

## EINÄQUIVALENTE OXYDATIONEN V.\*

KATALYTISCHER EINFLUSS VON KUPFER(II)-IONEN  
AUF DIE SULFITOXYDATION MIT HEXACYANOFERRAT(III)

J. VEPŘEK-ŠIŠKA, †A. HASNEDL und K. MÁDLO

*Institut für anorganische Chemie,  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6*

Eingegangen am 15. Juli 1970

Wie festgestellt wurde, wird die Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) durch Kupfer(II)-salzspuren katalysiert. Die Kinetik der katalysierten Reaktion wurde einerseits in nichtgepufferten Lösungen bei niedriger Ionenstärke, andererseits in Lösungen von Ionenregulatoren untersucht. In nichtgepufferten Lösungen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Kupfer(II)-Ionenkonzentration und es gilt  $k = k_0 + k'[\text{Cu}^{2+}]$ . Der niedrigste, experimentell ermittelte Wert der Geschwindigkeitskonstanten beträgt  $k = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ . Für die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion wurde der Wert  $k' = 5,45 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$  gefunden. Die in den Lösungen der Ionenregulatoren gewonnenen Ergebnisse wurden mit der Bildung von Reaktiv-Assoziaten zwischen den katalysierenden Ionen und den reagierenden Teilchen erklärt.

Der allgemeine Mechanismus von einäquivalenten Oxydationsreaktionen zweiäquivalenter Substrate setzt als Zwischenprodukt ein Radikal voraus, das einerseits weiter oxydiert wird, andererseits dimerisiert<sup>1,2</sup>. Auf Grund dieser Vorstellung sollten als Zwischenprodukt der einäquivalenten Sulfitoxydation das freie  $\text{SO}_3^-$ -Radikal, als Reaktionsendprodukte Sulfat und Dithionat entstehen. Im Gegensatz zu dieser Vorstellung wurde jedoch von uns festgestellt, daß sich Sulfat als einziges Produkt der Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) bildet<sup>3,4</sup>. Wir waren daher der Ansicht, daß als Zwischenprodukt der Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) nicht das freie  $\text{SO}_3^-$ -Radikal entsteht, und schlugen einen radikalfreien Reaktionsverlauf vor. Eine andere Erklärung wurde von Brown und Higginson<sup>5</sup> gegeben. Der von uns vorgeschlagene Mechanismus<sup>3</sup> setzt voraus, daß dem Elektronenübertrag zwischen den reagierenden Ionen eine Substitutionsreaktion und das Entstehen des Zwischenprodukts  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{4-}$  vorangeht. Wie jedoch von Wiberg<sup>6</sup> nachgewiesen wurde, erfolgt im Reaktionsverlauf kein Cyanidionenaustausch im oxydierenden Cyanokomplex und das Komplexion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{4-}$  kann nicht als Reaktionszwischenprodukt angesehen werden.

Die Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) wurde von Swinehart<sup>7</sup> und Murray<sup>8</sup> untersucht, die, ähnlich wie früher Vepřek-Šiška und Wagnerová<sup>3</sup>, zum Ergebnis gelangten, daß die Reaktion mit einem Radikal- oder Nichtradikalmechanismus verlaufen kann. Als in Radikalform vorhande-

\* IV. Mitteilung: Chem. Commun. 1968, 1167.

nes Zwischenprodukt wird von den Autoren das freie  $\text{SO}_3^-$ -Radikal, als in Nichtradikalform vorhandenes Zwischenprodukt das Komplexion  $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{SO}_3]^{5-}$  angenommen. Für keinen der vorgeschlagenen Mechanismen konnte jedoch der experimentelle Nachweis erbracht werden. Von Swinehart<sup>7</sup> wird auf Grund der gefundenen spezifischen Einflüsse „inertter“ Ionen auf den Reaktionsverlauf der Radikal-Mechanismus als wahrscheinlich angenommen. Von Murray<sup>8</sup> werden die festgestellten anomalen Lichtabsorptionsänderungen der Reaktionslösung im Wellenlängenbereich von 300–350 nm dem Zwischenprodukt  $[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{SO}_3]^{5-}$  zugeschrieben.

Wir überprüften von neuem den Einfluß der während des Verlaufs der Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) herrschenden Bedingungen, insbesondere die beschriebenen spezifischen Einflüsse von Inertionen<sup>9</sup>. Wie bei diesen Versuchen von uns festgestellt wurde, wird die untersuchte Reaktion durch Kupfer(II)-ionenspuren katalysiert, wobei die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen durch katalytische Einflüsse von Spurenbeimischungen wesentlich verzeichnet werden. In dieser Arbeit werden eingehende Ergebnisse, die bei der Überprüfung des Einflusses von Neutralsalzen auf den Reaktionsverlauf und auf die Untersuchungsergebnisse der katalysierten Reaktion gewonnen wurden, angeführt.

## EXPERIMENTELLER TEIL

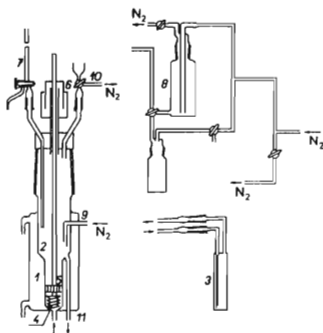
### Chemikalien und Apparate

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Kaliumhexacyanoferrat(III) wurde vor der Verwendung mittels zweimaliger Kristallisation einer Nachreinigung unterzogen.

