

KINETIK DER REAKTION DES HYDROXYLAMINS MIT TETRACYANONICCOLAT(II)

J. VEPŘEK-ŠIŠKA und S. LUŇÁK

Institut für anorganische Chemie,

Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6

Eingegangen am 22. Dezember 1970

In Gegenwart von Sauerstoff reagiert Hydroxylamin mit Tetracyanonniccolat(II) unter Entstehen des Komplexions $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2-}$. Die Reaktion wird von wenigdissoziierte Cyanide bildenden Metallionen positiv katalysiert; Cyanidionen weisen Inhibitionswirkung auf. Es wurde eine Beziehung, welche die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der reagierenden Komponenten ausdrückt, vorgeschlagen. Als wahrscheinliches Reaktionszwischenprodukt zeigt sich ein instabiler Hydroxylaminkomplex, der durch Substitution des Cyanids im Tetracyanonniccolat(II) entsteht.

Im alkalischen Medium reagiert Hydroxylamin mit Tetracyanonniccolat(II) unter Entstehen des intensiv gefärbten Tricyanonitrosniccolats(II)^{1,2}. Die ersten Angaben hinsichtlich der Reaktion des Tetracyanonniccolats(II) mit Hydroxylamin werden von Job und Mitarbeitern^{3,4} angeführt. Von den Autoren wurde das Entstehen einer Violettfärbung festgestellt, die sie dem Komplex $\text{K}_2[(\text{CN})_3(\text{OH})\text{Ni}-\text{NH}_2\text{OH}-\text{Ni}(\text{OH})(\text{CN})_3]$ zuschreiben. Seine Reaktion wurde von Malatesta und Pizzoti⁵, die im wesentlichen die Jobsche Vorstellung übernahmen, untersucht. Von Hieber und Mitarbeitern^{1,2} wurde nachgewiesen, daß das Absorptionsspektrum des Produkts mit dem des Tricyanonitrosniccolat(II), das durch Reaktion des $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_3]_2$ mit Stickstoffmonoxid in flüssigem Ammoniak hergestellt wurde, identisch ist. Auf Grund der Feststellung⁶, daß in alkalischen, Tetracyanonniccolat(II) nicht enthaltenden Hydroxylaminlösungen, Hypo-nitrit entsteht, gelangte Nast zum Schluß, daß es sich beim Zwischenprodukt der Hydroxylaminzer-setzung im alkalischen Medium um das nichtstabile Nitroxyl (HNO) handelt⁷, das in Gegen-wart von Tetracyanonniccolat(II) zu Tricyanonitrosniccolat(II) reagiert. Auf Grund dieser Erge-bnisse wurde die Reaktion mit Tetracyanonniccolat(II) und die Bildung des Tricyanonitrosnicco-lats(II) vorgeschlagen² und mit verschiedenen Ergebnissen zum Nachweis von Nitroxyl, das als vorausgesetztes Zwischenprodukt mehrerer Reaktionen anzusehen ist^{2,7-10}, herangezogen.

Zweck dieser Arbeit war die Gewinnung eingehenderer Angaben über den Mecha-nismus der Reaktion des Hydroxylamins mit Tetracyanonniccolat(II) und über das vorausgesetzte Zwischenprodukt dieser Reaktion.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien. Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Kalium-tetracyanonniccolat(II), $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, wurde aus Nickel(II)-sulfat und Kaliumcyanid¹¹ hergestellt, worauf das Präparat zweimal aus destilliertem Wasser umkristallisiert wurde.

