 1 csepp 2 mólos kénsavval gyengén megsavanyítjuk, adunk hozzá 1 g nátrium-hidrogén-karbonátot és keményítő indikátor nélkül 0,1 normál jóddal titráljuk mindaddig, míg a jód sárga színe legalább 2 percig megmarad.

1 cm³ 0,1 normál jóddal megfelel 0,8012 mg hidrazinnak ill. 3,253 mg hidrazin-szulfátnak.

- nitrit- ill. nitrátionok nátrium-ditionitos redukciójának lejátszódása utáni oldatban

A redukció után kapott oldatot lehütjük, majd kombinált üvegelektrodát használva, Radelkis pH mérő segítségével először töményebb, majd higabb kénsavval 1 pH-ra állítjuk be. Ezek után kb. 2 órát forraljuk a kénvegyületek elbontása cél-

jából. Hűtés után az elemi ként szén-diszulfidos kirázással eltávolítjuk. A vizes oldat pH-ját kb. 6-7-re beállítva, majd 1 g nátrium-hidrogén-karbonátot hozzáadva a tiszta hidrazin oldatnál leírtak szerint határozzuk meg a hidrazin tartalmat.

b/ Kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldattal, potencio-
metrikusan

- tiszta hidrazin oldat esetében

250 cm³-es hengerpohárban kb. 1,5 mg hidrazin bázis/10 cm³ oldathoz 2,0 cm³ 0,2 mólos kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldatot adunk, majd 1 mólos nátrium-hidroxid oldattal 100 cm³-re egészítjük ki az oldat térfogatát. (Kb. 1 mólos a közeg lug-koncentrációja.) Adunk hozzá 2 g cink-szulfátot, 6,64 g kálium-jodidot. (Kb. 0,4 mol.dm⁻³ a közeg kálium-jodid koncentrációja.) Az elreagálatlanul maradt kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldatot platina-kalomel elektródpár segítségével merkuro-nitrát segédmérőoldattal potenciometrikusan titráljuk vissza. A titrálást lassan kell végezni, mivel a higany(I)ionok diszproporcionálódásához idő szükséges.

1 cm³ 0,2 mólos kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldat 1,60 mg hidrazint, 6,50 mg hidrazin-szulfátot mér.

- nitrit- ill. nitrátionok nátrium-ditionitos redukciójának lejátszódása utáni oldatban

A redukció után kapott oldat kén tartalmu vegyületeit a jodimetriás módszernél már leírt módon elbontjuk. A szén-di-

szulfidos kirázás után maradt oldathoz annyi nátrium-hidroxidot adunk, hogy az oldat lugkoncentrációja kb. 1 mólos legyen. Az oldathoz adunk továbbá 2 g cink-szulfátot és annyi kálium-jodidot, hogy a közeg kálium-jodid koncentrációja 0,4 mólos legyen. A továbbiakban a meghatározást a fentiekben leírt módon folytatjuk.

1 cm³ 0,2 mólos kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldat 1,60 mg hidrazint, 6,50 mg hidrazin-szulfátot mér.

Nitrogén és dinitrogén-oxid gázkromatográfiás analizise

A nitrát ill. nitrit nátrium-ditionittal történő redukciója után megjelenő gáztermékek félkvantitatív kimutatásához a 2. ábrán látható készüléket állítottuk össze. A (6) reakcióedénybe kb. 0,5 g kálium-nitrit ill. kálium-nitrát/10 cm³ oldatot pipettáztunk. Adtunk hozzá annyi nátrium-hidroxidot, hogy az 50 cm³ össztérfogatu oldat lugkoncentrációja 2,5 mólos legyen. A szilárd nátrium-ditionit mennyisége 2, 4, 8 g volt az egyes kísérletekben. A (7) szedőbe 20 cm³ 0,1 mólos sósavat pipettáztunk, a (8) szedő 50,0 cm³ 1 mólos lugot tartalmazott. A nyomásmérő elé (9) foszfor-pentoxidos csövet tettünk a vizgőzők megkötésére. A (10) gázlombikot evakuáltuk, majd csapját elzártuk. A berendezésen 3-4 órán át hidrogént áramoltattunk az (5) csapon keresztül. Ezek után az (5) csapot elzárva, az (1) csapon keresztül rotációs szivattyúval a nyomást kb. $5,32 \cdot 10^4$ Pa-ig csökkentettük. Ekkor a (6) edényben a reak-

cióelegyet 10 percig forraltuk, miközben a (2) csap nyitogatásával a nyomást folyamatosan a kiindulási értéken tartottuk. 10 perc után a gázlombik (2) csapját elzártuk, azonnal utána az (5) csapot megnyitottuk. A forralást megszüntetve a (6) szedőből az ammóniát a (10) gázlombikból a nitrogént és dinitrogén-oxidot határoztuk meg.

A gázanalizist Packard típusu gázkromatográfiás készülékkel 13X jelzésű kolonnán, kb. 70 °C-on végeztük. A hidrogén vivőgáz sebessége 30 cm³/perc volt.

A fenti kísérleti körülmények mellett a nitrogén retenciós ideje 1 perc 20 másodpercnek, a dinitrogén-oxidé 34 perc 30 másodpercnek adódott.

A félkvantitatív meghatározásnál az analízálendő anyagokat kalibráló elegyhez viszonyítottuk.

IV. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

1. A nátrium-ditionit bomlásának vizsgálata

A bevezetésben már említett célkitűzésünk: a nitrit- ill. nitrátionok és a nátrium-ditionit között lugos oldatban lefolyó reakció tanulmányozásához mindenekelőtt szükségünk volt a nátrium-ditionit lugos oldatban való viselkedésének ismeretére, továbbá megbízható analitikai módszerre a nátrium-ditionitnak a már említett körülmények közötti meghatározására.

a) A ditionit meghatározása

A ditionit meghatározásának eddig ismert módszerei négy csoportba oszthatók:

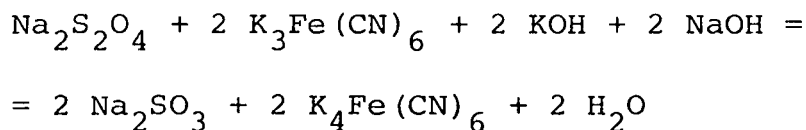
1. az ezüst- és higanysó oldatából kiredukált fém mennyiségének mérésén alapuló módszerek /21, 22, 23, 24, 25/,
2. vas(III)-só mérőoldatokkal való közvetlen meghatározások /26, 27, 28, 29, 30, 31/,
3. jodometriás eljárások /5, 32, 33/,
4. színes, szerves anyagok redukálásán alapuló térfogat- módszerek /34, 35/.

Ezek közül két anyag, a metilénkék /35/ és a kálium-hexaciano-ferrát(III) /30, 31/ lugos közegben szelektíven oxidálja a ditionitot.

A metilénkék lugos közegben, metilalkohol (mint oldó-

szer) jelenlétében pillanatszerű reakcióban oxidálja a nátrium-ditionitot, miközben a metilénkékből szintelen leukovegyület keletkezik. Az eljárás abból áll, hogy a ditionit oldatát metilénkék mérőoldattal titráljuk. A végpontot a metilénkék színének megmaradása jelzi. A metilénkék mérőoldat beállítása pikrolonsavra történik /36/. Az eljárás viszonylag elfogadható eredményeket szolgáltat, azonban a mérőoldat beállítása - a pikrolonsav és metilénkék reakció lassu volta miatt - mintegy 1,5 %-os hibával terhes.

A kálium-hexacianoferrát(III)-mal lefolyó oxidáció az alapja Solymosi /30/ és De Groot /31/ módszerének.



Solymosi kimutatta, hogy a közeg lugossága nem haladhatja meg az egy mólost, mivel e felett a bomlástermékek közül a tioszulfát és a szulfit oxidációja is megindul. A végpontjelzés történhet dead stop módszerrel vagy potenciometrikus titrálással.

De Groot szerint a közeg lugkoncentrációja általában 0,1 mólos, amely lehetővé teszi a metilénkéknak, mint indikátornak az alkalmazását. A végpontban a szintelen oldat kékeszöld lesz, mert a mérőoldat feleslege oxidálja az indikátort.

Kísérleteinkben a Solymosi által javasolt 1 mólos lugkon-

centrációhatárt tartottuk be, végpontjelzésként viszont De Groot szerint metilénkék oldatot használtunk, mert ez méréseink szerint még egy mólos lugos közegben is jól működik.

Adott ditionit minta esetén Solymosi, De Groot és az általunk módosított meghatározás 0,5-1 % relatív hibán belül azonos értékeket adott.

b) Szilárd nátrium-ditionit minták vizsgálata

Tizenhárom rendelkezésünkre álló nátrium-ditionit mintát elemeztünk meg. Az eredményeket az 1. táblázat tünteti fel. A táblázatból egyértelműen kitűnik a szilárd nátrium-ditionit állás közben bekövetkező bomlása. E tapasztalatok alapján kísérleteinket mindig a legfrisebb gyártási évű Reanal minőségű anyagokkal végeztük el.

c) A nátrium-ditionit bomlása vizes oldatban

Bomlás savas közegben

Mint már említettük, Danehy és Zubritsky /14/ részletesen tanulmányozta a ditionit oldat bomlását $\text{pH} = 4$ és $6,75$ között. Amíg $\text{pH} = 4$ -nél a ditionit 20°C -on 2 óra alatt majdnem teljesen elbomlott, $\text{pH} = 6,75$ -nél a bomlás mértéke csak mintegy 15 % (3. ábra).

Bomlás lugos közegben

Számunkra a nitrittel és nitráttal lefolyó reakció szempontjából sokkal fontosabb volt a ditionit lugos oldatban va-

1. táblázat

Szilárd nátrium-ditionit minták %-os hatóanyagtartalma:

gyártó vállalat	gyártási időpont	hatóanyagtartalom %
Merck 71229	ismeretlen	0
Gyógyért techn.	ismeretlen	0
Riedel	ismeretlen	24
Riedel	1960	55
Riedel 10787	1966	58
Schuhardt purum	1956	43
Schuhardt 8004	1958	45
BDH 0649050		
N ^o 30136	ismeretlen	43
Carlo Erba 6583		
N ^o 462350	ismeretlen	64
Reanal purum		
67082753	1967	68
Reanal purum		
69092777	1969	68
Reanal purum		
76093007	1976	78
Reanal purum		
78093052	1978	82

ló viselkedése, mert feltételeztük, hogy a bomlás sebessége alapvetően befolyásolja a nitrit- és nitrátionok redukcióját. Azonban ezen túlmenően szándékunkban volt a nitrit és nitrát redukció követése az elreagálatlan nátrium-ditionit mérése útján is - amennyiben ezt a bomlás sebessége megengedi. A lugos oldatban lefolyó bomlásra semmiféle irodalmi adat nem állt rendelkezésünkre, ezért részletesen tanulmányoztuk a ditionit oldatok bomlását (4. ábra).

Szobahőmérsékleten a bomlás lassu, főleg 0,1 mólos nátrium-hidroxid lugkoncentráció alatt. A lugkoncentráció növelésével a bomlás egyre gyorsabbá válik, és 5-6 mólos oldatban az elreagálatlan ditionit koncentrációjának mérésével a nitrát ill. nitrit redukció követése már nem valósítható meg.

Mivel a tanulmányozni kívánt nitrit ill. nitrát redukció forralás közben játszódik le számottevő sebességgel, ezért megvizsgáltuk, hogy a nátrium-ditionit oldat bomlására milyen befolyást gyakorol az elegy forralása. Idevonatkozó vizsgálatainkat az 5. ábra tünteti fel. Bár a kísérleti körülményeket, pl. a forralás intenzitását nem sikerült standardizálni, a görbékről annyi mindenképpen leolvasható, hogy mind a forralási idő, mind a lugkoncentráció növelésével nő a bomlás mértéke. Ilyen gyors nátrium-ditionit bomlás mellett a nitrát ill. nitrit redukció követése az elreagálatlan nátrium-ditionit mérése révén nem volt megvalósítható a szobahőmérsékleten nagy lugkoncentrációnál végzett kísérletekhez hasonlóan.

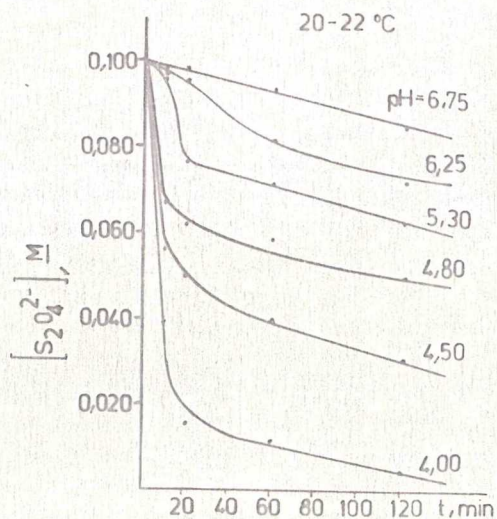
d) A nátrium-ditionit oldat bomlása bomlástermékek hatására

A nátrium-ditionit lugos oldata gyorsan bomlik, amint azt az előző kísérletekben már bemutattuk. Feltételeztük, hogy ezt a bomlást a reakció előrehaladtával egyre nagyobb mennyiségben lévő bomlástermékek elősegítik. Ennek alátámasztása céljából különböző minőségű bomlástermékeket adtunk nátrium-ditionit oldathoz és két perc után (kb. ennyi idő szükséges a nitrit- ill. nitrácionok redukciójához) kálium-hexaciano-ferrát(III)-mérőoldattal megmértük az elreagálatlanul maradt nátrium-ditionitot. Az eredmények a 6. ábrán vannak feltüntetve. Amint az ábráról leolvasható, a szulfitionoknak van a legkisebb hatása a nátrium-ditionit bomlására, viszont a szulfid-, tioszulfácionok és elemi kén jelentős mértékben megnövelik azt.

e) A nátrium-ditionit bomlása csökkentett nyomáson

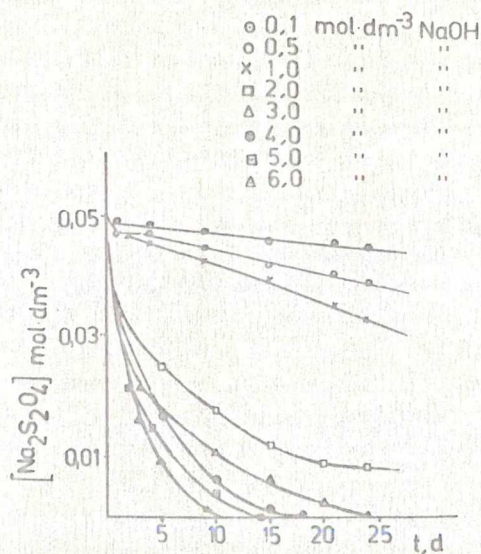
Kísérleteink egy részének az volt a célja, hogy nitrit- ill. nitrácionok nátrium-ditionittal történő redukciójakor a keletkező termékeket azonosítsuk. Minthogy feltételezhetővé vált gáznemű termékek keletkezése, azok azonosításához méréseink egy részét csökkentett nyomáson kellett végeznünk. A nitriteknek ammóniává történő %-os átalakulását a nyomás függvényében a 7. ábra mutatja. Megállapítható, hogy a nyomást kb. $3,99 \cdot 10^4$ Pa-ig csökkenthetjük anélkül, hogy a nitrit $\rightarrow$ ammónia konverzióban lényeges válto-

zás mutatkozna. Kb. $3,99 \cdot 10^4$ Pa nyomástól - ez különösen érvényesül $2,66 \cdot 10^4$ Pa alatt - gyorsan csökken - nullává - az ammónia mennyisége. A hirtelen meginduló csökkenő tendenciát azzal értelmezhetjük, hogy a redukáló hatást kifejtő nátrium-ditionit fokozatosan elbomlik. Ezt azok a kísérleti eredmények támasztják alá, amelyek szerint a reakció lezajlása után a reakcióelegyben nátrium-ditionitot nem tudtunk kimutatni, viszont vas(II)-hidroxidos redukcióval elreagálatlanul maradt nitrit volt mérhető. E tapasztalatok alapján a csökkentett nyomás alatti kísérleteinket minimum $3,99 \cdot 10^4$ Pa nyomáson végeztük.