Der Reaktionsverlauf des Hexacyanoferrats(III) mit Sulfit wurde kolorimetrisch verfolgt. Das Reaktionsgemisch wurde in ein mit Thermostaten versehenes Gefäß eingebracht (Abb. 1), das mit einer in das Zeiss-Spektralkolorimeter „Spekol“ eingelegten Durchflußküvette verbunden

ABB. 1  
Reaktionsgefäß

1 Thermostatisierter Mantel, 2 eigentliches Reaktionsgefäß, 3 Küvette des Photokolorimeters, 4 Umlaufschnecke, 5 Stator, 6 Quecksilberschluß, 7 Mikrobürette, 8 mit der Mikrobürette verbundenes Gefäß, 9 Stickstoffzuleitung, 10 Verbindung mit dem Flüssigkeitsverschluß, 11 Anschluß zur Küvette des Photokolorimeters.



war. Die Änderung der optischen Durchlässigkeit der Lösung bei der Wellenlänge 418 nm wurde mit dem Kompensationslinienschreiber EZ 2 (Laboratorní přístroje, Prag) registriert. Das Reaktionsgemisch im Gefäß wurde mittels den Gefäßmantel 1 durchfließenden Wassers mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Die Flüssigkeitszirkulation zwischen dem Reaktionsgefäß 2 und der Küvette des Photokolorimeters 3 wurde unter Zuhilfenahme einer mittels Elektromotors mit veränderlicher Tourenzahl angetriebenen, im untern Teil des Reaktionsgefäßes angebrachten Umlaufschnecke 4 in Gang gesetzt. Der Stator 5 verhinderte Wirbeln der Flüssigkeit und Eindringen von Blasen in die Kolorimeterküvette. Schnecke und Stator wurden aus Teflon hergestellt. Den Deckel des Reaktionsgefäßes durchlief eine mit Quecksilberschluß 6 versehene Glasverbindung des Elektromotors mit der Pumpe. In den Schliff im Deckel wurde eine durch Schlauch mit dem Gefäß 8 verbundene Mikrobürette 7 eingeschoben, die zur Entfernung des Sauerstoffs aus der Sulfitlösung mittels Stickstoffstroms bestimmt war. Mit dem Röhrchen 9 wurde in die Reaktionslösung Stickstoff eingeleitet, der in mit einer Chrom(II)-chloridlösung gefüllten Waschflaschen von Sauerstoff befreit war. Zwischen den Waschflaschen mit der Chrom(II)-chloridlösung und dem Reaktionsgefäß waren Waschflaschen mit Alkalihydroxidlösung und mit Wasser geschaltet. Der Raum über der Lösung im Reaktionsgefäß stand mit der in der Umgebung herrschenden Atmosphäre über den Flüssigkeitsverschluß 10 in Verbindung. Die Ableitungen im unteren Teil des Reaktionsgefäßes 11 waren mit der Küvette des Kolorimeters durch PVC-Röhrchen verbunden. Das Nutzvolumen des Reaktionsgefäßes belief sich auf 30 ml. Die beschriebene Apparatur ist in unserem Institut mehrere Jahre in Betrieb und bewährt sich gut bei der Untersuchung der Kinetik von Reaktionen, die von Farbänderungen begleitet sind.

#### Arbeitsgang

Das Reaktionsgefäß, die Küvette und die Verbindungsschläuche wurden mit einer alkalischen Lösung des Natriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure und dann wiederholt mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Die Puffer-, die Neutralsalz-, die Hexacyanoferrat(III)- und ggf. die Kupfer(II)-salzlösung wurden in das Reaktionsgefäß 2 pipettiert, worauf die Flüssigkeitszirkulation und das Durchperlen des Stickstoffs eingeschaltet wurden. Durch Erhöhung der Tourenzahl der Pumpe wurden die an den Wänden der Kolorimeterküvette anhaftenden Bläschen beseitigt. Die Sulfitlösung wurde in das Gefäß 8 pipettiert und nach zehnminütigem Durchperlen mit Stickstoff mittels diesen in die Mikrobürette 7 gepreßt. Mit Hilfe des Knopfes für die Nullverschiebung am Schreiber und durch Regulieren der Punkthelle der Lichtquelle des Kolorimeters wurden am Schreiber die Werte der Null- und 100%igen Durchlässigkeit eingestellt. Es wurde die Verschiebung des Registrierpapiers in Gang gesetzt und im Augenblick des Durchgangs der Schreibfeder durch die Zeitabszisse wurde die Sulfitlösung mittels Stickstoffs aus der Mikrobürette in das Reaktionsgefäß gepreßt. Während des Reaktionsverlaufs wurde durch Stichproben die Lage der Schreibfeder bei der Null- und 100%igen Durchlässigkeit kontrolliert.