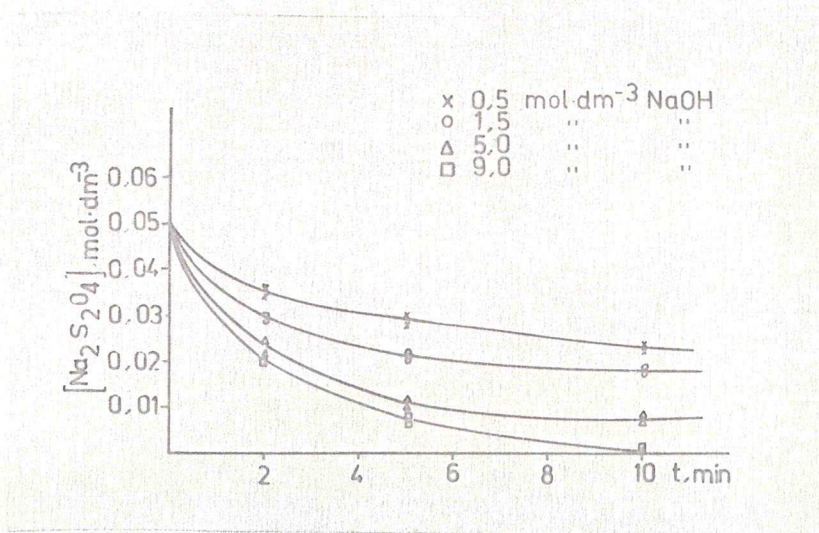
3. ábra

0,1 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₄ oldat bomlása szobahőmérsékleten, különböző pH-ju savas közegben, az idő függvényében



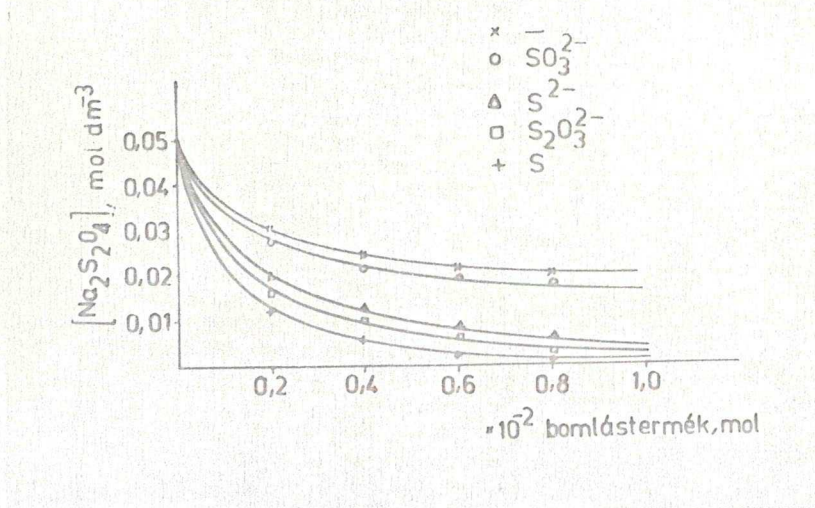
4. ábra

0,05 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₄ oldat bomlása szobahőmérsékleten, különböző lugkoncentrációknál, az idő függvényében



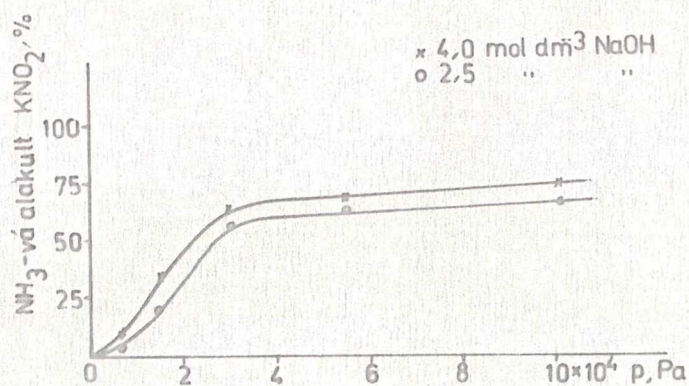
5. ábra

0,05 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₄ oldat bomlása forralás közben az idő függvényében négy lúgkoncentráció mellett



6. ábra

0,05 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₄ oldat bomlása a forrás hőmérsékletén a bomlástermékek mennyiségének és minőségének függvényében
9 mol·dm⁻³ NaOH, 2 perc desztillálási idő



7. ábra

$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás %-ban kifejezve a nyomás függvényében két lugkoncentráció mellett. Próbaként $1,36 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2 ,
 $1,15 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

2. Nitrit- és nitrátionok reakciója nátrium-ditionittal

A nátrium-ditionitnak, mint redukáló partnernek a részletes tanulmányozása után kezdtük el vizsgálni a nitrát- ill. nitritionok valamint a nátrium-ditionit közt lejátszódó folyamatokat.

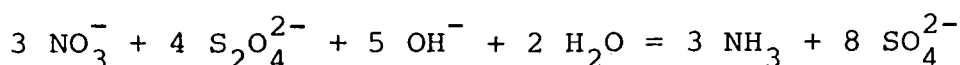
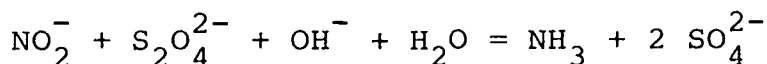
A redukciót befolyásoló kísérleti körülmények:

a) A közeg lugossága, a reakció időtartama

Izing Ilona diplomadolgozatából /3/ az alábbi kísérleti eredményeket fogadtuk el egy-két ellenőrző mérés elvégzése után:

- Korábbi irodalmi adatokkal ellentétben /10/ lugos közegben, forralás hatására a nitritek és nitrátok nátrium-ditionit hatására redukálódnak.

- A redukció nem játszódik le egyértelműen. Két reakciótermék van, amelyek közül az egyik ammónia, amely az alábbi reakciók szerint képződik:



- Az ammónia mennyisége jelentősen módosul a lugkoncentráció változtatásával (2. és 3. táblázat). Az értékek erősen eltérnek a nitrit- ill. nitrátionok esetében. Általában megállapítható, hogy a lugkoncentráció növelésével az ammóniává alakult nitrit ill. nitrát mennyisége nő.

Mindkét reakcióban az anyag kb. 80-85 %-a alakul át ammóniává. Ez a konverzió nitrit esetében már $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, míg nitrát esetében csak $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ lugkoncentrációnál érhető el.

A reakció időtartama a forrás hőmérsékletén nitrit esetében kb. 2 perc, amint az a 4. táblázatból látható. A nitrát redukciója ennél valamivel hosszabb idő alatt, de legfeljebb három perc alatt szintén lezajlik.

2. táblázat

A $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás mértéke a lugkoncentráció függvényében
Próbaként $4,02 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $6,11 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_2

NaOH konc. (mol.d m^{-3})	NH_3 -ává alakult KNO_2 (%)
9	85
6	83
5	75
4	70
2	65
1,5	64
0,5	63
0,25	45
0,125	32

3. táblázat

A $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás mértéke a lugkoncentráció
függvényében

Próbaként $4,02 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $5,20 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_3

NaOH konc. (mol.dm ⁻³)	NH ₃ -ává alakult KNO ₃ (%)
10	81
9	80
6	78
5	73
4	45
3	32
2	28
1,5	20
0,5	3
0,25	0
0,125	0

4. táblázat

A forralás időtartamának hatása a redukcióra

Próbaként $7,2 \cdot 10^{-4}$ mol NaNO_2 , $4,02 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$,
 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3$ NaOH konc.

Forralás időtartama (min)	NH_3 -ávvá alakult KNO_2 (%)
2	81
10	83
15	82
20	82

b) A reakció függése a nátrium-ditionit mennyiségétől és minőségétől

Mielőtt a nátrium-ditionit koncentrációjának a hatását kezdtük vizsgálni, az anyag optimális mennyiségként - annak bomlása miatt - a minél nagyobb koncentrációt tartottunk legmegfelelőbbnek. Ez a megfontolásunk bizonyos anyagmennyiségekig helyesnek bizonyult. Az ammóniává alakult nitrit ill. nitrát mennyisége valóban nőtt a ditionit koncentrációjának a növelésével. Egy bizonyos anyagmennyiség alkalmazása esetében azonban nem változtak az eredmények (5. és 6. táblázat). (Mindezekben a táblázatokban, mind a munka további részében szereplő értékek több kísérleti eredmény középértékéből adódtak, mert az azonos körülmények között végrehajtott kísérletek ± 5 %-os eltérést mutattak.)

Megvizsgáltuk továbbá azt is, hogy módosul a nitrit $\rightarrow$ ammónia átalakulás különböző hatóanyagtartalmu nátrium-ditionitok használata esetén - különböző lug-koncentráció mellett. Méréseinket a 8. ábra mutatja. Az ábráról leolvasható, hogy minél kisebb a nátrium-ditionit hatóanyagtartalma - azaz minél nagyobb mértékben elbomlott - annál kisebb mértékű a nitrit $\rightarrow$ ammónia konverzió. A bomlástermékek a redukciót nem az ammónia, hanem egy másik termék irányába tolják el.

5. táblázat

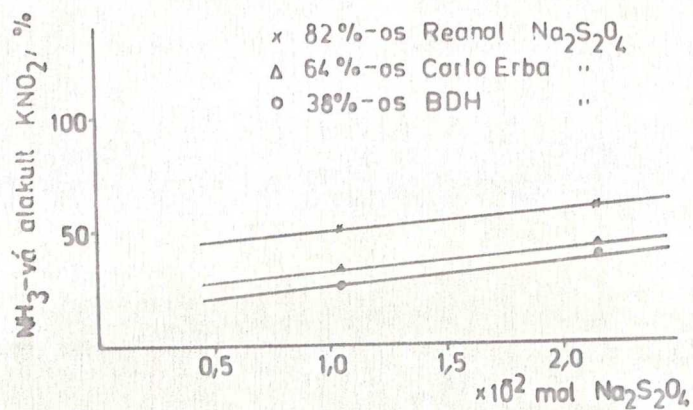
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás függése a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségétől
Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2 5 mol.d m^{-3} NaOH konc.
oldatban

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyisége		NH_3 -vá alakult KNO_2 mennyisége	
(mol)	(g)	(mol)	(%)
$5,7 \cdot 10^{-3}$	1	$0,49 \cdot 10^{-3}$	42
$1,2 \cdot 10^{-2}$	2	$0,77 \cdot 10^{-3}$	66
$1,7 \cdot 10^{-2}$	3	$0,83 \cdot 10^{-3}$	71
$2,3 \cdot 10^{-2}$	4	$0,91 \cdot 10^{-3}$	78
$2,9 \cdot 10^{-2}$	5	$0,92 \cdot 10^{-3}$	79
$3,5 \cdot 10^{-2}$	6	$0,93 \cdot 10^{-3}$	80
$4,0 \cdot 10^{-2}$	7	$0,93 \cdot 10^{-3}$	80

6. táblázat

$\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás függése a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségétől
Próbaként $8,11 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_3 , $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH oldatban

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyisége		NH_3 -vá alakult KNO_3 mennyisége	
(mol)	(g)	(mol)	(%)
$5,7 \cdot 10^{-3}$	1	$1,42 \cdot 10^{-4}$	17
$1,2 \cdot 10^{-2}$	2	$2,85 \cdot 10^{-4}$	34
$1,7 \cdot 10^{-2}$	3	$4,12 \cdot 10^{-4}$	49
$2,3 \cdot 10^{-2}$	4	$5,13 \cdot 10^{-4}$	61
$2,9 \cdot 10^{-2}$	5	$6,13 \cdot 10^{-4}$	73
$3,5 \cdot 10^{-2}$	6	$6,05 \cdot 10^{-4}$	72
$4,0 \cdot 10^{-2}$	7	$6,13 \cdot 10^{-4}$	73



8. ábra

$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás függése a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségétől három különböző minőségű $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ esetében.

Próbaként $1,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$, $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ oldatban

c) A nitrit- ill. nitrátionok redukciója szobahőmérsékleten

Amíg a nitrit- ill. nitrátionok és a nátrium-ditionit között lejátszódó folyamat a forrás hőmérsékletén kb. 2 perc alatt végbemegy, addig szobahőmérsékleten ehhez több óra szükséges méréseink szerint.

Kísérleteinket stacionárius körülmények között végeztük. Megfelelő időközönként a reakciót befagyasztottuk és a keletkezett ammóniumionokat spektrofotometriásan mértük Nessler reagens segítségével. A reakció befagyasztásához két lehetőség kínálkozott. Mindkettőnek a célja az volt, hogy a ditionitot és bomlástermékeit szulfáttá oxidáljuk. Solymosi Frigyes /30/ szerint ezt akkor érhetjük el, ha az elegyet kálium-hexacianoferrát(III)-mal $4-4,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ lugkoncentrációnál oxidáljuk osmium-tetroxid katalizátor jelenlétében.

Ezirányu kísérleteinket elvégezve azt tapasztaltuk, hogy a nátrium-ditionitnak nem mindegyik bomlástermékét tudtuk szulfáttá oxidálni. Ilyenkor a reakcióelegyben Nessler reagens hatására szürke zavarosodás állt elő, amelyet valószínűleg valamely kénvegyület okozott, amely még a vas(III)-cianidos oxidációval szemben is ellenállónak bizonyult.

A nitrit ill. nitrát és ditionit között lejátszódó folyamat befagyasztásának másik lehetséges utja a hidrogén-peroxidos oxidáció volt. A nitrit és a nátrium-ditionit közötti reakció lejátszódása után az erősen lugos oldatot megsavanyított-

tuk, hidrogén-peroxiddal elvégeztük az oxidációt majd az oxidálószer feleslegét forralással elbontottuk. Megfelelően visszalugositva az oldatot, Nessler-reagens hozzáadására az oldatunk a sárga szín megjelenése mellett nem kívánatos opaleszcenciát mutatott.

Mivel a fentiekben említett egyik befagyasztási módszer után sem tudtuk közvetlenül a reakcióelegyet fotometrálni, szükségessé vált az ammóniának átdestillálása a kálium-hexacianoferrát(III) ill. hidrogén-peroxidos oxidáció után. A destillátumhoz adva a Nessler reagenst, az ammónia meghatározása minden nehézség nélkül elvégezhetővé vált.

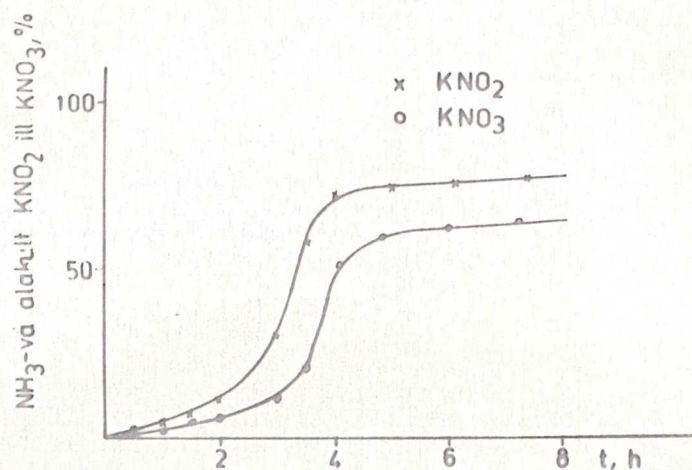
A nitrát-ill. nitritionoknak nátrium-ditionittal történő redukcióját szobahőmérsékleten a 9. ábra mutatja.

Amint az ábrán látható, a hidegen lejátszódó reakció sebessége mind a nitrit, mind a nitrát esetében jóval kisebb a forralásos próbák két percéhez viszonyítva. Három-négy óra alatt az ammóniává alakult nitrit ill. nitrát mennyisége gyorsan nő, és majdnem eléri a maximális értéket. Az ezt követő kb. négy órás reakcióidő alatt az ammónia mennyisége már alig emelkedik, és csak megközelíti a forralásos próbák két perce folyamán keletkezett ammónia mennyiségét.

A szobahőmérsékleten végrehajtott kísérletek reprodukálhatósága nagyobb volt ($\pm 3\%$) - pedig csökkentett nitrit ill. nitrát mennyiségekkel dolgoztunk - mint a forralással végzett



kísérleteké ($\pm 5\%$). Ezt azzal értelmeztük, hogy a nátrium-ditionit bomlásának sebessége szobahőmérsékleten sokkal kisebb, mint forralás közben. Ez a tapasztalatunk ismét arra utalt, hogy a ditionit bomlástermékeinek jelentős szerepe van a nitrit- ill. nitrácionok ditionitos redukciójának alakulásában, továbbá méréseink reprodukálhatóságában.



9. ábra

NO_3^- ill. $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás mértéke szobahőmérsékleten az idő függvényében.

Próbaként $8,77 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $9,90 \cdot 10^{-6}$ mol KNO_3 ill.

$1,17 \cdot 10^{-5}$ mol KNO_2 $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH oldatban

d) A nátrium-ditionit bomlástermékeinek hatása a nitrit- ill.
nitrácionok redukciójára

Mivel az előbb tárgyalt kísérleteink azt mutatták, hogy a nátrium-ditionit bomlástermékei befolyással vannak a nitrit ill. nitrát $\rightarrow$ ammónia átalakulásra, célszerűnek látszott a probléma részletesebb tanulmányozása.

Ebben a tekintetben a tioszulfát-, szulfit-, szulfid-ionokról és elemi kénről lehet szó (7. táblázat). (A szilárd nátrium-ditionitban lévő piroszulfít lugos oldatban már szulfitionként van jelen.)

Mindenekelőtt azt vizsgáltuk meg, hogy ezek az anyagok nátrium-ditionit nélkül képesek-e a nitritionok redukciójára a mi kísérleti körülményeink között.

A 8. táblázat azt tükrözi, hogy ezek a kénvegyületek ditionit távollétében nem redukálják a nitritet ammóniává. (A nitrit elreagálatlanul marad a reakcióelegyben.) A kísérleteinkben felhasznált anyagok jelenlétében végrehajtott vakpróba - tehát nitrit nélküli - kb. 1 %-os eredményt ad.

(Az előbbi tájékoztató jellegű méréseinket (7. és 8. táblázat) csak a nitráttal, mint reaktívabb ionnal végeztük el. További vizsgálatainkat azonban a nitrácionra is kiterjesztettük.)

Miután kvantitatív összefüggést tapasztaltunk a bomlástermékek jelenlétében létrejövő nitrit- ill. nitrácionok ammóniává történő átalakulásának mértékére, részletesebben

kezdtek tanulmányozni ezek közül a tioszulfát, szulfid, elemi kén befolyását. A szulfition hatását e tájékozódó jellegű kísérletsorban még nem vizsgáltuk, mert mint a 7. táblázatban látható volt, ennek van a legkisebb hatása a ditionitos redukcióra. Méréseinkben nemcsak a szóbanforgó anyagok mennyiségét változtattuk, hanem a lugkoncentráció hatását is figyelemmel kísértük.

A 10. és 11. ábrákon a nitrit $\rightarrow$ ammónia átalakulás mértékét - összehasonlításként - bomlástermék nélkül tüntettük fel.

A 12-14. ábrák változó mennyiségű nátrium-tioszulfátnak a nitrit $\rightarrow$ ammónia átalakulásra gyakorolt hatását mutatják be három különböző lugkoncentráció mellett. Változtattuk a nátrium-ditionit mennyiségét is.

Az elemi kénnek a hatását a 15-17. ábrák, a nátrium-szulfidét pedig a 18. ábra tünteti fel.

A nitritionok redukciójában alkalmazott kísérleti körülmények mellett a nitrátionok redukciójára kapott eredményeket - bomlástermék nélkül - a 19. ábra mutatja.

A 20. ábra a nátrium-tioszulfát, a 21. ábra az elemi kén, a 22. ábra a nátrium-szulfid hatását mutatja be a nitrát $\rightarrow$ ammónia átalakulásra.

7. táblázat

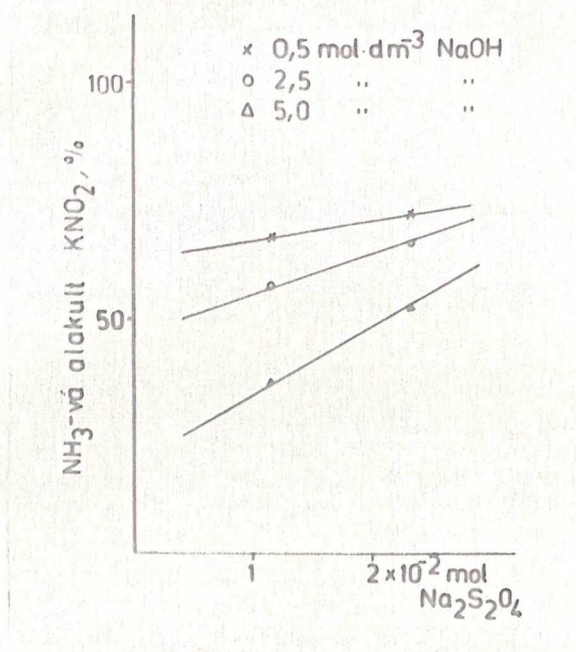
A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bomlástermékeinek hatása a $\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulásra
Próbánként $2,33 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $1,37 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2 $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
NaOH oldatban

minősége	Bomlástermékek	NH_3 -vá alakult KNO_2 (%)
	mennyisége (mol)	
-	-	68
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$6,32 \cdot 10^{-3}$	54
Na_2SO_3	$7,93 \cdot 10^{-3}$	66
Na_2S	$2,56 \cdot 10^{-3}$	58
S (por)	$7,81 \cdot 10^{-3}$	44

8. táblázat

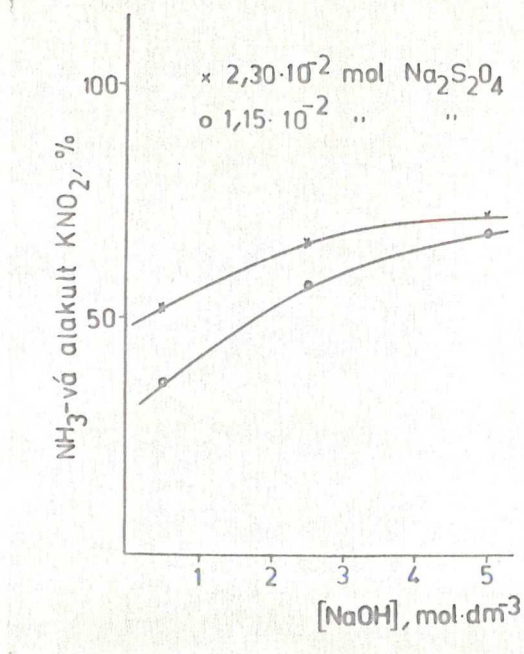
A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bomlástermékeinek hatása a $\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulásra
Próbánként $1,37 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2 $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH oldatban

minősége	Bomlástermékek	NH_3 -vá alakult KNO_2 (%)
	mennyisége (mol)	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	2,2
Na_2S	$5,12 \cdot 10^{-2}$	0,9
S (por)	$3,12 \cdot 10^{-2}$	0,9
Na_2SO_3	$3,17 \cdot 10^{-2}$	1,1



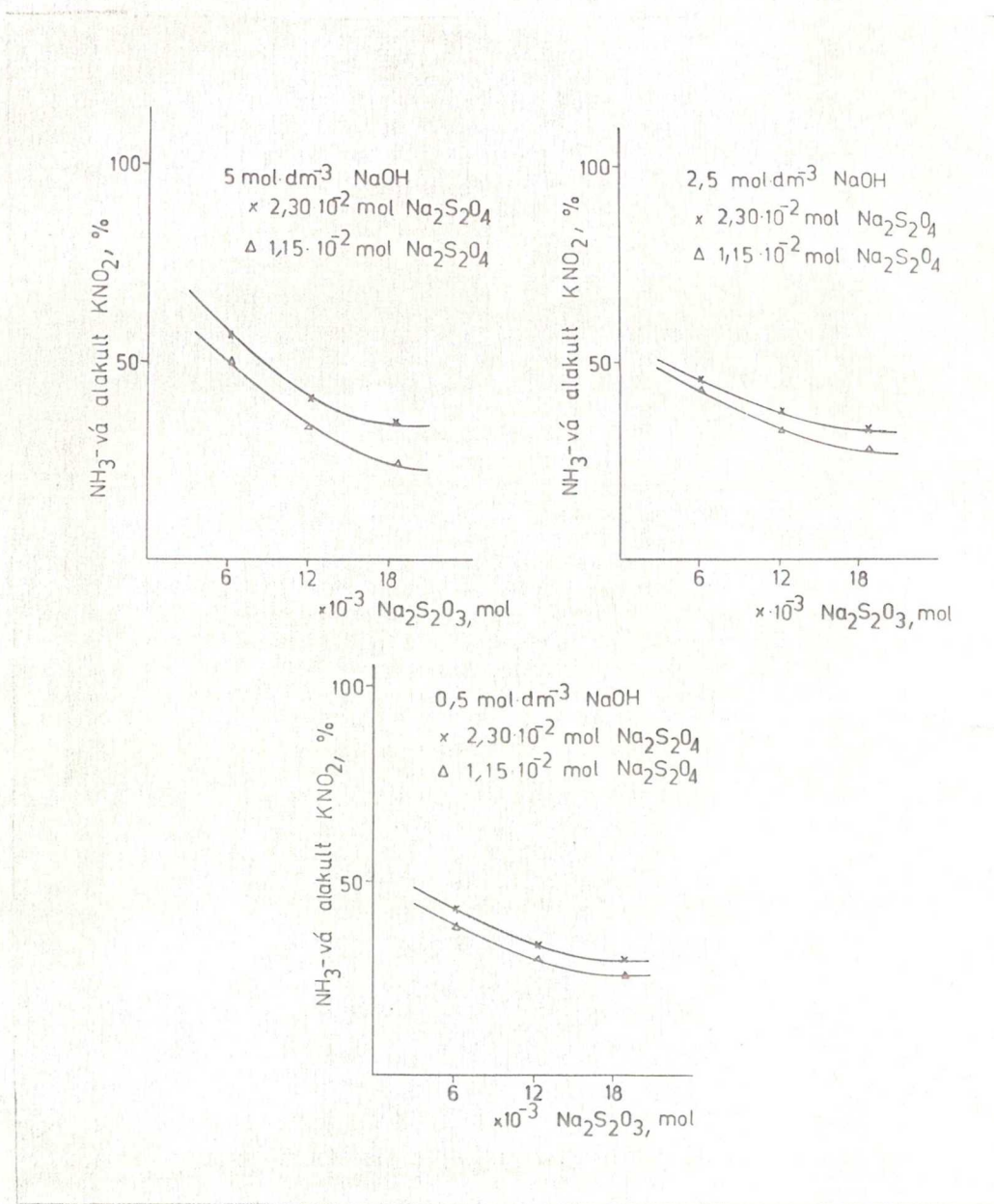
10. ábra

$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás függése a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségétől három lugkoncentráció mellett. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2 .



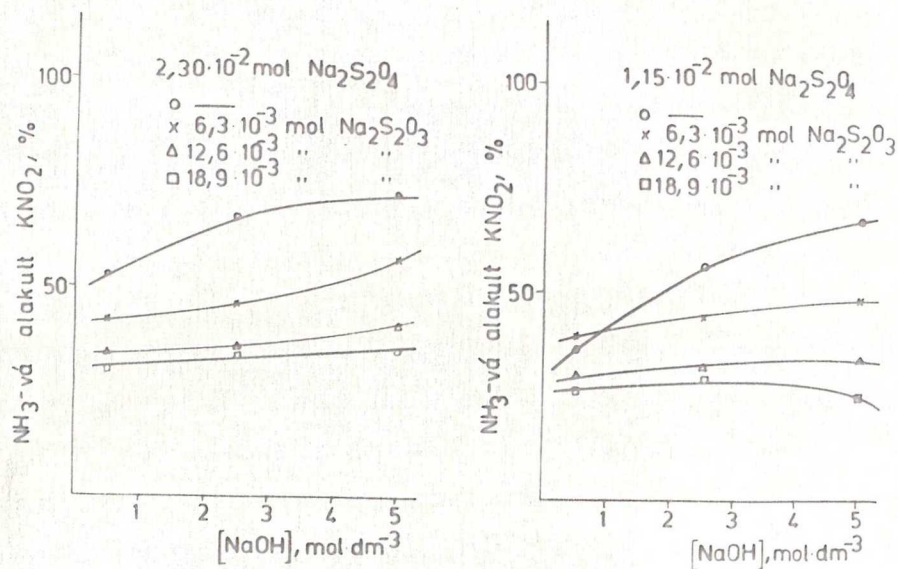
11. ábra

$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás függése a lugkoncentrációtól két $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ koncentráció mellett. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2



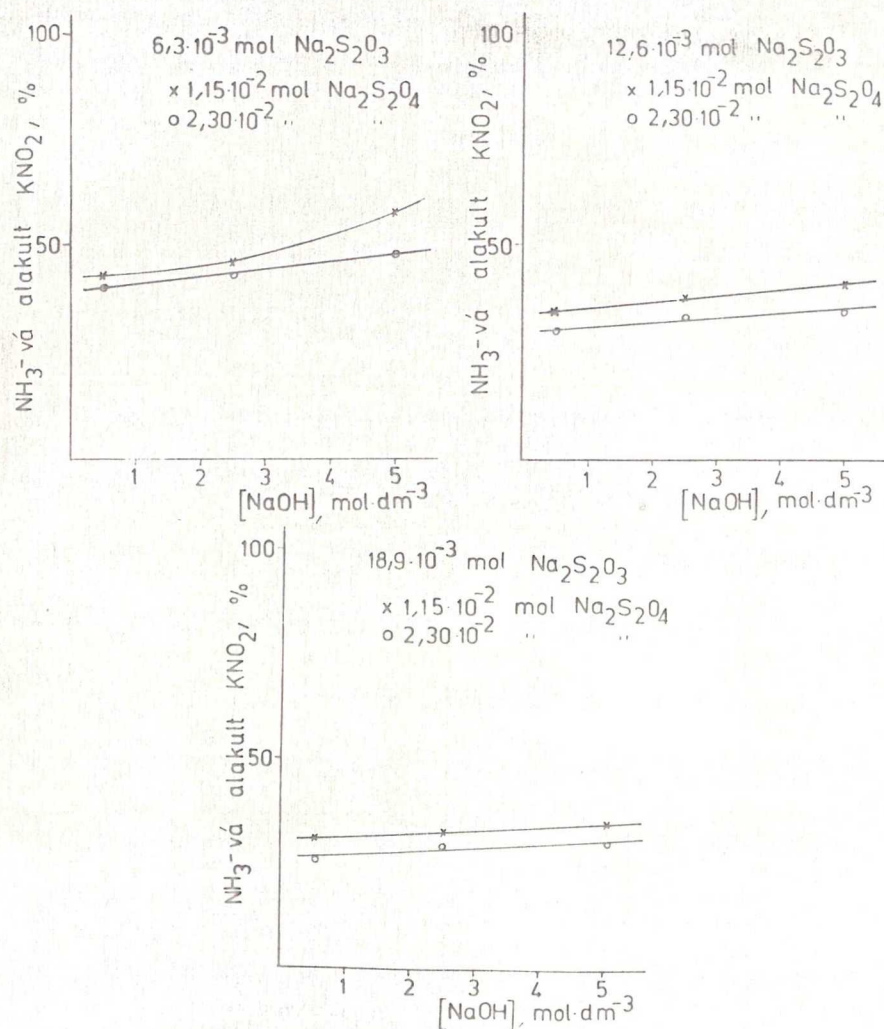
12. ábra

A $\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mennyiségének függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$.



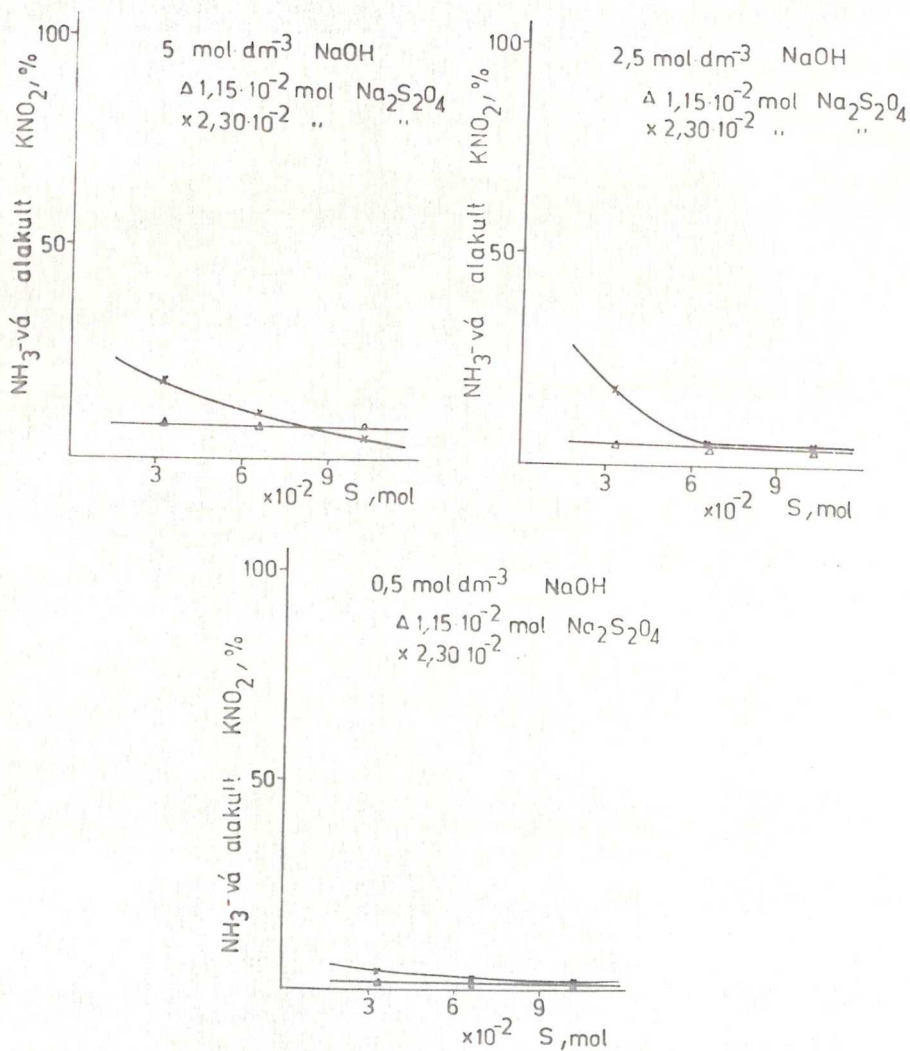
13. ábra

$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a lugkoncentráció függvényében két $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ koncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$.