Der Kupfergehalt in den Neutralsalzen und in den Puffern wurde mit Hilfe der Atomabsorption nach Eckschlagler<sup>10</sup> bestimmt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### *Spezifische Neutralsalzeinflüsse*

Auf Grund übereinstimmender Angaben der Autoren<sup>3,7</sup> handelt es sich bei der Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) mit Rücksicht auf jede der reagierenden Komponenten um eine Reaktion erster Ordnung. Die gefundenen anomalen Einflüsse neutraler Elektrolyten auf den Re-

aktionsverlauf wurden ursprünglich mit der hohen Ladung der reagierenden Ionen und mit der Abweichung vom Idealverhalten erklärt. Später wurde von Swinehart<sup>7</sup> aufgezeigt, daß diese Anomalien auch dann nicht verschwinden, wenn die Änderungen der Aktivitätskoeffizienten der reagierenden Komponenten in Betracht gezogen werden, und er drückte den Reaktionsverlauf mit der Beziehung  $-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/dt = k \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] [\text{SO}_3^{2-}] [\text{M}^{n+}]$  aus, wo  $\text{M}^{n+}$  das „inerte“ Kation bezeichnet.

Der unterschiedliche Einfluß der „Inert“-Ionen ( $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ ) auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde von Swinehart mit der Vorstellung erklärt<sup>7,11</sup>, die früher bei der Erläuterung der Einflüsse von Alkaliionen auf die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches in den Systemen  $\text{MnO}_4^- - \text{MnO}_4^{2-}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  herangezogen wurden. Auf Grund dieser Vorstellungen können „inerte“ Ionen<sup>7,11</sup> *I*. als Brücken dienen, welche die Elektronenübertragung zwischen den reagierenden Teilchen vermitteln, 2. die Annäherung negativ geladener Teilchen auf eine solche Entfernung ermöglichen, daß sich der Elektronenübergang durch das Lösungsmittel geltend macht.

Es wurde von uns die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von der Ionenstärke in Britton-Robinsonschen Pufferlösungen mit einem pH-Wert von 10,1 mit verschiedenen Zugaben von Neutralsalzen (NaF, KF, NaCl, NaBr, KBr) untersucht. Wie von uns festgestellt wurde, ist die der Brönstedtschen Beziehung entsprechende Abhängigkeit des  $\log k$  von  $I^{1/2}$  nur im engen Bereich der Ionenstärken linear. Demgegenüber ist die Abhängigkeit des  $k$ -Wertes von *I* im weiten Bereich der Neutralsalzkonzentrationen linear (Abb. 2). Wie von uns desweiteren festgestellt wurde, wird der Wert der Geschwindigkeitskonstanten nicht nur von Kationen, wie Swinehart anführt, sondern auch von Anionen spezifisch beeinflusst (Abb. 2).

Der spezifische Einfluß von Kationen und Anionen auf den Verlauf der Reaktion des Hexacyanoferrats(III) mit Sulfit kann mit keiner der angeführten Vorstellungen vom Mechanismus der Elektronenübertragung erklärt werden. Wir suchten deshalb festzustellen, ob die Reaktion nicht von Ionenspuren katalytisch beeinflusst wird,

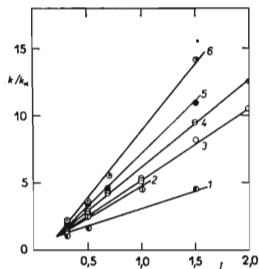


ABB. 2

Einfluß der Neutralsalze auf den  $k/k_\alpha$ -Wert  
 $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $3,64 \cdot 10^{-2}$  mol/l  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; Stickstoffatmosphäre; 25°C;  $k_\alpha$  (mol<sup>-1</sup> l s<sup>-1</sup>)  
 = Geschwindigkeitskonstante bei  $I = 0,21$ . 1 NaCl, 2 NaF, 3 KBr, 4 KF, 5 KCl, 6 NaBr.

die als Verunreinigungen in den zur Bildung der Ionenstärke herangezogenen Chemikalien zugegen sind. Es wurde von uns der Einfluß kleiner Zusätze ( $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l) verschiedener Ionen auf die Reaktionsgeschwindigkeit im Britton-Robinsonschen Puffer mit einem pH-Wert von 10,5 untersucht. Die Anfangskonzentration der reagierenden Komponenten betrug  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $K_3[Fe(CN)_6]$  und  $3,64 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $Na_2SO_3$ . Wie bei diesem Versuch von uns festgestellt wurde, wird von der Mehrzahl der Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit entweder überhaupt nicht beeinflusst ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $UO_2^{2+}$ ) oder nur geringfügig vermindert ( $Ag^+$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ). Durch Kupfer(II)-ionenzugabe wird jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit äußerst markant erhöht. Dieser positive katalytische Einfluß ist sehr stark und äußert sich beispielsweise sofort nach Einschieben eines Kupferdrahtes in die Reaktionslösung durch Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 3). Nach dem Entfernen des Kupferdrahtes aus der Lösung dauert der katalytische Einfluß an, mit fortschreitender Reaktion vermindert er sich jedoch.