14. ábra

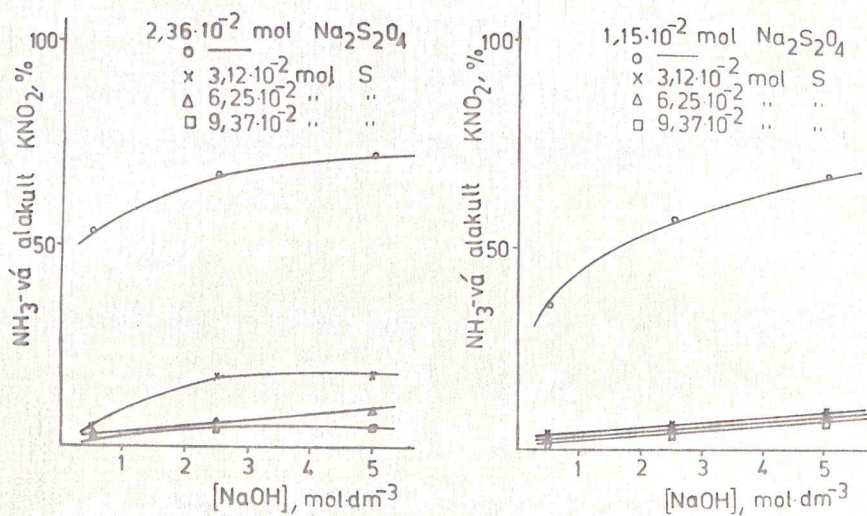
$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a lugkoncentráció függvényében három $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ koncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$.



15. ábra

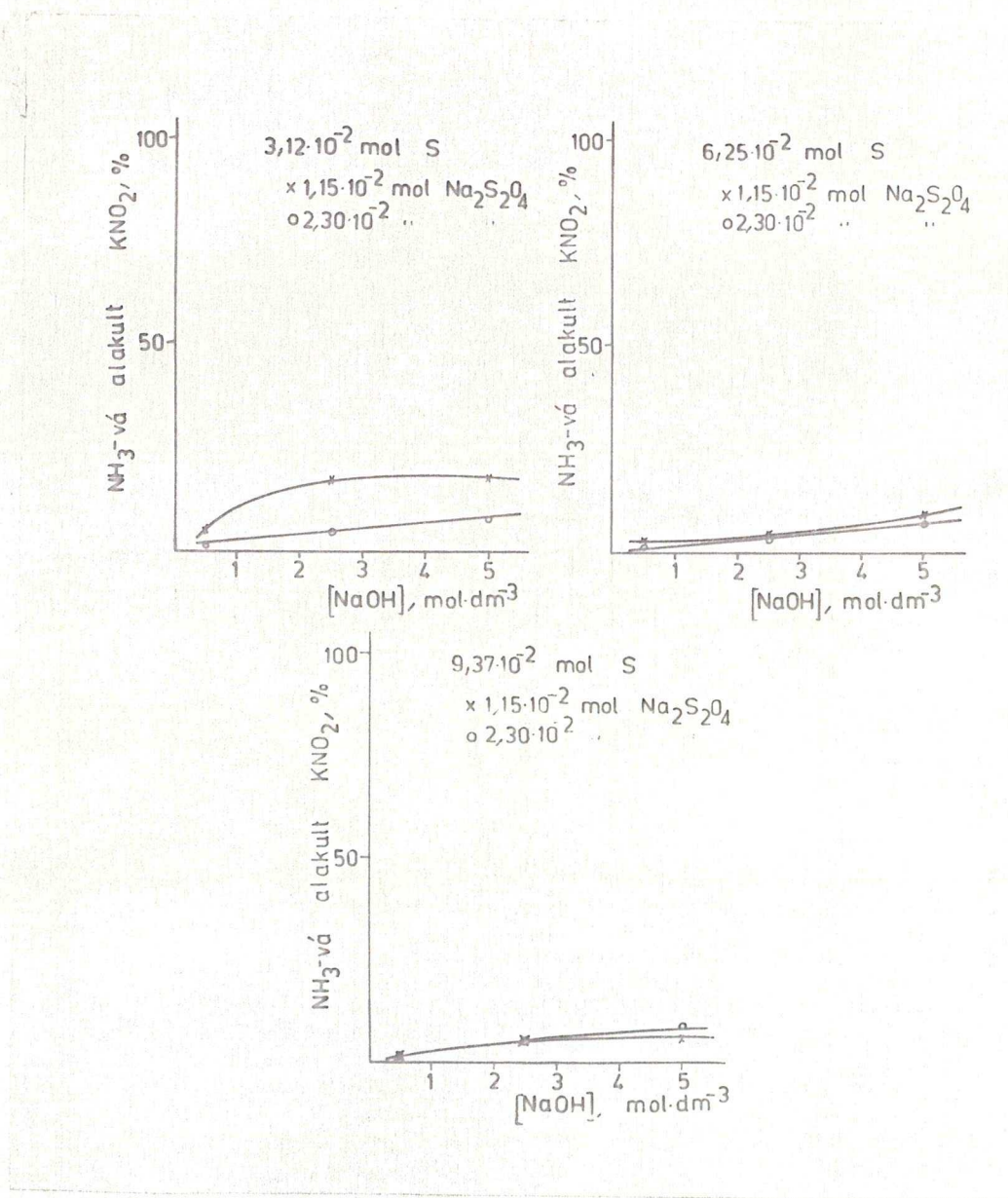
KNO₂ → NH₃ átalakulás változása a S mennyiségének függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a Na₂S₂O₄ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol KNO₂.





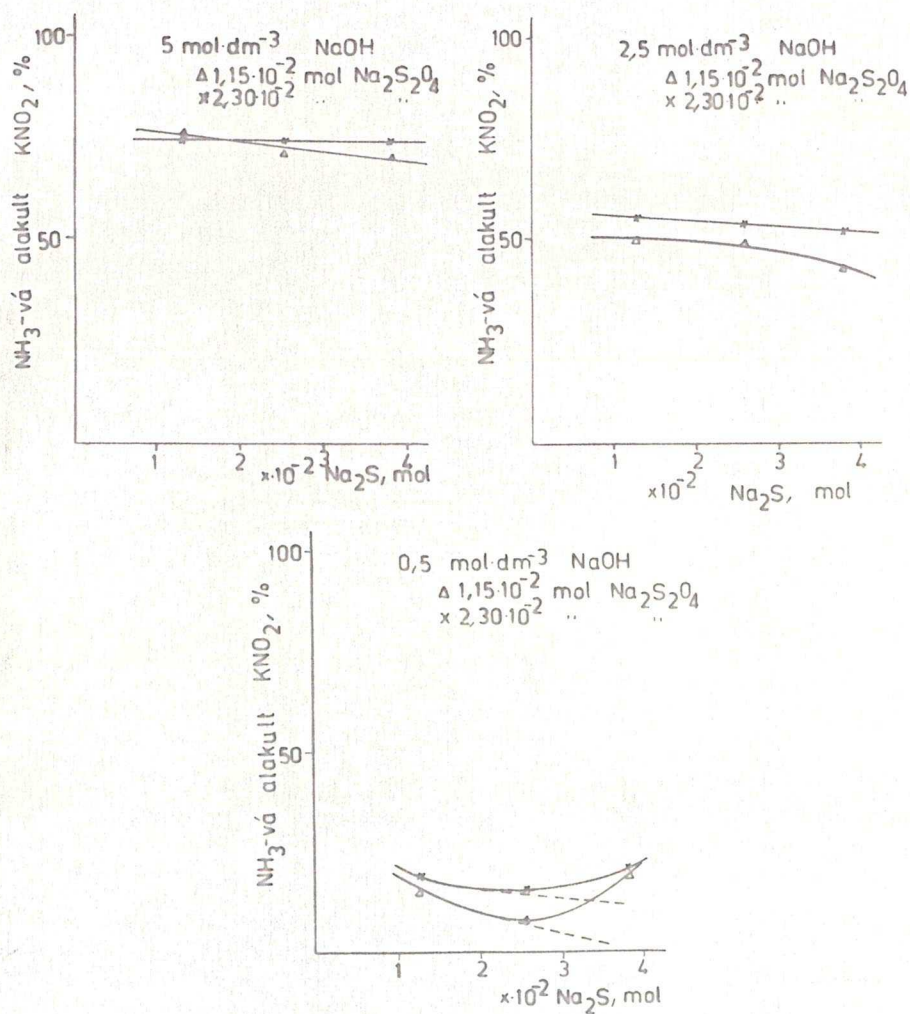
16. ábra

$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a lugkoncentráció függvényében két $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ koncentráció mellett, változtatva a S mennyiségét is. Próbaként $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$.



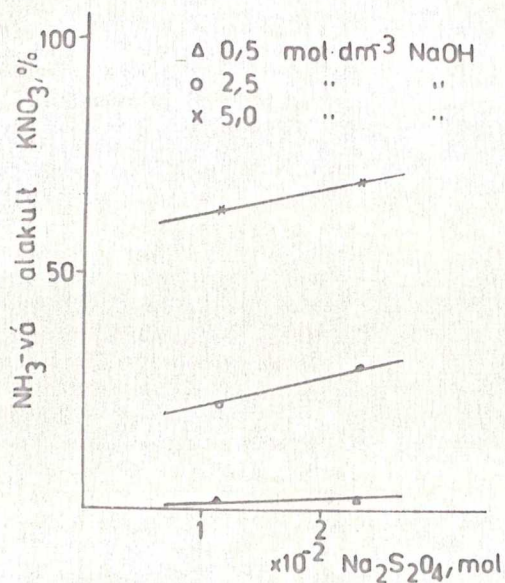
17. ábra

$\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a lugkoncentráció függvényében három S koncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol KNO}_2$.



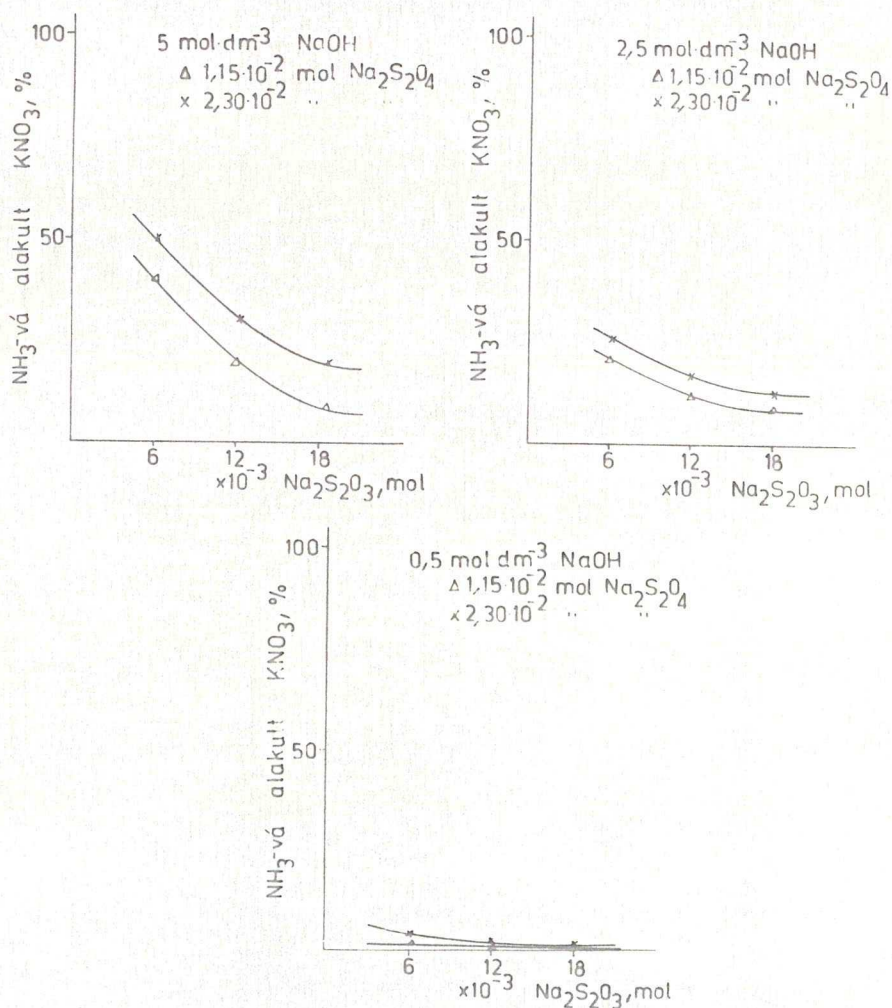
18. ábra

KNO₂ → NH₃ átalakulás változása a Na₂S koncentráció függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a Na₂S₂O₄ mennyiségét is. Próbánként $1,17 \cdot 10^{-3}$ mol KNO₂.



19. ábra

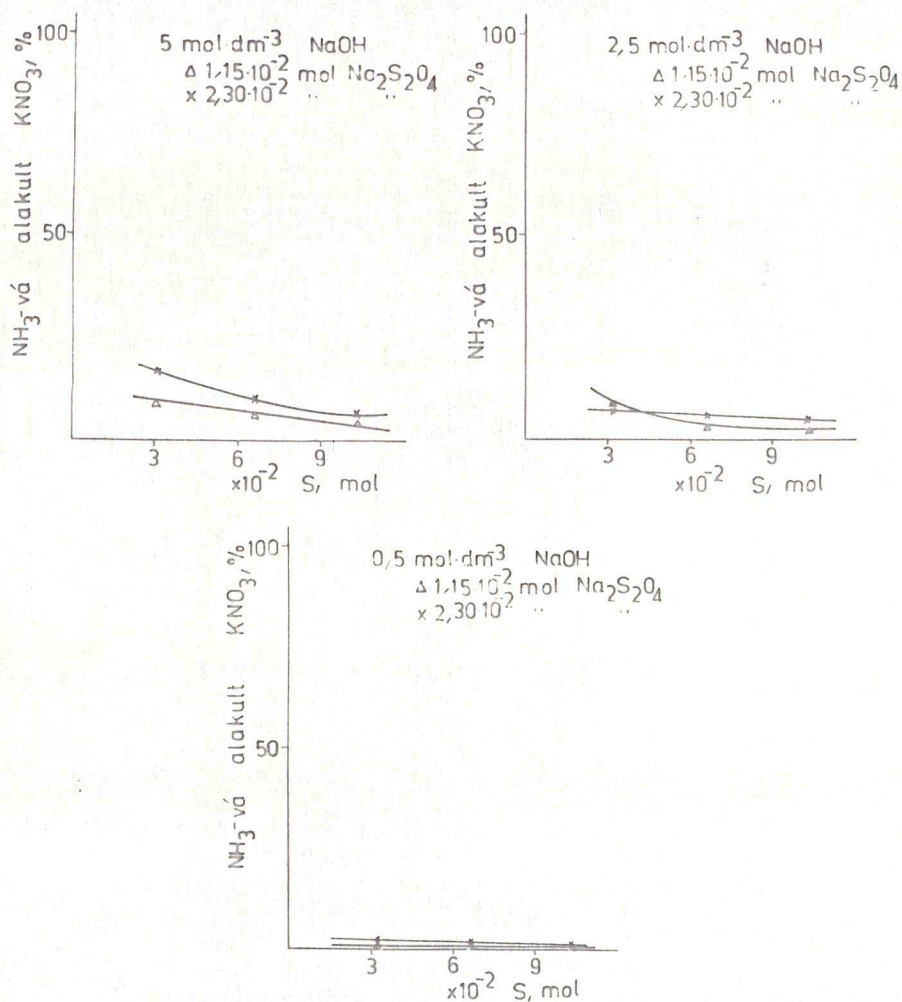
$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségének függvényében három lúgkoncentráció mellett. Próbánként $9.90 \cdot 10^{-4}$ KNO_3 .