Durch Bestimmung des Kupfergehaltes in den Neutralsalzen wurde der Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Ionenstärke und dem Kupfergehalt in den verwendeten Salzen nachgewiesen. Der Kupfergehalt in den Neutralsalzen steigt in der Reihenfolge  $NaCl - 1,5 \cdot 10^{-5}\%$ ,  $KBr - 1,5 \cdot 10^{-5}\%$ ,  $KCl - 2,0 \cdot 10^{-5}\%$ ,  $NaBr - 9,0 \cdot 10^{-5}\%$ ,  $NaF - 2,0 \cdot 10^{-4}\%$ ,  $KF - 3,0 \cdot 10^{-4}\%$ . Abgesehen von  $NaF$  und  $KF$  steigt in gleicher Reihenfolge auch die Abhängigkeit des  $k$ -Wertes von  $I$  erfassende Richtungskoeffizient der Geraden. Die Inhibitionseinwirkung der Fluoridionen hängt offensichtlich mit der größeren Stabilität der Fluoridkomplexe zusammen.

### *Kinetik der katalysierten Reaktion*

Die Untersuchung der Kinetik der katalysierten Reaktion stößt auf das Problem, wie das definierte Reaktionssystem zu realisieren ist. Die Pufferlösung mit Neutralsalzzusatz enthält stets eine gewisse Menge von katalysierenden Ionen, die in das Reaktionssystem zusammen mit den verwendeten Chemikalien als Verunreinigungen eingetragen werden; weiter wird die katalytische Aktivität der Kupfer(II)-ionen durch nukleophile Anionen, die Bestandteil aller Puffersysteme sind, wesentlich beeinflusst. Es wurde von uns daher die Kinetik der katalysierten Reaktion einerseits in nichtgepufferten Lösungen bei der lediglich durch die Konzentration der reagierenden Komponenten gegebenen Ionenstärke, andererseits in gepufferten Lösungen von Ionenregulatoren untersucht.

In nichtgepufferten Lösungen ohne Neutralsalzzugabe können nur schwer reproduzierbare Ergebnisse gewonnen werden. In den ersten Versuchsreihen wurde die Nichtreproduzierbarkeit den pH-Änderungen zugeschrieben. Wie sich später zeigte, ist die Hauptursache der Nichtreproduzierbarkeit im großen Einfluß zu suchen, den der Reinheitsgrad des Reaktionssystems auf den Reaktionsverlauf ausübt. Es wurde

von uns desweiteren festgestellt, daß sich die katalytische Aktivität der Kupfer(II)-ionen im Reaktionsgemisch im Verlauf von ungefähr fünf Minuten vom Augenblick der Zugabe zur Reaktionslösung erheblich ändert. Die Reproduzierbarkeit konnte erst erreicht werden, als sämtliche Arbeiten mit Kupfer(II)-salzen im Arbeitsraum vermieden wurden und ein konstanter Arbeitsgang, d.h. Art des Waschvorgangs des Reaktionssystems zwischen den einzelnen Versuchen und die Herstellungsweise des Reaktionsgemisches sorgfältig eingehalten wurden. In Tabelle I sind die aus dem Mittelwert von fünf Bestimmungen gewonnenen und bei verschiedenen Kupfer(II)-sulfatzugaben zum Reaktionsgemisch ermittelten Werte der Geschwindigkeitskonstanten angeführt.

Unter den angegebenen Bedingungen ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von der Kupfer(II)-ionenkonzentration linear und der kinetische Reaktionsverlauf wird durch die Gleichung

$$-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/dt = k_0[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{SO}_3^{2-}] + k'[\text{Cu}^{2+}][\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{SO}_3^{2-}] \quad (1)$$

erfaßt, wo  $k_0$  die Geschwindigkeitskonstante der nichtkatalysierten,  $k'$  die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion bezeichnet. Für die experimentell ermittelten  $k$ -Werte gilt demnach die Beziehung  $k = k_0 + k'[\text{Cu}^{2+}]$ . Der niedrigste, in den Versuchen ohne Kupfer(II)-ionenzugabe gewonnene Wert der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion betrug  $k = 0,046 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$ . Durch Zugabe von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  Äthylendiamintetraessigsäure wurde dieser Wert auf  $k = 0,029 \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$  verringert. Aus den  $k$ -Versuchswerten bei verschiedenen Kupfer(II)-ionenkonzentrationen wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der katalysierten und nichtkatalysierten Reaktion  $k' = 5,45 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_0 = 5,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$  gefunden. Da die Abhängigkeit der Werte der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Kupfer(II)-ionenkonzentration im Gesamtbereich der  $[\text{Cu}^{2+}]$ -Werte nicht bekannt ist, dienen die berechneten  $k_0$ - und  $k'$ -Werte lediglich zu Orientierungszwecken.

Bei weiteren Versuchen wurde die Geschwindigkeit der Sulfitoxydation mit Hexacyanoferrat(III) in Lösungen von Ionenregulatoren untersucht (Tab. I). Als Regulatoren der Kupfer(II)-ionenkonzentration dienen die Systeme  $(\text{Cu}\ddot{\text{A}}\text{DTE})^{2-} + (\ddot{\text{A}}\text{DTE})^{4-}$ ,  $(\text{Cu}\text{NTE})^- + (\text{NTE})^{3-}$  und  $(\text{Cu}(\ddot{\text{A}}\text{n})_2)^{2+} + \ddot{\text{A}}\text{n}$ . Das Verhältnis  $[\text{CuL}^{2-n}]/[\text{L}^n]$  ( $\text{L}^n = \ddot{\text{A}}\text{DTE}^{4-}$ ,  $\text{NTE}^{3-}$  oder  $\ddot{\text{A}}\text{n}$ ;  $\ddot{\text{A}}\text{DTE}^{4-} = \text{Anion der Äthylendiamintetraessigsäure}$ ,  $\text{NTE}^{3-} = \text{Anion der Nitrilotriessigsäure}$ ,  $\ddot{\text{A}}\text{n} = \text{Äthylendiamin}$ ) ändert sich in Grenzen von 2–0,1, d.h. im Bereich der maximalen Pufferwirkung des System. Der pH-Wert der Lösung wurde mittels eines Boratpuffers konstant gehalten, die Ionenstärke wurde mit Natriumnitrat auf den Wert  $I = 0,27$  eingestellt. Wie in Parallelversuchen festgestellt wurde, kann die Geschwindigkeit der Oxydation der Äthylendiamintetraessigsäure, der Nitrilotriessigsäure und des