20. ábra

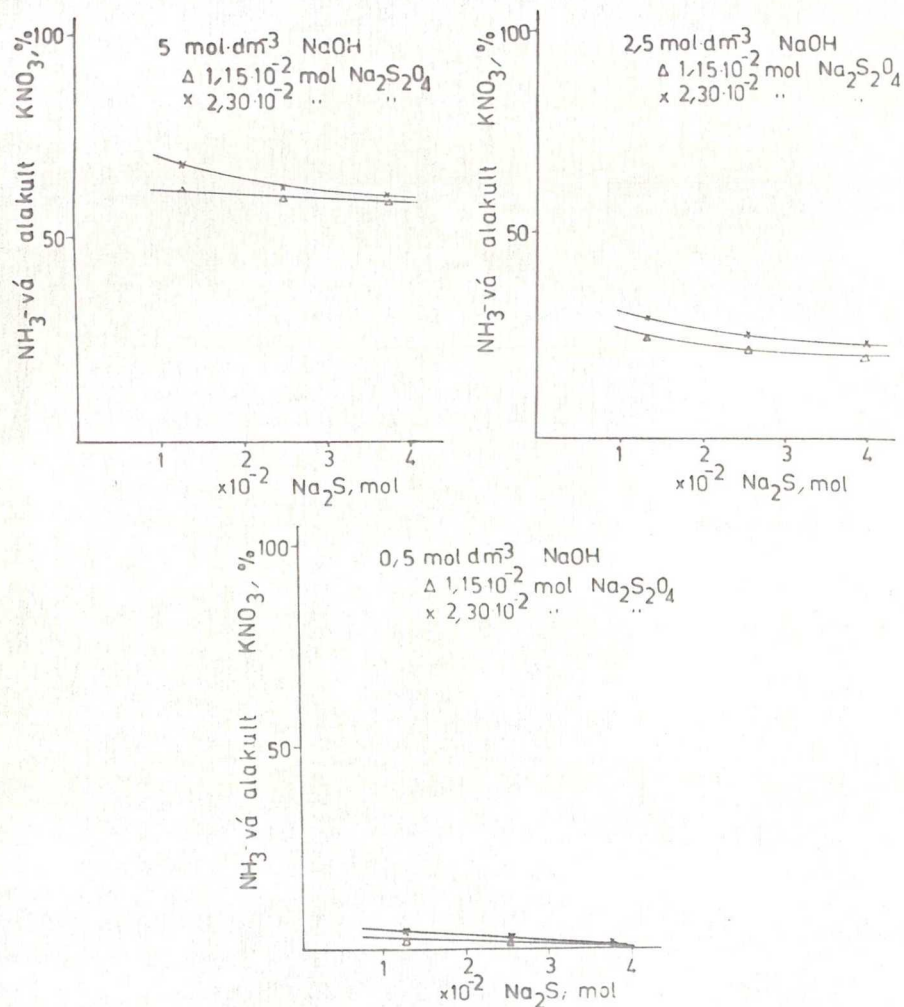
$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mennyiségének függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségét is. Próbánként $9,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_3$.





21. ábra

KNO₃ → NH₃ átalakulás változása a S mennyiségének függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a Na₂S₂O₄ mennyiségét is. Próbánként $9,90 \cdot 10^{-4}$ mol KNO₃.



22. ábra

$\text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulás változása a Na_2S mennyiségének függvényében három lugkoncentráció mellett, változtatva a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyiségét is. Próbánként $9,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_3$.

Amint a 10-22. ábrákból egyértelműen kitűnik, a bomlás-termékek jelentős mértékben lecsökkentik a nitrit ill. nitrát-ionok ammóniáig történő redukcióját, az elemi kén esetében pl. csak csekély mennyiségű ammónia képződik.

Ez a nagymértékű csökkenés felvetette a kérdést, vajon az ammónián kívül képződött-e a nitrátnak ill. nitritnek más redukciós terméke - akár gáz, akár cseppfolyós, akár szilárd halmazállapotú - vagy esetleg ott maradt elreagálatlanul a reakcióelegyben.

A kérdés tisztázásához először az ammónia képződés irányában lejátszódó reakció optimális kísérleti körülményeit kellett megállapítanunk. Mivel korábbi kísérleteink szerint mind a lugkoncentráció mind a nátrium-ditionit koncentráció növelése emeli az ammónia mennyiségét, ezért e két anyag koncentrációjának változtatásával végeztünk kísérleteket.

E két komponens közül elsősorban a lugkoncentráció emelésével próbálkoztunk. A ditionit, mint redukáló partner koncentrációjának növelése azért nem látszott célszerűnek, mert így a rendszerbe a szilárd ditionittal már eleve több bomlásterméket beviszünk. Bárhogyan változtattuk azonban a kísérleti körülményeket, a nitritnél legfeljebb 85 %-os, a nitrátnál kb. 80 %-os ammóniáig menő átalakulást értünk el.

Ekkor gondoltunk a másik reakciópartner - a nitrit ill. nitrát - koncentrációjának változtatására, ill. főleg csökkentésére. Azt vártuk, hogy a nitrit ill. nitrát mennyiségé-

nek csökkentése kissé megemeli a keletkező ammónia mennyiségét, mert a kevesebb anyag rövidebb idő alatt elreagál, tehát az eredményt kevésbé befolyásolja a ditionit bomlása. (A nitrit ill. nitrát koncentrációjának csökkenése lehető tette a ditionit mennyiségének egyidejű csökkentését is.)

A 9. és 10. táblázatokban az előbbi szempontok alapján végrehajtott kísérleteink eredményeit tüntettük fel.

A táblázatokból megállapítható, hogy nem a nitrit ill. nitrát és a nátrium-ditionit koncentrációja külön-külön a döntő az ammóniáig történő átalakulás szempontjából, hanem a ditionit és a nitrát ill. nitrit koncentrációjának a viszonya. A jelen kísérleti körülményeink mellett, $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ lugkoncentrációnál, a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_3$ optimális értéke kb. 28-nak, a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_2$ optimális értéke kb. 19-nek adódott.

Hasonló optimális $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_2$ ill. KNO_3 viszony alacsonyabb lugkoncentrációnál is létezik. Ennek a viszornak az értéke annál nagyobb, minél kisebb a közeg lugkoncentrációja.

A fent említett, az ammóniaképződéshez optimális koncentrációviszonyokat betartva a nitrit esetében 85-ről 93 %-ra a nitrát esetében 80-ről 85 %-ra nőtt az ammónia mennyisége 9 mólos nátrium-hidroxid koncentrációju oldatban.

Az ezt követő kísérletekben (23-30. ábrák) alkalmazott nátrium-ditionit mennyiség $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$, a KNO_2 -é $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, a KNO_3 -é $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$, a nátrium-hidroxid koncentrációja pedig $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. A csökkentett $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ és KNO_2 ill. KNO_3

mennyiséghez igazodva csökkentettük a bomlástermékek mennyiségét is a 10-23. kísérletekhez viszonyítva.

Minden egyes reakció lejátszódása után megvizsgáltuk, hogy a reakcióelegyben maradt-e elreagálatlan nitrit ill. nitrát. "Tiszta" nátrium-ditionittal végzett kísérleteinknél elreagálatlan N-vegyületet nem találtunk rendszerünkben. Egyes bomlástermékek hozzáadásával végrehajtott reakciók után - a vas(II)-hidroxidos ellenőrzés során - több-kevesebb elreagálatlan nitrit ill. nitrát maradt, amelyet a Devarda-módszer is megerősített.

Ez utóbbi kísérleteknél a reakció lezajlása után sohasem tudtunk nátrium-ditionitot kimutatni.

Megvizsgáltuk továbbá azt is, hogy újabb nátrium-ditionit mennyiség bevitelével tovább folytatódik-e a redukció. Erre a kérdésre pozitív választ kaptunk. Az utólag bevitt nátrium-ditionittal végzett további reakció után már nem maradt az oldatban elreagálatlan nitrit ill. nitrát.

A 23. és 24. ábrákról az olvasható le, hogy a nátrium-szulfitnak a nitrit redukcióra szinte nincs hatása. A nitrát esetében a nitrát $\rightarrow$ ammónia átalakulás kissé csökken, ugyanakkor az elreagálatlanul maradt nitrát mennyisége kb. ugyanolyan mértékben nő. A másik reakciótermék, a nitrogén mennyisége végig azonos marad. (A nitrogén kimutatásáról "A redukcióban keletkező N-vegyületek azonosítása" c. fejezetben lesz szó.)

A nátrium-szulfid hatására már a nitrit redukciójában is észrevehető változás mutatkozik (25. és 26. ábrák). A nitrogén mennyiségének állandósága mellett az ammónia csökken, az elreagálatlan nitrit mennyisége nő. Nitrát esetében az ammónia mennyisége már $6,5 \cdot 10^{-3}$ mol nátrium-szulfid jelenlétében kb. 50 %-ra csökken, majd további nátrium-szulfid beadagolása után állandósul. Annak ellenére, hogy tetemes nitrát marad elreagálatlanul, a másik reakciótermék a nitrogén értéke is jelentős.

A nátrium-tioszulfát növekvő mennyiségének hozzáadása esetén a nitrit $\rightarrow$ ammónia átalakulás mértéke (27. ábra) tovább csökken. Kismértékű emelkedést mutat a nitrogén és az elreagálatlan kálium-nitrit mennyisége. A nitrát $\rightarrow$ ammónia átalakulás (28. ábra) mértéke ezzel szemben gyorsan csökken és kb. $7 \cdot 10^{-3}$ mol nátrium-tioszulfátnál kezd állandósulni. Hasonló, ellentétes értelmű változást regisztrál a másik reakciótermék is. Számottevő mennyiségű nitrát marad elreagálatlanul.

A ditionit bomlásában legkisebb szerepet játszó kén hozzáadására alakul ki legnagyobb mértékű változás az ammóniává ill. a másik reakciótermékké redukálódott nitrit ill. nitrát átalakulásában (29. és 30. ábrák). Ezen kívül mindkét anyagból jelentős mennyiség marad elreagálatlanul.

9. táblázat

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ és KNO_3 mólarányának hatása a $\text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulásra

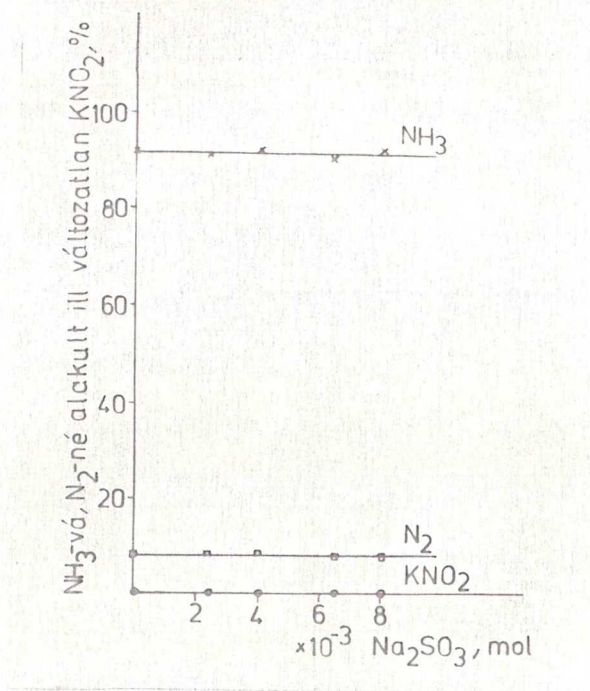
KNO_3 mennyisége (mol)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyisége (mol) (g)	$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{\text{KNO}_3}$ $\frac{(\text{mol})}{(\text{mol})}$	Lugkoncent- ráció (mol.dm ⁻³)	Átalakulás mértéke (%)
$2,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ 2	57	9	80
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$ 1,5	20	9	80
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	28	8	83
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	28	9	85
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	28	10	85
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$ 2,5	34	9	83
$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	14	9	78

10. táblázat

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ és KNO_2 mólarányának hatása a $\text{KNO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ átalakulásra

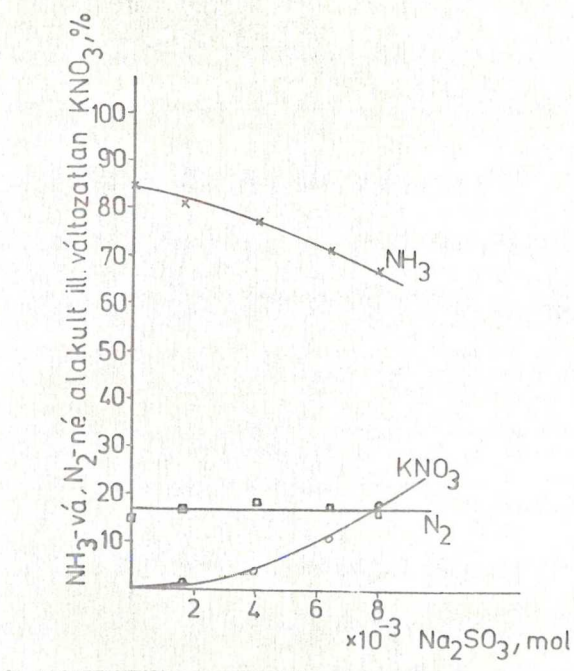
KNO_2 mennyisége (mol)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ mennyisége (mol) (g)	$\frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4}{\text{KNO}_3}$ $\frac{(\text{mol})}{(\text{mol})}$	Lugkoncent- ráció (mol.dm ⁻³)	Átalakulás mértéke (%)
$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ 2	39	9	88
$6,2 \cdot 10^{-4}$	$0,86 \cdot 10^{-2}$ 1,5	14	9	89
$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	19	8	93
$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	19	9	93
$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	19	10	93
$6,2 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$ 2,5	23	9	90
$12,4 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$ 2	10	9	88





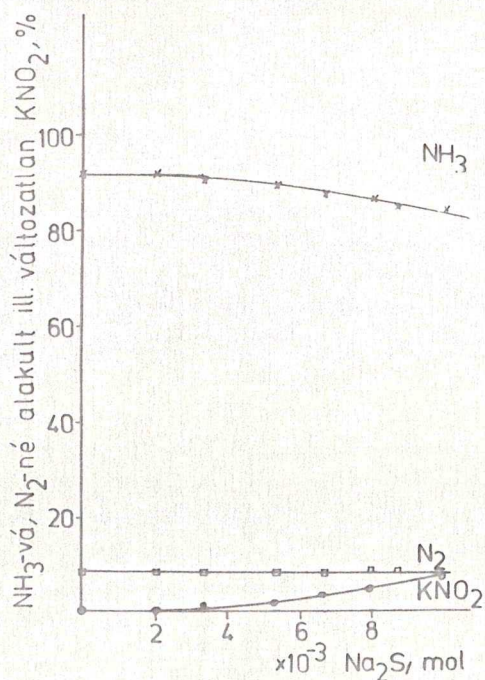
23. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_2 mennyisége a Na_2SO_3 mennyiségének függvényében. Próbaként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_2$.



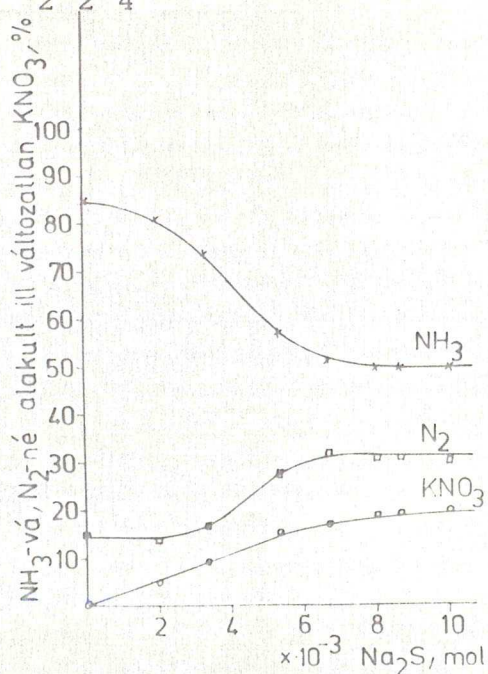
24. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_3 mennyisége a Na_2SO_3 mennyiségének függvényében. Próbaként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_3$.



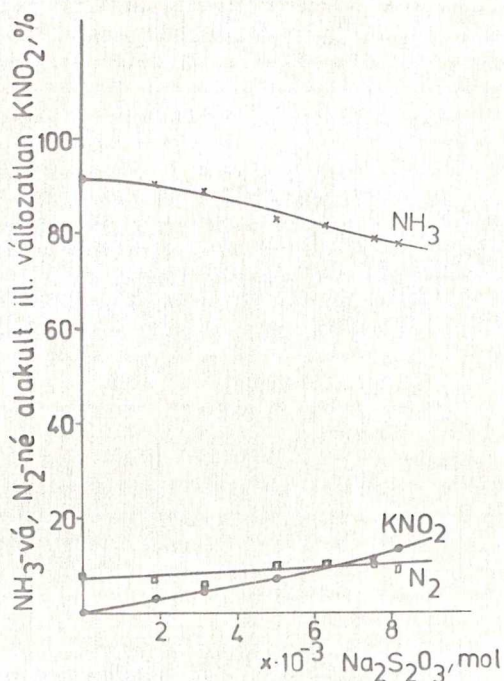
25. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_2 mennyisége a Na_2S mennyiségének függvényében. Próbánként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_2$.