TABELLE I

Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der katalysierten Reaktion

 $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l } K_3[Fe(CN)_6], 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l } Na_2SO_3, \text{ Boratpuffer pH 11; } [Cu^{2+}]_t = CuSO_4\text{-Zugabe; } [L]_t = \hat{A}DTE^{4-}, NTE^{3-} \text{ - oder } \hat{A}n\text{-Zugabe}$ 

Ionenregulator	$[Cu^{2+}]_t$ mol/l	$[L]_t$ mol/l	$pCu$	$k, \text{ mol}^{-1} \text{ l s}^{-1}$			$\Delta H^{0*}$ cal/grad mol	$\Delta S^{0*}$ cal/grad mol
				15°C	25°C	35°C		
	— <sup>a</sup>	—	—	—	0,046 <sup>d</sup>	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-8}$	—	8,00	—	0,055	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-8}$	—	7,30	—	0,080	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-7}$	—	7,00	—	0,104	—	—	—
	$5 \cdot 10^{-7}$	—	6,30	—	0,323	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	18,33	—	0,138	—	—	—
Cu- $\hat{A}DTE^b$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	18,63	0,073	0,136	0,270	11,28	-24,77
	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	19,23	—	0,128	—	—	—
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	19,58	—	0,099	0,236	12,71	-20,30
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	12,78	—	0,232	—	—	—
Cu-NTE <sup>b</sup>	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	13,08	0,100	0,189	0,368	11,64	-22,78
	$1 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	13,61	0,074	0,158	0,288	11,61	-23,40
	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	14,03	0,071	0,139	0,265	11,28	-24,61
	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	17,61	—	6,810	—	—	—
Cu- $\hat{A}n^b$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	18,83	1,440	2,680	4,71	10,10	-22,71
	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	19,52	1,040	1,940	3,37	10,06	-23,51
	$1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	20,17	0,833	1,600	2,68	9,93	-24,37

<sup>a</sup> Kupfergehalt in den Chemikalien; <sup>b</sup>  $K_{Cu\hat{A}DTE} = 5,01 \cdot 10^{18}$ ,  $K_{CuNTE} = 1,26 \cdot 10^{13}$ ,  $K_{Cu\hat{A}n} = 1,18 \cdot 10^{15}$  (Zit. <sup>12</sup>).

Äthylendiamins mit Hexacyanoferrat(III) im Vergleich mit der Geschwindigkeit der zu untersuchenden Reaktion unter den verwendeten Versuchsbedingungen vernachlässigt werden. Die Kupfer(II)-Ionenkonzentration wurde in Regulatorenlösungen aus der Beziehung<sup>12</sup>

$$[\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}]_t \left/ \left( 1 + \frac{K_{\text{CuL}} [\text{L}' ]_t}{\alpha} + \frac{K_{\text{CuL}} [\text{L}' ]_t^2}{\alpha^2} \right) \right. \quad (2)$$

berechnet, wo  $[\text{Cu}^{2+}]_t$  die analytische Kupfer(II)-Ionenkonzentration,  $[\text{L}' ]_t = [\text{L}]_t - n[\text{CuL}_n]$ ,  $[\text{L}]_t$  die analytische Ligandenkonzentration,  $K_{\text{CuL}}$ ,  $K_{\text{CuL}_2}$  die entsprechenden Stabilitätskonstanten bezeichnen. Die  $\alpha$ -Werte ( $\alpha_{\text{ADTE}} = 1,18$ ,  $\alpha_{\text{NTE}} = 1,05$ ,  $\alpha_{\text{An}} = 1,15$ ) wurden mittels eines bekannten Verfahrens<sup>12</sup> berechnet.

Zum Unterschied von den Versuchen in nichtgepufferten Lösungen mit verschiedenen Kupfer(II)-salzzusätzen sind die Versuche in Lösungen von Ionenregulatoren auch ohne besonders sorgfältige Einhaltung der Arbeitsbedingungen gut reproduzierbar. Es ist aber schwierig, für die gefundene Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches eine Erklärung zu finden.

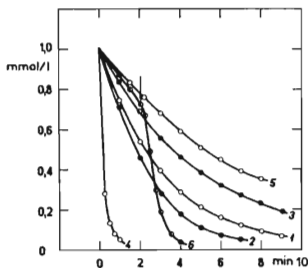


ABB. 3

Einfluß verschiedener Ionen auf den Reaktionsverlauf

$1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $3,64 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; Britton-Robinsonscher Puffer, pH 10,5; Stickstoffatmosphäre; 25°C. 1 Ohne Zugabe, 2  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $\text{FeSO}_4$ , 3  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $\text{MnSO}_4$ , 4  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $\text{CuCl}_2$ , 5  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{NaÄDTE}$ , 6  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , Kupferdraht, 20 s in das Reaktionsgemisch versenkt.