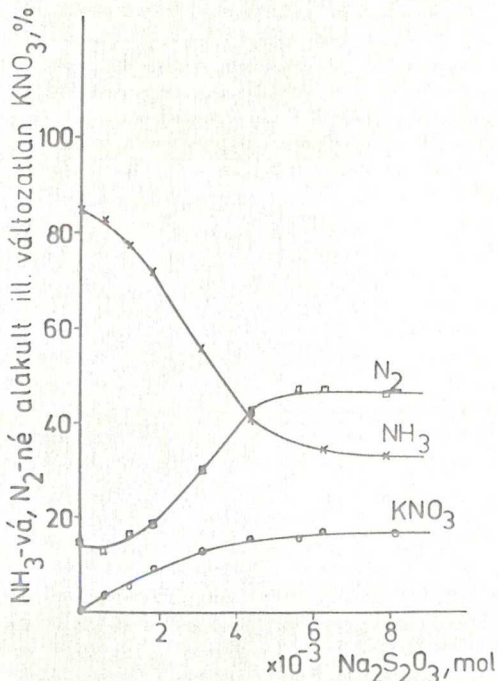
26. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_3 mennyisége a Na_2S mennyiségének függvényében. Próbánként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$, $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol KNO}_3$.



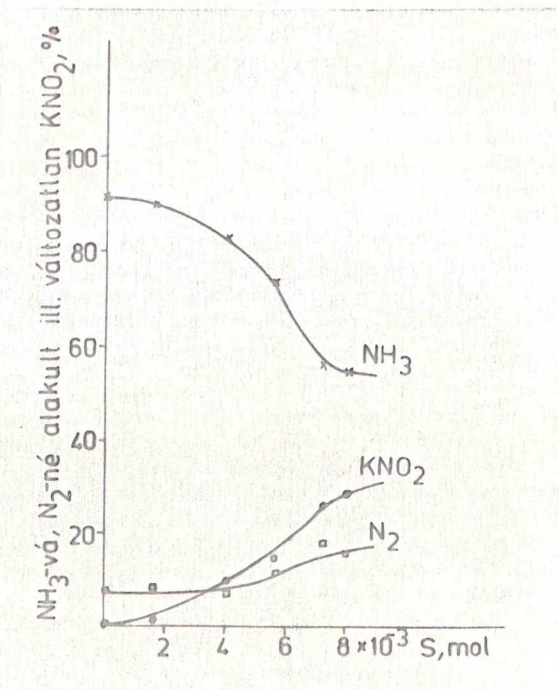
27. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_2 mennyisége a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mennyiségének függvényében. Próbánként 9 mol. dm^{-3} NaOH , $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $6,2 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_2 .



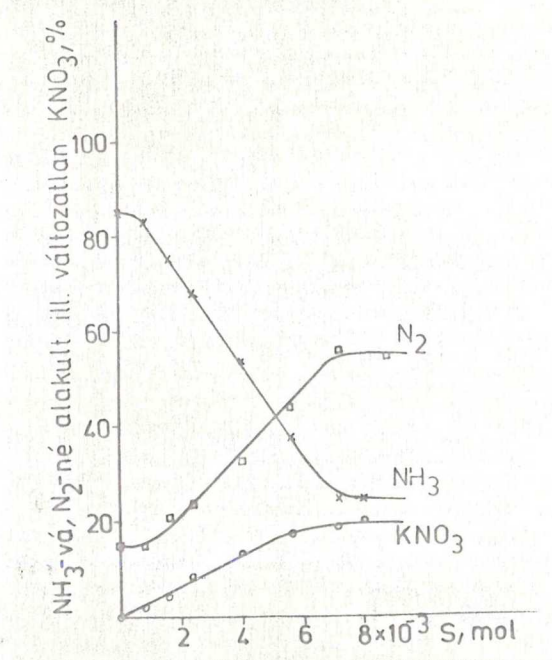
28. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_3 mennyisége a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mennyiségének függvényében. Próbánként 9 mol. dm^{-3} NaOH , $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_3 .



29. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_2 mennyisége a S mennyiségének függvényében. Próbánként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH , $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $6,2 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_2 .



30. ábra

Átalakult ill. változatlanul maradt KNO_3 mennyisége a S mennyiségének függvényében. Próbánként $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH , $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol KNO_3 .

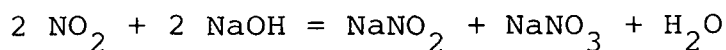
3. A redukció lehetséges nitrogéntartalmu termékeinek analitikai vizsgálata

Az eddigiek alapján könnyen kitűnik, hogy bármilyen kísérleti feltételeket alakítottunk ki, a mért ammónia mennyisége sohasem volt egyenértékű a bemért nitrittel ill. nitráttal. Ugyanakkor azt is kimutattuk, hogy alkalmasan megválasztott nátrium-ditionit és lugkoncentráció esetén, ha nem viszünk be pluszként bomlásterméket, nem marad a reakcióelegyben elreagálatlan nitrit ill. nitrát. Ebből következik, hogy a bevitt nitrit és nitrát mennyiségéhez képest bekövetkező nitrogénhiány az ammónián kívüli más nitrogénvegyület formájában keletkezett. Bomlástermékek jelenlétében, amikor az ammónia mennyisége jelentősen csökkent, további N-vegyület - esetleg vegyületek - képződése még inkább előtérbe került.

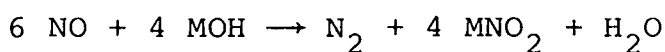
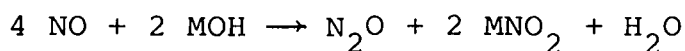
Elvileg a következő redukciós termékek jöhetnek szóba (zárójelben az oxidációs számok):

NO (+2), N_2O (+1), N_2 (0), $\text{NH}_2\text{-OH}$ (-1), $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ (-2), NH_3 (-3).

A nitrát (+5) és nitrit (+3) között álló NO_2 (+4) még a nitrát esetében sem jöhet szóba, mert ez lugos oldatban nitritre és nitrátra diszproporcionálódik /37/.



a) A nitrogén-monoxid lugos oldatban pillanatszerű reakcióban részben dinitrogén-oxiddá, részben elemi nitrogénné alakul és mindkét reakcióban alkáli-nitrit is keletkezik /38/.



A mindkét reakcióban megjelenő alkáli-nitrit eleve kizárja, hogy esetünkben ez a két reakció lejátszódjék. Természetesen dinitrogén-oxid és nitrogén keletkezhet a nitrit és nitrát redukciójából, de biztos, hogy nem a fenti két reakció szerint. E megfontolásokon kívül is, nitrogén-monoxid keletkezését teljes biztonsággal számításon kívül lehet hagyni, mivel a nitrit és nitrát valamennyi nitrogén-monoxidig lejátszódó redukciója savas közegben zajlik le.

b) A három negatív oxidációs számú nitrogénvegyület közül az ammóniáról már volt szó. A kísérleti körülményektől függően kisebb-nagyobb mennyiségben majdnem mindig megjelenik a reakciótermékek között. Az ammónia szerepe tehát tisztázottnak látszik, egy kérdés azonban nyitva marad az ammóniával kapcsolatban, nevezetesen az, hogy sikerült-e kvantitativén megkötnünk. Elképzelhető ugyanis, hogy a forrásban lévő oldatból fejlődő ammónia nem abszorbeálódik kvantitativén a sósav ill. bórsav oldatban. Elvileg ezzel a lehetőséggel amiatt kell számolnunk, mert az ammónia mellett a nátrium-ditionit egyes bomlástermékei is buborékolás közben jelennek meg a szedőben.

E feltételezés kizárása céljából a következő két kísérletet végeztük el.

Az egyikben mért mennyiségű ammónium-szulfát lugos oldatából nátrium-ditionit jelenlétében desztilláltuk át az ammóniát. Az ezt követő titrálással a bemért ammónium-szulfát teljes mennyiségét visszakaptuk.

Egy másik kísérletben a szedőt csiszolt dugóval ill. ezen keresztül menő csővel láttuk el, amelyen át egy másik szedőbe juthatott el a feltételezett, nem abszorbeálódott ammónia. Eredmény: a másik szedőbe mért sósavat teljes egészében visszakaptuk.

c) A hidroxil-amint, mint reakcióterméket kísérletileg sikerült kizárni. Korábbi vizsgálatok szerint a vas(II)-hidroxid a hidroxil-amint kvantitatíven ammóniává redukálja /39/.

Saját kísérleteink megerősítik ezeket a vizsgálatokat: 2-2,5 mólos nátrium-hidroxid koncentráció mellett mintegy 5 perc alatt lejátszódik. - A nátrium-ditionitos reakció után az elegyhez vas(II)-szulfátot adtunk. Az elegyet kb. 15 percig Kjeldahl lombikban forralva a szedőlombikba mért sósav teljes mennyiségét visszamértük.

Ezen tulmenően megvizsgáltuk, hogy a nátrium-ditionit képes-e lugos közegben a hidroxil-amint redukálni. Kísérleteink szerint ez ugyanolyan könnyen, gyorsan és kvantitatíven lejátszódik - ugyancsak ammóniáig - mint a vas(II)-hidroxiddal. A reakció kvantitatív, tehát alkalmas a hidroxil-amin mérésére.

A fenti kísérletekből következik, hogy a hidroxil-amin csak mint köztitermék, de nem mint végtermék szerepelhet a nit-

ritek és nitrátok ditionitos redukciójában.

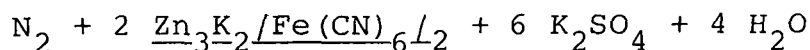
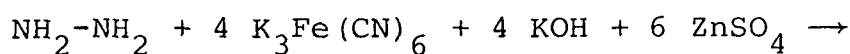
d) A hidrazin kimutatásához többféle módon jártunk el. A reakcióelegytől való elválasztása nem járható út a mi kísérleti körülményeink között, mivel 113,5 °C-on forr. Ammóniává történő redukciója sem valósítható meg az ismertebb, erősebb, lugos közegben működő redukálószerrek hatására (Devarda, vas(II)-hidroxid). Azonosítása ill. meghatározása így csak a reakcióelegyben hajtható végre.

Mindenekelőtt egy kvalitatív kísérlettel próbálkoztunk /40/.

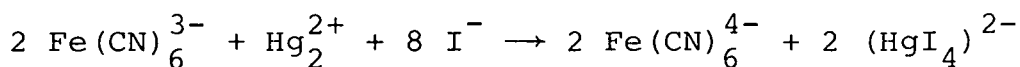
A p-dimetil-amino-benzaldehyd oldat egy cseppjét hidrazin tartalmu oldattal összehozva, a keveréket egy csepp igen hig sósavval megcseppentve és UV fénnnyel megvilágítva, lazac színű fluoreszcencia észlelhető. A módszert csak tiszta hidrazin oldattal sikerült reprodukálni, nátrium-ditionit ill. annak bomlástermékei jelenlétében nem.

Ezt követően két ismert oxidimetrás meghatározással próbálkoztunk a hidrazin kimutatására ill. mérésére.

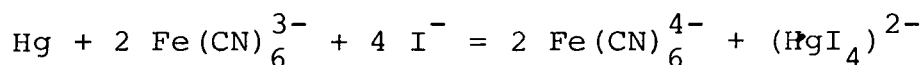
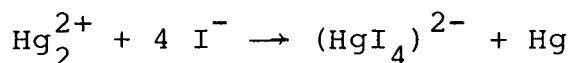
Lugos oldatban a hidrazin kálium-hexacianoferrát(III) mérőoldattal kvantitatíven reagál, a hidrazin nitrogénné oxidálódik /41/.



A mérőoldat feleslegének visszatitrálása higany(I)-nitráttal történik /42/.



részlépések:

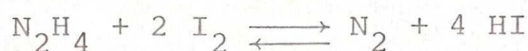


Mivel azonban - szinte azonos kísérleti körülmények között - a ditionit is titrálható a mérőoldattal, ahhoz, hogy a hidrazint mérni tudjuk, a ditionitot - és bomlástermékeit - a reakcióelegyből el kellett távolítani ill. a mérőoldat számára hatástalanná tenni. Ezt savas közegben történő tartós forralással (kb. 2 óra) sikerült megvalósítani. Forralás után valamennyi kénvegyület részben elemi kén, részben szulfátion alakjában van jelen. Amint azt kísérleteink igazolták, a kén jelenlétét nem szabad figyelmen kívül hagyni, mert a titráshoz meglugosított oldatban lassan reakcióba lép a hexacianoferrát(III)-ionokkal. A reakciót a $\text{S} + 2 \text{ e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ redoxi rendszer pH = 14-nél számítással kapott redoxi potenciálja is alátámasztja: $E_o = -0,51 \text{ V} / 43/$.

A $\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe(CN)}_6^{4-}$ rendszer E_o értéke +0,36 V /44/.

A kén eltávolítása miatt titrálás előtt az oldatot szén-diszulfiddal kezeltük, majd az oldatot meglugosítva az elegyben változatlanul maradt hidrazin titrálható volt.

A másik oxidimetriás módszer a hidrazin ismert jodimetriás meghatározása: A



reakció akkor válik teljessé, ha a hidrogén-jodidot nátrium-hidrogén-karbonáttal megkötjük. Természetesen ezzel az eljárással sem lehetett elkerülni a ditionit és bomlástermékeinek elbontását ill. a kén szén-diszulfidban való feloldását.

Mindkét módszerrel elfogadható eredményeket kaptunk az esetenként bevitt hidrazin mérésére (11. táblázat). A nitrit ill. nitrát ditionitos redukciója termékeként azonban hidrazint nem mértünk.

e) Az előzőek után két gáztermék képződésével lehetett még számolnunk a nitritek és nitrátok ditionitos redukciójában. Elemi nitrogénnel és/vagy dinitrogén-oxiddal. Ezek kimutatásához egy félkvantitatív gázkromatográfiás módszerrel jártunk el. (Eljárást lásd a kísérleti részben.)

A nitrit- ill. nitrátionok nátrium-ditionittal történő redukciója során keletkező gázelegyben csak nitrogént tudtunk kimutatni, dinitrogén-oxidot nem.



11. táblázat

Hidrazin meghatározása I_2 és $K_3Fe(CN)_6$ mérőoldattal $Na_2S_2O_4$ -ot tartalmazó próbákban

Bemért hidrazin			Visszanyert hidrazin			
(mg)	$Na_2S_2O_4$ mennyisége		(mg)	(%)	(mg)	(%)
I_2 -dal és $K_3Fe(CN)_6$ -al meghatározva	(mol)	(g)	$K_3Fe(CN)_6$ - al megha- tározva	I_2 -dal meg- határozva		
9,80	$2,87 \cdot 10^{-3}$	0,5		9,98	101,8	
9,80	$8,62 \cdot 10^{-3}$	1,5		10,02	102,2	
9,80	$2,29 \cdot 10^{-2}$	4,0		10,25	104,5	
1,46	$5,75 \cdot 10^{-3}$	1,0	1,52	103,4		
1,46	$1,14 \cdot 10^{-2}$	2,0	1,54	105,5		
1,46	$2,29 \cdot 10^{-2}$	4,0	1,57	108,2		

V. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE

Már az eddigiekből is megállapítható, hogy vizsgálataink tárgya, a nitrát- ill. nitritionok redukciója nátrium-ditionittal rendkívül bonyolult, összetett folyamat. A reakció lefolyásában ugyanis nem szabad figyelmen kívül hagyni a ditionit bomlástermékeit.

Amint azt eredményeink megmutatták, a bomlástermékek (szulfid-, tioszulfát-, szulfitionok és elemi kén) többsége jelentős szerepet játszik a reakciótermékek kialakításában mind kvalitatíven mind kvantitatíven. Minthogy a bomlás már szilárd állapotban megindul, így a legfrissebb kereskedelmi készítmény is többé-kevésbé bomlott állapotban van (1. táblázat).

A fentiekből következik, hogy mielőtt a nitrát- ill. nitritionok nátrium-ditionitos redukcióját elkezdtük volna tanulmányozni, szükségessé vált a nátrium-ditionitnak, mint redukáló partnernek a vizsgálata lugos közegben. Részletesen tanulmányoztuk a különböző lugkoncentrációk mellett kialakuló bomlás időbeli lefolyását mind szobahőmérsékleten, mind a forrás hőmérsékletén (4. és 5. ábra). Megállapítottuk, hogy a bomlás sebessége a forrás hőmérsékletén igen nagy, a ditionit $9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH oldatban már 10 perc alatt elbomlik. Ezt a folyamatot a ditionit bomlástermékei nagy mértékben elősegítik (6. ábra).

A nátrium-ditionitot tartalmazó rendszer labilis volta csökkentett nyomáson méginkább megmutatkozott (7. ábra). Kb. $3,99 \cdot 10^4$ Pa nyomástól kezdve, csökkenő nyomáson a ditionit bomlása gyorsabbá válik mint a ditionit és a nitrát ill. nitrit reakciója. Ezért a nitrit ill. nitrát kisebb-nagyobb mennyisége visszamarad a reakcióelegyben.

A nitrit- ill. nitrátionok redukciója nátrium-ditionittal a forrás hőmérsékletén 2-3 perc alatt megy végbe, de lejátszódik jóval kisebb sebességgel szobahőmérsékleten is (9. ábra).

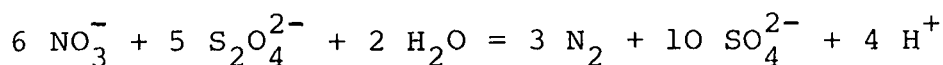
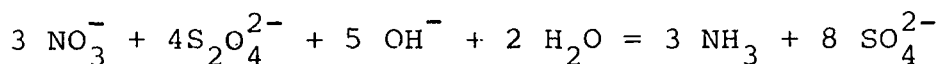
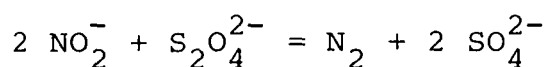
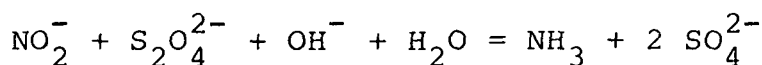
A kísérleti eredményekben bemutattuk, hogy a nitrit- ill. nitrátionok nátrium-ditionit hatására lugos oldatban, forralás közben részben ammóniává, részben nitrogén gázzá redukálódnak. A két reakciótermék mennyisége módosul a lugkoncentráció, a ditionitkoncentráció és a ditionitbomlástermékek mennyiségének és minőségének változtatásával (2., 3., 5., 6., 7., 9., 10. táblázatok, 10-30. ábrák).

Egyes bomlástermékek jelenlétében elreagálatlan nitrit ill. nitrát marad vissza.

A nitrát ill. nitrit és nátrium-ditionit között lugos közegben lefolyó reakció értelmezéséhez elvileg többféle megközelítésben lehet eljutni.

A lezajló folyamatokat mindennek előtt értel-

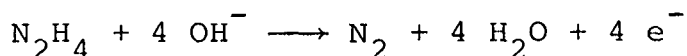
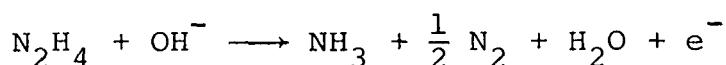
mezhetjük olymódon, hogy mindkét esetben - mind az ammóniához mind a nitrogén végtermékhez vezető esetben - a ditionit két, egyidőben lezajló kompetitív reakciójáról van szó.



Ezzel a feltevéssel élve azonban semmiképpen sem tudjuk értelmezni a ditionit bomlástermékeinek a hatását.

Egy a nitrogén és ammónia képződésére vonatkozó másik lehetséges értelmezés intermedierek keletkezésének feltételezésén alapszik.

a) A hidrazin legtöbb redox reakciója /45/ vizes oldatban nitrogén és ammónia elegyéhez vezet, ritkán csak nitrogénhez.

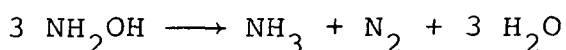


E reakciók alapján feltehető, hogy a nitrit ill. nitrát redukciója közben intermedierként hidrazin keletkezik. A kérdés eldöntéséhez megvizsgáltuk, hogy lejátszódik-e a hidrazin redukciója nátrium-ditionit hatására. A két anyagot tartalmazó oldatot lugos kö-

zegben 10 percen át forraltuk. Mérhető mennyiségű ammónia nem keletkezett. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a nitritek ill. nitrátok redukciója során keletkező ammónia nem az esetleg intermediereként létrejövő hidrazin és ditionit reakciójából keletkezik. A hidrazin és ditionit reakciója nitrogénhez sem vezethet, mert a két anyag nem reagál egymással, a hidrazint teljes mennyiségében vissza tudtuk mérni.

b) A hidrazinhoz hasonlóan elvileg a hidroxilamin is szerepet játszhat - mint közbülső termék - a nitritek ill. nitrátok ditionitos redukciójában. A hidroxilamin diszproporciója ugyanis a közeg kémhatásától függően ammóniához és nitrogénhez vezet /46/.

Lugos közegben a



bomlási reakció játszódik le.

Amint ezt kísérleti eredményeink kapcsán már említettük, megvizsgáltuk a hidroxilamin és nátrium-ditionit lugos oldatában lejátszódó folyamatokat. E szerint a reakció kvantitatíven ammóniához vezet. A reakció teljesen egyértelműen játszódik le olyannyira, hogy e módszer a reakciótermék, az ammónia mérése révén a hidroxilamin meghatározásához is felhasználható.

nálható.

Amennyiben a nitritek ill. nitrátok ditionitos redukciója révén hidroxilamin keletkezne, az azonnal tovább redukálnódna ammóniává. Nem lenne idő a hidroxilamin diszproporcionálódására.

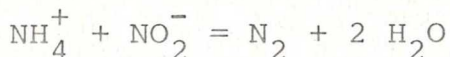
A hidroxilaminnal, mint köztitermékkel végül is csak az ammónia keletkezését tudnánk magyarázni, a nitrogén keletkezését semmiképpen.

A kísérleti eredmények egyik elfogadható magyarázata a következő:

A 100 %-os hatóanyagtartalmu nátrium-ditionit (amennyiben ez előállítható lenne) kvantitatíven ammóniáig redukálná a nitrit- és nitrátionokat. Azonban a rendszerben mindig meglévő bomlástermékek - szulfit-, szulfid-, tioszulfátionok és elemi kén - a ditionit bomlását nagymértékben meggyorsítják és ezzel a rendszer redukáló erejét csökkentik. Ennek az lesz a következménye, hogy a nitrit- ill. nitrátionok redukciója megreked a nitrogénnél és ez utóbbi anyag, mint gáztermék eltávozik a rendszerből. - Ugyancsak a redukáló erő csökkenésével lehet értelmezni az esetenként elreagálatlanul maradt nitritet ill. nitrátot (23-30. ábrák).

Bonyolultabb kérdés, hogy mi a mechanizmusa annak a folyamatnak, amelyben a ditionit redukáló

ereje csökken és ennek következtében nitrogén gáz keletkezik. Első megközelítésben tetszetősnek tűnik, hogy a redukció folyamán keletkező és különböző reakcióképességgel rendelkező nitrogénvegyületek egymással reagálva hoznak létre nitrogén gázt. A +5-től a -3 oxidációs számig a nitrogén minden közbülső oxidációs állapotban keresztülmehet a redukció folyamán. Az egyes lépcsők kialakulása individuális sebességgel megy végbe, vagyis egyidejűleg két vagy több különböző oxidációs számú nitrogén is jelen lehet a rendszerben. Egy ilyen reakció - az ammónium - és nitrit-ionok reakciója - éppen a nitrogéngáz laboratóriumi előállításának ismert folyamata /47/:



Mégsem valószínű, hogy ez a reakció a mi kísérleti körülményeink között számottevő mértékben érvényre juthat. Ebben az esetben ugyanis nitritnek nem volna szabad elreagálatlanul visszamaradnia.

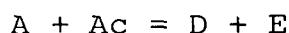
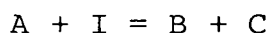
A kísérleti eredmények egy további értelmezését indukciós reakciók jelenlétére alapoztuk, mert az indukciós reakciók számos ismerve megtalálható rendszerünkben.

Mint ismeretes, ilyen reakciók számára akkor alakul ki kedvező helyzet, amikor a reagáló anyagok lé-



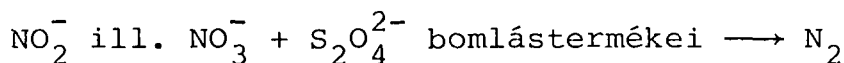
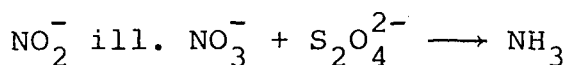
nyeges alkotóelemének többféle oxidációs állapota lehetséges. Nos, a nitrogén -3 és +5 között, a kén pedig -2 és +6 között több oxidációs állapotban előfordul vegyületeiben.

Az indukciós reakciók klasszikus megfogalmazása szerint e jelenség akkor lép fel, amikor a mérhető sebességű folyamat indukál egy lassu reakciót /48/:



Az első reakciót indukáló, a másodikat indukált reakciónak nevezzük, A anyag az aktor, I az induktor és Ac az akceptor.

Esetünkben az aktor szerepét a nitrát ill. nitrit, az induktorét a nátrium-ditionit, és az akceptorét a ditionit bomlástermékei (tioszulfát, szulfit, szulfid, elemi kén) játszák.



A nitrit ill. nitrát és nátrium-ditionit közötti reakció lugos közegben a forrás hőmérsékletén gyorsan lejátszódik - ha nem is pillanatszerűen -, alkalmas kísérleti körülmények között kb. 2-3 perc alatt. Ugyanakkor a bomlástermékek tiszta anyagai egyikével

sem játszódik le mérhető sebességgel a nitrát ill. nitrit redukciója.

A "tisztá", a kereskedelemben kapható a.t. minőségű ditionittal - amely legfeljebb 85 %-ban tartalmazza a hatóanyagot - lefolytatott reakcióban is már két termék áll elő: az ammónia kb. 90 %-ban, a nitrogén kb. 10 %-ban. Jól szemléltetik a viszonyokat a különböző mértékben elbomlott mintákkal végzett kísérletek eredményei, amelyekben már eleve nagy mennyiségben voltak bomlástermékek (12. táblázat).

12. táblázat

KNO_2 redukciója különböző mértékben bomlott $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -tal
Próbaként $2,3 \cdot 10^{-2}$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol KNO_2
 $2,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH oldatban

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hatóanyag tartalma %	A redukcióban keletkezett		Elreagálatlan KNO_2 %
	NH_3 %	N_2 %	
82 (Reanal)	60	40	-
64 (Carlo Erba)	42	48	10
38 (BDH)	37	48	15

Ha a reakcióelegybe a ditionit mellett annak bomlástermékeit pluszként is bevisszük, a termékek aránya a nitrogén felé tolódik el a bomlástermékek anyagi minőségétől és mennyiségétől függően.

A kísérleti eredmények között a bomlástermékek hatását két kísérletsorozatban mutattuk be. A 10-22. ábrák azokat az eredményeket tüntetik fel, amelyekben a feltételezett indukciós hatást különböző ditionit és lugkoncentráció mellett tanulmányoztuk a leghatásosabbnak látszó három bomlástermék, a szuldid, a tioszulfát és az elemi kén mennyiségének a függvényében (7. táblázat).

Az eredmények azt mutatták, hogy mind a nátrium-ditionit koncentráció mind a lugkoncentráció növelése a bomlástermékek jelenlétében is eredményesen növeli - egy határig - az ammóniáig lefutó reakció mértékét. További kísérleti tapasztalataink azt is megmutatták, hogy főként a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_2$ ill. KNO_3 arány fontos a maximális mennyiségű ammónia keletkezéséhez (9. és 10. táblázat). Ez az arány nitrit esetében kb. 19-nek, nitrát esetében kb. 28-nak adódott. (Ez az arány 82 %-os hatóanyag-tartalmu nátrium-ditionitra érvényes.) Ennél kisebb aránynál a ditionit elbomlása csökkenti az ammónia mennyiségét - és ilyenkor elreagálatlan nitrit vagy nitrát is marad a reakcióelegyben. Nagyobb molarány esetében pedig a bomlástermékek nagy koncentráció-

ja tolja el a reakciót a másik termék, a nitrogén irányába.

A 23-30. ábrákon azokat a kísérleti eredményeket tüntettük fel, amelyekben a közeg lugossága, a nátrium-ditionit mennyisége ill. a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_2$ és $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_3$ arány optimális az ammónia képződéséhez. Amint az ábrákból kitűnik, nitrit esetében viszonylag kis mértékű a változás a nitrátéhoz képest. Ez a tapasztalat jól értelmezhető azzal, hogy a nitritnek ditionit hatására létrejövő redukciója - ammóniáig - sokkal gyorsabb folyamat mint a nitráté. Ez a különbség összhangban van a nitrit ill. nitrát más redukálószerekkel szembeni viselkedésével.

Először a bomlástermékeknek a nitrit redukcióra gyakorolt hatását értelmezzük.

A nitritionok esetében két olyan ditionit bomlástermék is van, amelynek jelenlétében csak az "alapindukció" lép fel. (Alapindukciónak neveztük azt az indukciót, amely csupán a reakcióba vitt ditionitban lévő bomlástermékek hatására jött létre.)

A 23. és 25. ábrákon feltüntetett görbék szulfit-, és szulfidionok jelenlétében egyaránt arra utalnak, hogy mindkét esetben csak alapindukcióról beszélhetünk: az indukált reakcióban keletkező nitrogén mennyisége a bomlástermékek növekvő koncentrációja el-

lenére is változatlan marad azon az értéken, amelyet adalékanyagok nélkül kaptunk. A szulfid hatására bekövetkező ammóniacsökkenés és az elreagálatlan nitrit megjelenése azzal magyarázható, hogy a szulfid növekvő mennyisége meggyorsítja a ditionit bomlását, amely így nem elegendő a bevitt nitrit teljes redukciójára.

A tioszulfát hatására (27. ábra) mindkét reakciótermék koncentrációja változik: az ammóniáé csökken, a nitrogéné nő. Emellett azonban nem elhanyagolható mennyiségű nitrit is marad elreagálatlanul. Elemi kén jelenlétében (29. ábra) a reakció lefolyása hasonló jellegű azzal a különbséggel, hogy a változások mértéke jóval nagyobb. Feltehető, hogy az elemi kén nagyobb hatásában kolloidkémiai szempontok is szerepet játszanak.

A reakció ilyen lefolyását a következőképpen értelmeztük. Az egyszerű indukciós reakciók törvényszerűsége alapján az induktor (nátrium-ditionit) reakciója lelassul az akceptor (bomlástermékek) jelenlétében, mivel az akceptor is reakcióba lép az indukáló reakcióban. keletkező aktiv köztitermékkel. Ennek megfelelően nő a nitrogén mennyisége, csökken az ammóniáé. Továbbá, mivel az ammóniához vezető reakció sebessége lecsökken, a bevitt nitrit nem képes kvan-

titativén elreagálni, mert a forrásban lévő oldatban a nátrium-ditionit fokozatosan elbomlik, még mielőtt az összes nitrit elreagált volna.

A nitrát és ditionit között lejátszódó reakciót, a nitrit és ditionit közti redukcióval szemben, a ditionit valamennyi bomlásterméke befolyásolja. Némiképp hasonló a helyzet a nitritéhez szulfit esetében, amennyiben a nitrogén mennyisége nem változik a bomlástermék növekvő mennyiségének jelenlétében. Ugyanakkor jelentősen csökken az ammónia és hasonló módon nő az elreagálatlan nitrát mennyisége (24. ábra).

Ebben az esetben a szulfit hatása csak abban mutatkozik meg, hogy kissé meggyorsítja a ditionit bomlását, amelynek eredményeként csökken az ammónia mennyisége és elreagálatlan nitrát marad az oldatban. Az indukciót azonban a szulfit nem képes növelni. Az indukciós reakció jelenléte azonban kétségtelen, mert jelen esetben is tekintélyes mennyiségű nitrogén keletkezik (alapindukció). (Tehát a helyzet hasonló a nitritionok redukciójához szulfidionok jelenlétében.)

A szulfidnak, tioszulfátnak és elemi kénnek a nitrát redukcióra gyakorolt hatása (26., 28. és 30. ábrák) nagyjából azonos képet mutat a nitritek tioszulfátió és elemi kén jelenlétében lefolytatott,

már ismertetett redukciójával (27. és 29. ábra). Mindhárom esetben jelentős mértékű az indukált reakció részesedése, emellett jelentős mennyiségű nitrát marad elreagálatlanul. Különösen a tioszulfát és elemi kén mutatnak erős hatást, amelyek jelenlétében a nitrogén koncentrációja meghaladja az ammóniáét, mielőtt a két termék koncentrációja állandósul.

Az indukált reakcióban keletkező nitrogén mennyisége jól kifejezi az indukció mértékét, de szokásos módon megadhatjuk ezt a hatást az un. indukciós faktorról (F_i) is.

Mint ismeretes, az indukciós faktort az átalakult akceptor és az eltűnt induktor koncentrációjának hányadosa adja meg. A fenti esetben tehát ezt az értéket az átalakult bomlástermék és a reakcióban felhasznált ditionit koncentrációjának a viszonya jelenti. Az indukciós faktor kiszámításánál úgy jártunk el, hogy a kezdeti nitrit ill. nitrát koncentrációjából kivontuk a reakcióban keletkező, mért ammónia koncentrációt és osztottuk az ammónia koncentrációjával.

$$F_i = \frac{[\text{KNO}_2 \text{ ill. KNO}_3]_0 - [\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3]}$$

(Tehát az akceptor átalakult mennyiségét egyenlőnek

vettük a redukcióban keletkező nitrogén mennyiségével, az induktor koncentrációját pedig azonosnak vettük a mért ammónia mennyiségével.)