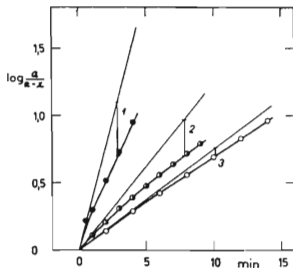


ABB. 4

Abweichung von der pseudoersten Ordnung im System  $[\text{CuNTE}]^- - (\text{NTE})^{3-}$  bei verschiedenen Verhältnissen  $[\text{Cu}(\text{NTE})^-] : [(\text{NTE})^{3-}]$

$1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $[\text{Cu}^{2+}]_t = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l; Boratpuffer, pH 11;  $I = 0,27$ ; Stickstoffatmosphäre; 25°C; 1—3  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $2 \cdot 10^{-3}$ ,  $3 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{NTE}^{3-}$ .



In allen Systemen der Ionenregulatoren wurde eine unter Voraussetzung der Gültigkeit der Beziehung (2) berechnete, ungefähr lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Kupfer(II)-Ionenkonzentration gefunden. In sämtlichen Systemen sind jedoch die gefundenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten wesentlich höher als die Werte, welche den in nichtgepufferten Lösungen mit verschiedenen Kupfer(II)-salzzugaben ermittelten Werten entsprechen und aus den experimentell gefundenen Abhängigkeiten  $k$  von  $[\text{Cu}^{2+}]$  lauten die berechneten  $k_0$ - und  $k'$ -Werte für jedes Regulatorensystem anders. Diese Tatsachen führen zum Schluß, daß die Geschwindigkeit der in Frage kommenden Reaktion von der Kupfer(II)-Ionenkonzentration unabhängig, von der Konzentration der Assoziante der Kupfer(II)-Ionen mit den reagierenden Teilchen  $(\text{CuFe}(\text{CN})_6)^-$ ,  $(\text{CuSO}_3)$  oder  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Cu-SO}_3)^{3-}$  jedoch abhängig ist. Die Konzentration dieser Assoziante kann zufolge Mangels an Angaben hinsichtlich ihrer Stabilität nicht berechnet werden, sie ist jedoch offensichtlich höher als die Konzentration der freien Kupfer(II)-Ionen und ist nicht nur von der analytischen Konzentration der Kupfer(II)-Ionen und des komplexbildenden Reagens sondern auch von den entsprechenden Werten der Stabilitätskonstanten abhängig. Der Vergleich der in verschiedenen Systemen der Ionenregulatoren gewonnenen Ergebnisse wird des weiteren durch die unterschiedliche Struktur der Kupfer(II)-Komplexe in verschiedenen Regulatorensystemen erschwert. So enthält beispielsweise  $(\text{NTE})^{3-}$  zum Unterschied von  $(\text{ÄDTE})^{4-}$  nur drei Koordinationsstellen und das Komplexion  $(\text{CuNTE})^-$  kann sowohl  $\text{SO}_3^{2-}$ - als auch  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Ionen binden, wodurch der kinetische Reaktionsverlauf wesentlich beeinflußt wird. Die Bildung der Assoziante  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Cu-NTE})^{4-}$  kann bei höheren Komponentenkonzentrationen auch spektrophotometrisch nachgewiesen werden<sup>13</sup>.

Wie sich bei der Untersuchung des Verlaufs der katalytischen Reaktion in den verschiedenen Systemen der Ionenregulatoren zeigte, wird durch die Konzentration der Kupfer(II)-Ionen auch die Reaktionsordnung bis zu einem gewissen Grad beeinflußt. Bei niedrigen Kupfer(II)-Ionenkonzentrationen können Abweichungen von der zweiten Ordnung nicht festgestellt werden. Bei höheren Konzentrationen sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit schneller als der Reaktion zweiter Ordnung entspricht. Dieser Einfluß ist aus Abb. 4 ersichtlich, in der die experimentell ermittelten Abhängigkeiten des  $\log [a/(a-x)]$  von  $t$  im System  $(\text{CuNTE})^- + (\text{NTE})^{3-}$  bei drei verschiedenen Verhältnissen von  $[\text{CuNTE}^-]/[\text{NTE}^{3-}]$  mit der theoretischen, durch eine Gerade veranschaulichten Abhängigkeit verglichen werden, wobei der Richtungskoeffizient der Geraden durch den Wert der Geschwindigkeitskonstanten der in Betracht kommenden pseudomonomolekularen Reaktion in der Zeit  $t = 0$  gegeben ist; hier bezeichnet  $a$  die Kaliumhexacyanoferrat(III)-Anfangskonzentration und  $x$  die Abnahme der Konzentration des Hexacyanoferrat(III)-Ions in der Zeit  $t$ . Ähnliche Abweichungen von der zweiten Ordnung wurden auch in den übrigen Systemen bei höheren Kupfer(II)-Ionenkonzentrationen festgestellt. Die Ursache der Änderung des kinetischen Reaktionsverlaufs ist, wie festgestellt wurde, in der irreversiblen

Bildung von kolloidalem Kupfer(II)-hexacyanoferrat(II) zu suchen, die sich bei höheren Konzentrationen durch Entstehen einer Trübung und mit der damit zusammenhängenden Konzentrationsenkung der katalysierenden Ionen äußert.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in verschiedenen Systemen von Ionenregulatoren wurden die entsprechenden Aktivierungsparameter berechnet. Wie aus den in Tabelle I angeführten Werten hervorgeht, ist die Aktivierungsenthalpie der Reaktion in sämtlichen untersuchten Systemen die gleiche oder es zeigen sich bei ihren Werten nur geringe Unterschiede. Die für die Aktivierungsenthalpie der katalysierten Reaktion gefundenen Werte sind in Systemen ohne Zugabe von katalysierenden Kupfer(II)-ionen den von anderen Autoren<sup>3,7</sup> ermittelten Werten (13,4 kcal/mol,  $11,7 \pm 1,0$  kcal/mol,  $12,6 \pm 1,0$  kcal/mol) sehr nahe. Es verläuft die Reaktion demnach bei sämtlichen verglichenen Bedingungen wahrscheinlich mit dem gleichen Mechanismus.

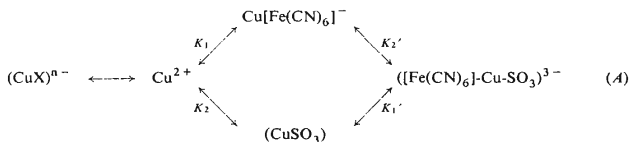
Im Bestreben, die Zwischenprodukte der untersuchten Reaktion zu identifizieren, wurde von uns, ähnlich wie früher von Murray<sup>8</sup>, der Reaktionsverlauf in einer Reihe von Versuchen und unter verschiedenen Bedingungen nicht nur bei der Wellenlänge 418 nm, bei der die Absorptionskurve der Hexacyanoferrat(III)-Lösung das Maximum aufweist, sondern auch bei mehreren anderen Wellenlängen, unter ihnen auch bei der Wellenlänge 330nm, untersucht. Mit Rücksicht auf den bei dieser Wellenlänge beobachteten geringfügigen Wert des Hexacyanoferrats(III)-Molextinktionskoeffizienten mußte von uns eine ungefähr fünfmal höhere Konzentration der reagierenden Komponenten herangezogen werden. Auf Grund unserer Feststellung verläuft die Reaktion unter den Bedingungen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} = 5 \cdot 10^{-3}$  mol/l,  $[\text{SO}_3^{2-}] = 0,50$  mol/l,  $I = 3,03$ ,  $t = 15^\circ\text{C}$  und Stickstoffblende, in ungefähr 15 Sekunden. Im Gegensatz von Murray fanden wir jedoch bei der Wellenlänge 330 nm und 418 nm keinen Unterschied im Reaktionsverlauf.

### *Reaktionsmechanismus*

Mit Rücksicht auf den Einfluß der Kupfer(II)-ionenspuren auf die in Frage kommende Reaktion ist es praktisch unmöglich, die katalytische Reaktion zu eliminieren und Versuchsdaten des nichtkatalysierten Vorgangs zu gewinnen. Es muß daher die Diskussion hinsichtlich des Reaktionsmechanismus auf die katalysierte Reaktion beschränkt werden.

Qualitative Erläuterung der katalysierten Reaktion wurde mit der Hilfe einer allgemeinen, bei der Untersuchung von enzymatischen Reaktionen<sup>14</sup> mit Erfolg herangezogenen Vorstellung des reaktiven Katalysator-Substrat-Assoziates möglich gemacht. Die untersuchte Reaktion zeigt eine gemeinsame Eigenschaft mit den enzymatischen Reaktionen darin, daß das Reaktionssystem mit dem üblichen exakten Verfahren nicht beschrieben werden kann. Die katalysierenden Kupfer(II)-ionen sind in der Lösung nicht in Form von hydratisierten Ionen, sondern als Komplexe oder als

Ionenassoziate  $(\text{CuOH})^+$ ,  $(\text{CuSO}_3)$ ,  $(\text{CuOH}\text{SO}_3)^-$ ,  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ ,  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]-\text{Cu}-\text{SO}_3)^{3-}$  zugegen, von denen keine quantitativen Angaben zur Verfügung stehen. In den gepufferten Lösungen von Ionenregulatoren mit Neutralsalzzugabe ist die Anzahl der möglichen Arten von Assoziaten wesentlich höher. Eine befriedigende Erläuterung der gewonnenen Ergebnisse wird durch die Vorstellung geboten, derzufolge sich die katalysierenden Kupfer(II)-Ionen und die reagierenden  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen im mobilen Gleichgewicht mit dem reaktiven Komplex  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]-\text{Cu}-\text{SO}_3)^{3-}$  befinden, dessen Reaktionen zu den Endprodukten führen: Die Kupfer(II)-Ionen befinden sich gleichzeitig im Gleichgewicht mit den  $(\text{CuX})^n$ -Komplexen, die mittels Kupfer(II)-Ionen und mittels eine Inhibitionswirkung aufweisenden Ionen ( $(\text{ÄDTE})^{4-}$ ,  $(\text{NTE})^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{F}^-$ ) gebildet werden:



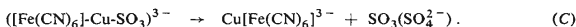
Der Komplex  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]-\text{Cu}-\text{SO}_3)^{3-}$  kann weiter auf mehrere Arten reagieren:

a) Durch intramolekulare Einelektronenübertragung:



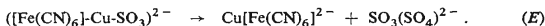
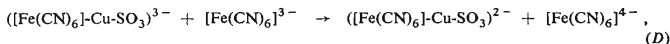
Das entstandene Radikal kann einerseits zu Dithionat dimerisieren, andererseits weiter zu Sulfat oxydiert werden. Durch Reduktion des entstehenden  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  wird Hexacyanoferrat(III) zu  $\text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_6)^-$  reoxydiert.

b) Durch intramolekulare Zweielektronenübertragung:



Das entstandene  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  wird in den zwei folgenden Vorgängen zu  $\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$  reoxydiert.

c) Durch intramolekulare Zweielektronenübertragung nach vorhergehender Einelektronenoxydation des Komplexes  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]-\text{Cu}-\text{SO}_3)^{3-}$  mittels Hexacyanoferrats(III):



Auf Grund der gewonnenen Versuchsergebnisse kann keiner dieser Mechanismen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei allen in Frage kommenden Mechanismen wird schnelle Elektronenübertragung zwischen Hexacyanoferrat(III) und Hexacyanoferrat(II), bzw. zwischen Hexacyanoferrat(III) und dem Assoziat  $[\text{Cu-Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$  vorausgesetzt. Die Geschwindigkeitskonstante der Hexacyanoferrat(III)-Hexacyanoferrat(II)-Elektronenübertragung<sup>15</sup> beträgt  $k = 9,2 \pm 1,3 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und auch die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches von  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + ([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Cu-SO}_3)^{3-}$  dürfte wahrscheinlich groß sein. Insofern die Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  hoch sind, sind die Mechanismen a) und b) mit dem gefundenen kinetischen Verlauf unvereinbar. Falls die Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K_1$  und  $K_2$  niedrig wären, entspräche der Mechanismus c) nicht dem kinetischen Verlauf. Bei entsprechenden Werten der Gleichgewichtskonstanten kann jedoch jeder der in Frage kommenden Mechanismen zu einer kinetischen Gleichung zweiter Ordnung führen. Am wenigsten wahrscheinlich scheint die Reaktion auf Grund des Radikalmechanismus a) zu sein. Die Reaktionsstöchiometrie, die im weiten Bereich der Bedingungen untersucht wurde, deutet auf das Entstehen eines einzigen Reaktionsproduktes, des Sulfats, hin. Das Entstehen von Dithionat, welches in der Regel als Beweis des intermediären Entstehens des  $\text{SO}_3^-$ -Radikals angesehen wird, konnte nicht nachgewiesen werden. Weitere Informationen hinsichtlich des untersuchten Systems könnte eine bis ins Einzelne durchgeführte Untersuchung der Inhibitionseinflüsse verschiedener Ionen bringen. Die quantitative Untersuchung dieser Einflüsse ist jedoch deshalb beschwerlich, weil neben den Assoziaten vom Typ  $(\text{CuX})^{n-}$  auch Assoziat vom Typ  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{-Cu-X})^{m-}$  und  $(\text{SO}_3\text{-Cu-X})^{p-}$  in Erwägung gezogen werden müssen. Schließlich kann auch die Gegenwart von Assoziaten des Typs  $([\text{Fe}(\text{CN})_6]_j\text{-Cu}_k\text{-(SO}_3)_l]^{q-}$  nicht ausgeschlossen werden.

## LITERATUR

1. Halpern J.: *Quart. Rev.* 15, 207 (1961).
2. Higginson W. C. E., Marshall J. W.: *J. Chem. Soc.* 1957, 447.
3. Vepřek-Šiška J., Wagnerová D. M.: diese Zeitschrift 30, 1390 (1965).
4. Vepřek-Šiška J., Wagnerová D. M., Eckschlagler K.: diese Zeitschrift 31, 1248 (1966).
5. Brown A., Higginson W. C. E.: *Chem. Commun.* 1967, 725.
6. Wiberg K. B., Maltz H., Okano M.: *Inorg. Chem.* 7, 830 (1968).
7. Swinehart J. H.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 2313 (1967).
8. Murray R. S.: *Chem. Commun.* 1968, 824.
9. Vepřek-Šiška J., Hasnedl A.: *Chem. Commun.* 1968, 1167.
10. Eckschlagler K.: diese Zeitschrift 34, 1321 (1969).
11. Sutín N.: *Ann. Rev. Nucl. Sci.* 12, 285 (1962).
12. Chaberek S., Martell A. E.: *Organic Sequestering Agents*, S. 174. Wiley, New York 1959.
13. Šolcová A., Vepřek-Šiška J.: Nichtpublizierte Ergebnisse.
14. Laidler K. J.: *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*. Clarendon Press, Oxford 1958.
15. Shporer M., Ron G., Loewenstein A., Navon G.: *Inorg. Chem.* 4, 361 (1965).

Übersetzt von K. Grundfest.