A 23-30 ábrákon feltüntetett kísérleti adatok alapján számolt maximális indukciós faktorértékek (F_c) a következők (13. táblázat):

13. táblázat

F_c értékek a KNO_3 ill. $KNO_2 - Na_2S_2O_4 - Na_2S_2O_4$ bomlástermékek rendszerben

Akceptor	F_c	
	KNO_2	KNO_3
Na_2SO_3	0,1	0,2
Na_2S	0,1	0,6
$Na_2S_2O_3$	0,15	1,4
S	0,5	2,2

A kapott F_c értékek alapján a reakciók kapcsolt indukciós jellegűek.

Az indukáló és indukált reakció között kapcsolatot teremtő aktiv köztitermék anyagi minőségét nem vizsgáltuk. A kérdést spekulatív módon megközelítve szóba jöhetnek olyan gyökök, amelyek gyakran szerepel-

nek köztitterméként az ammónia oxidációjában, vagy a nitrit és nitrát redukciójában. Ilyenek az NH (imid) vagy NOH (nitroxil) gyök, vagy utóbbi dimerizált formája, a hiposalétromossav ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) /49/.



VI. A vizsgálatok analitikai kémiai eredményei

A nitritek és nitrátok lugos közegű elbontása gáznemű termékekké

A kísérleti eredményekben bemutattuk, hogy alkalmasan megválasztott nátrium-ditionit és lugkoncentráció mellett mind a nitrit, mind a nitrát kvantitatíven ammóniává és nitrogénné, tehát két gáztermékké alakítható és így a reakcióelegyből eltávolítható.

Amennyiben egyes analitikai kémiai vizsgálatok a nitrit- ill. nitrátionok eltávolítását kívánják meg a vizsgálati oldatból, a fenti módszert alkalmazva ez tökéletesen elvégezhető nátrium-ditionit segítségével. (Természetesen nem szabad figyelmen kívül hagyni a vizsgálandó oldat kémiai összetételét, vagyis az oldatban lévő más komponenseknek a nátrium-ditionit hatására lugos közegben bekövetkező esetleges reakcióját.)

Eljárás:

A kb. 30 mg nitrit- és/vagy nitrátiont tartalmazó oldathoz annyi nátrium-hidroxidot adunk, hogy az oldat nátrium-hidroxid koncentrációja kb. $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ legyen. Hozzáadunk 2 g szilárd nátrium-ditionitot (amely a hatóanyagra nézve legalább 80 %-os), és enyhén forraljuk kb. 3 percig. A műveletet újabb 2

g nátrium-ditionit hozzáadásával megismételjük.

Nitrit- és nitrátionok elválasztása ill. kimutatása lugos közegben

A nitrit- és nitrátionok nátrium-ditionittal lugos közegben lefolyó redukciója fokozatbeli különbséget mutat. Ezt a fokozatbeli különbséget lehet felhasználni a nitrát- és nitritionok egymástól való elválasztására ill. kimutatására.

Olyan minimális lugkoncentrációt és nátrium-ditionit mennyiséget kell megválasztani, amely mellett csak a nitritionok redukálódnak, a nitrátionok viszont nem. Amíg a nitrátionok elreagálatlanul maradnak a reakcióelegyben, addig a nitritionokból képződött ammóniát pl. Nessler reagenssel kimutatjuk.

A nitrit eltávolítása után a közeg lugkoncentrációját megemelve a nitrát is eltávolítható az oldatból és a nitrithez hasonlóan kimutatható.

Eljárás:

200 cm³-es Kjeldahl lombikban kb. 30 mg nitrit- ill. nitrátiont tartalmazó oldathoz annyi nátrium-hidroxidot adunk, hogy az oldat lugkoncentrációja kb. 0,2 mol.dm⁻³ legyen. A szedőedénybe Nessler reagenst teszünk. A reakcióelegyhez 2 g szilárd nátrium-ditionitot adunk (amely a hatóanyagra nézve legalább 80 %-os) majd enyhén forraljuk 3 percig. Ujabb 2 g nátrium-di-

tionit hozzáadása után további 3 percig forraljuk az elegyet a nitritből származó ammóniát átdestillálva. Ezután a Kjeldahl lombikba annyi nátrium-hidroxidot mérünk, hogy a lugskoncentráció kb. $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ legyen. A Kjeldahl lombikban kétszer 2 g nátrium-ditionittal 3-3 percig forraljuk az elegyet, ezuttal a nitrátból származó ammóniát átdestillálva.

Hidroxil-amin lugos közegű meghatározása nátrium-ditionittal

A nitrit- ill. nitrátionok redukciójakor keletkező N-vegyületek azonosításakor tanulmányoztuk a hidroxil-amin nátrium-ditionit hatására létrejövő redukcióját.

A kísérletek pozitív eredménnyel jártak. Ismert mennyiségű hidroxil-amint vagy hidroxil-amin-hidrokloridot bemérve, lugos közegben nátrium-ditionittal redukálva és a képződött ammóniát mérve - a redukció kvantitatívnek adódott.

E redukciónak az analitikai kémiai alkalmazása minden olyan esetben előnyös, amikor a hidroxil-amin nem határozható meg a vizsgálandó oldatban, tehát szükségessé válik annak valamilyen formában való elkülönítése.

(Eljárást lásd a kísérleti részben.)

VII. ÖSSZEFOGLALÁS

Azzal a célkitűzéssel, hogy a nitrit- és nitrátionok ill. a nátrium-ditionit között lugos közegben, forralás közben lefolyó reakciót megvizsgáljuk, először részletesen tanulmányoztuk a ditionit bomlását. A vizsgált paraméterek közül a nátrium-hidroxid és a bomlástermékek koncentrációja, továbbá az idő és hőmérséklet növelése és a nyomás csökkentése növeli a bomlás sebességét. A bomlás - amely mint ismeretes, már a szilárd nátrium-ditionitban is lejátszódik - szulfit-, szulfid-, és tioszulfátionok, továbbá kevés elemi kén keletkezéséhez vezet.

Eme kísérletek tapasztalatai alapján kezdtük el a nitrit- ill. nitrátionok és a nátrium-ditionit közti reakciók tanulmányozását. Megállapítottuk, hogy alkalmas kísérleti feltételek mellett mind a nitrit, mind a nitrát kvantitatíven elreagál, a reakció azonban nem játszódik le egyértelműen: két termék keletkezik, az egyik ammónia, a másik nitrogén gáz. Ez utóbbi anyag azonosításához a reakcióelegy és a keletkező gáz alkatrészeinek gondos elemzése volt szükséges. Ennek során titrimetriás, potenciometrikus, spektrofotometriás és gázkromatográfiás eljárásokat alkalmaztunk.

A reakciót befolyásoló kísérleti körülmények közül a lugkoncentráció növelése az ammóniához vezető reakciónak kedvez. Hasonló hatással jár a ditionit koncentrációjának növelése is, azonban egy bizonyos anyagmennyiség után a keletkezett ammóniamennyiség nem változik. Amint azt kísérleteink igazolták, voltaképpen nem maga a ditionit-koncentráció, hanem a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{KNO}_2$ ill. KNO_3 arány a döntő az ammónia irányában lejátszódó reakció mértékére. Optimális kísérleti körülmények között a nitrát $\rightarrow$ ammónia redukció 85 %-os, a nitrit $\rightarrow$ ammónia pedig 93 %-os.

A redukció a forrás hőmérsékletén igen gyors: nitrit esetében kb. 2 perc, a nitrát esetében legfeljebb 3 perc.

A nitrát- ill. nitritionok redukciója - jóval kisebb sebességgel - már szobahőmérsékleten is lejátszódik. (Két-három perc helyett kb. négy óra.)

Ama tapasztalatunk, hogy ditionit koncentrációjának növelése egy bizonyos értéken túl már nem növeli az ammóniává alakult anyagmennyiséget, arra utal, hogy a ditionit bomlástermékeinek (szulfit-, szulfid-, tioszulfátionok és elemi kén) elsőrendű szerepe van a reakció lefolyásában. A legtöbb bomlástermék ugyanis - minőségétől és mennyiségétől függően - csökkenti az ammóniává alakult nitrit ill. nitrát mennyiségét részben azzal, hogy

több nitrogén keletkezik, részben pedig azáltal, hogy elreagálatlan nitrit ill. nitrát marad az elegyben.

A bomlástermékeknek a ditionitos redukcióban játszott szerepét két módon értelmezhetjük.

Az egyik értelmezés szerint a nátrium-ditionit bomlástermékei - azáltal, hogy elősegítik a nátrium-ditionit oldat bomlását - csökkentik a rendszer redukáló erejét. A redukálóerő csökkentéséből következik, hogy a redukció nem megy le kvantitatíven ammóniáig, hanem megreked a nitrogén-nél ill. nagyobb mennyiségű bomlástermék jelenlétében elreagálatlan nitrit ill. nitrát is visszamarad.

A másik értelmezés szerint a nitrit- ill. nitrátionok ammóniává történő nátrium-ditionitos redukciója indukálja a bomlástermékekkel lezajló, nitrogénhez vezető redukciót.

Ehhez az értelmezéshez a feltételek elvileg adottak: a reagáló partnerek lényeges alkotóelemei - a nitrogén és kén - több oxidációs állapotban léteznek. A folyamatok indukcióval való értelmezésével összhangban van az a kísérleti tapasztalatunk is, hogy a ditionit bomlástermékei önmagukban - ditionit nélkül - nem képesek redukálni sem a nitritet, sem a nitrátot.

Az indukciós hatás a nitrit és nitrát esetében, továbbá az egyes bomlástermékek anyagi minősége és mennyisége tekintetében különböző mértékben nyilvánul meg.

Nem okozott indukciós hatást a reakcióelegybe vitt nátrium-szulfít a nitrit redukciójában, vagyis csak a nátrium-ditionittal már eleve bevitt bomlástermékek indukciós hatása mutatkozott meg ("alapindukció").

A nitrátionok szulfít jelenlétében lefolytatott ditionitos redukciója ettől csak annyiban különbözik, hogy csökken az ammónia és ezzel párhuzamosan nő az elreagálatlan nitrát mennyisége. A nitrogén gáz mennyisége azonos a külön beadagolt szulfít nélküli próbákban fejlődött anyag mennyiségével ("alapindukció"). Hasonló képet mutat a nitritionok szulfid jelenlétében lefolytatott reakciója. A változást mindkét esetben a ditionitnak a külön bevitt bomlástermékek hatására bekövetkező gyorsabb elbomlásával értelmeztük.

Szulfid jelenlétében a nitrát redukciója annyiban különbözik a nitritétől, hogy a másik termék, a nitrogén mennyisége is jelentősen emelkedik. Viszont megegyezik a nitrát redukciójával annyiban, hogy a nitrát $\rightarrow$ ammónia átalakulás mértéke csökken, továbbá számottevő mennyiségű nitrát marad elreagálatlanul. Hasonló eredménnyel jár tioszulfátionok és elemi kén hozzáadása is mind a nitrit, mind a nitrát reakciójában.

Ez utóbbi esetekben maradéktalanul megnyilvánul az indukciós hatás. A bomlástermékek (akceptor) reakcióképességének növekedésével növekszik a nitrogén mennyisége (indukált

reakció mértéke).

Általában elmondható, hogy az indukciós hatás a nitrit esetében kisebb, a nitrát esetében nagyobb mértékű, továbbá az egyes bomlástermékek mennyiségének növelésével nő az indukciós hatás is.

Vizsgálataink nemcsak a nitrit- és nitrátionok ditionitos redukciójának mechanizmusát tárták fel, hanem több, analitikai szempontból hasznosítható eredményt is hoztak:

1. Mivel kis lugkoncentráció esetén (0,1 M) csak a nitrit reagál a ditionittal, a nitrit és nitrát elválasztása és egymás melletti kimutatása megvalósítható.

2. Alkalmas lugkoncentráció esetén mind a nitrit, mind a nitrát eltávolítható az oldatból és ezzel esetleges zavaró hatásuk kikapcsolható.

3. A nitrium-ditionit kivantitatíven ammóniává redukálja a hidroxilamint. E redukció alapján a keletkezett ammónia mérése révén egyszerű, gyors és pontos módszert dolgoztunk ki a hidroxilamin meghatározására.



Irodalomjegyzék

1. Szabó Z. és Bartha L.: Anal. Chim. Acta 6, 416 (1952)
2. Bartha L. magánközlése
3. Izing Ilona: Diplomadolgozat (1971)
4. Csürös Z. és Kenczlerné, Fodor Éva: MKF, 47, 195 (1941)
48, 33 (1942)
5. Schulek E. és Maros L.: MKF, 63, 61 (1957)
6. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie. 8. Aufl. (System Number 21) Verlag Chemie, 508 (1928)
7. A. Brunck : Lieb. Ann. 336, 282 (1904)
8. J. D. Dunitz: Acta Cryst. 9, 579 (1956)
9. Comprehensive Inorganic Chemistry 2, 882 (1973)
A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon
10. J. Meyer: Z. anorg. Chem. 34, 43 (1903)
11. K. F. Andriscsenko: Ukr. Him. Zs. 29, 125 (1963)
12. K. Jellinek és E. Jellinek: Z. phys. Chem. 93,
325 (1919)
13. Péter F.: MKF 63, 1 (1957); 64, 278 (1958)
14. J. P. Danehy és C. W. Zubritsky: Anal. Chem 46,
393 (1974)
15. G. Charlot: Qualitative Inorganic Analysis,
Methuen, London 284 (1954)
16. G. Bearley és J. Starkie: J. Soc. Dyers. Colour

17. N. Szolovjev: Textilnaja Prommüslenoszty 7,
34 (1952)
18. G. Schaeffer: Handbuch der Farbei IV. Konradin,
Stuttgart (1949)
19. J. Rath: Melliand Textilber., 33, 862 (1952)
20. J. E. Varner, W. A. Bulen, S. Vanecho és R. C.
Burrell: Anal. Chem. 25, 1528 (1953)
21. A. Seyewetz, Bloch: Bull. Soc. Chim. 35, 293 (1906)
22. J. H. Smith: J. Amer. Chem. Soc., 43, 1307 (1921)
23. E. Orloff: J. russ. phys. chem. Ges., 36, 1311 (1904)
Chem. Zbl., 1905. I. 692
24. E. Bosshard és W. Grob: Chem.Ztg., 37, 423 (1913)
25. E. Rupp: Chem. Ztg., 49, 42 (1925)
26. E. H. Ekker: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 13, 36 (1894)
27. G. Bruhns: Z. angew. Chem., 33, 92 (1920)
28. F. Mohr: Z. anal. Chem., 12, 138 (1873)
29. R. Feibelmann és W. Meves: Melliands Textilber.,
10, 804 (1929) Chem. Zbl., 1932. I. 1579
30. Solymosi F. és Varga A.: Z. anal.Chem.173-174, 250
(1960)
31. D. C. De Groot: Z. anal. Chem. 229, 335 (1967)
32. F. de Bacho: Giorn. di Chim. ind. ed appl., 3,
501 (1921)
33. R. Wollak: Z. anal. Chem. 80. I. 1930.
34. G. Panizzon: Melliands Textilber., 12, 119 (1931)

35. R. G. Rinker, T. P. Gordon, D. M. Mason, R. R. Sakaida, and W. H. Corcoran: J. Phys. Chem. 64, 573 (1960)
36. F. J. Welcher: Organic Analytical Reagents 4, 526 (1948)
37. M. Lugowska és D. Wojtasiewicz-Obrzut: Chemia Analityczna 20, 767 (1975)
38. E. Barnes: J. Chem. Soc. 1931, 2605
39. A. Kurtenacker és R. Neusser: Z. anorg. Chem. 131, 39 (1923)
40. F. Feigl és V. Anger: Spot Test in Inorganic Analysis 340 (1972) Elsevier
41. Bharat R. Sant: Anal. Chim. Acta 371, 20 (1959)
42. J. T. Stock and R. J. Merrer: Analyst 92, 98 (1967)
43. G. Charlot: Qualitative Inorganic Analysis 279 (1954) Methuen
44. G. Charlot: Quantitative Inorganic Analysis 315 (1954) Methuen
45. Comprehensive Inorganic Chemistry 2, 262 (1973) A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon
46. Comprehensive Inorganic Chemistry 2, 272 (1973) A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon
47. H. H. Sisler: Comprehensive Inorganic Chemistry Van Nostrand, Princeton, 5, 75 (1959)

48. Csányi László: A kémia újabb eredményei 13 (1976)
Akadémiai Kiadó
49. Comprehensive Inorganic Chemistry 2, 215 és 331
(1973) A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon

Köszönetemet fejezem ki Dr. Huhn Péter professzor urnak, a kémiai tudományok doktorának, hogy a vezetése alatt álló intézetben lehetőséget biztosított munkám elvégzéséhez.

Köszönetet mondok Dr. Csányi László professzor urnak is, a kémiai tudományok doktorának, értékes tanácsaiért.

Köszönetemet fejezem ki továbbá Dr. Bartha Lajos docens urnak, a kémiai tudományok kandidátusának, hogy a munkámat irányította és segítette.