Apparate und Arbeitsgang. Der Reaktionsverlauf wurde mit Hilfe des Apparates "Spekol" (Zeiss, Jena) photometrisch verfolgt. Die Reaktion verlief in einem, mit einer Photometerbürette verbundenen thermostatisierten Gefäß. Das Mischen der Reaktionslösung und die Lösungszirkulation zwischen Reaktionsgefäß und Photometerküvette wurden von einer im Gefäß untergebrachten Schnecke besorgt^{1,2}. Der Strom des Selenphotoelements bei 498 nm, das ist bei der Wellenlänge, bei der das in der Reaktion entstehende Tricyanonitrosniccolat(II) maximale Lichtabsorption aufweist, wurde mittels des Elektronenschreibers EZ4 (Laboratorní přístroje, Prag) registriert. Das Reaktionsgemisch im thermostatisierten Gefäß wurde je nach Bedarf mit Stickstoff oder Sauerstoff durchperlt. Beide Gase wurden in der Weise auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, daß sie eine thermostatisierte Lösung von gleicher Zusammensetzung wie das Reaktionsgemisch, aber ohne Hydroxylamin, durchperlten. Der Stickstoff wurde in Chrom(II)-salz und Zinkamalgam enthaltenden Waschflaschen von Sauerstoffspuren befreit. Der Sauerstoffdurchfluß wurde mit Hilfe eines laufend verwendeten Strömungsmessers kontrolliert. Wie übereinstimmend mit den Literaturangaben² festgestellt wurde, beträgt λ_{\max} des Tricyanonitrosniccolats(II) 498 nm. Der Molextinktionskoeffizient des Tricyanonitrosniccolats(II) bei der angeführten Wellenlänge wurde auf zweierlei Arten ermittelt, und zwar einerseits durch Reaktion des hundertfachen Hydroxylaminhydrochloridüberschusses mit Tetracyanonicolat(II) von bekannter Konzentration, andererseits durch Reaktion eines zwanzigfachen Tetracyanonicolat(II)-überschusses mit Hydroxylaminhydrochlorid von bekannter Konzentration. In beiden Fällen wurde die Lösung der reagierenden Komponenten in 3M-KOH in Sauerstoffatmosphäre solange auf 50°C erhitzt, bis deren Extinktion bei 498 nm nicht mehr weiter anwuchs. Dann wurde durch Verdünnen mit 3M-KOH, das die in der Ausgangslösung im Überschuß vorhandene Komponente enthielt, eine Reihe von Lösungen für die Eichung hergestellt. Wurde nicht KOH zur Verdünnung herangezogen, zeigte sich beim Verdünnen ein größeres Extinktionsabsinken, als dem Absinken der Tricyanonitrosniccolat(II)-konzentration entspräche; dies wird allem Anschein nach durch seine Hydrolyse und Zersetzung verursacht. Bei der Reaktion des Tetracyanonicolats(II) mit Hydroxylamin im Überschuß wurde der Wert des Molextinktionskoeffizienten $427 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$ gewonnen. Unter der Voraussetzung, daß Tetracyanonicolat(II) mit Hydroxylamin in Sauerstoffatmosphäre im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 reagiert, wurde der fast gleiche Wert des Molextinktionskoeffizienten ($415 \text{ mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$) auch bei der Reaktion des Hydroxylamins mit Tetracyanonicolat(II) im Überschuß festgestellt. Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurde im Bereich der Tricyanonitrosniccolat(II)-konzentration $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ nachgewiesen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Einfluß der Bedingungen auf den Reaktionsverlauf

Wie von uns auf der Suche nach der Ursache der schlechten Reproduzierbarkeit der zur Orientierung dienenden Versuche festgestellt wurde, wird der Reaktionsverlauf einerseits vom Luftsauerstoff, andererseits von einigen Ionen wesentlich beeinflusst. Aus dem von der Zeit abhängigen Umsatz der Tetracyanonicolat(II)-konversion zu Tricyanonitrosniccolat(II) in einer von Stickstoff und Luftsauerstoff durchperlten Lösung geht klar hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem Sauerstoffpartialdruck zunimmt und daß im Sauerstoff eine der Reaktionskomponenten zu erblicken ist.

Da von uns Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Herkunft der verwendeten Chemikalien festgestellt wurde, wurde der Einfluß der Zugaben verschiedener, als Verunreinigungen angenommener Ionen auf die Anfangsgeschwindigkeit und den gesamten Verlauf der Reaktion in Sauerstoffatmosphäre untersucht. Aus dem Verlauf der Konzentrationsänderung des Tricyano-

nitrosoniccolats(II) in einer Lösung mit der Zusammensetzung $3,5 \cdot 10^{-2} \text{M} \cdot \text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $0,14 \text{M} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ und $0,3 \text{M} \cdot \text{KOH}$ bei der Temperatur von 50°C mit verschiedenen Ionenzugaben in Abhängigkeit von der Zeit, erhöhte sich offensichtlich durch diese Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit, insbesondere im Anfangsstadium der Reaktion, wesentlich.

Die katalytische Einwirkung sinkt in der Reihenfolge $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ag}^+$. Die Salze des Zn^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} und Tl^+ haben auf die Reaktionsgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluß. Cyanidionen vermindern die Reaktionsgeschwindigkeit markant. Der Inhibitionseinfluß anderer komplexbildender Ionen konnte nicht nachgewiesen werden.

Wie bei den weiteren Versuchen von uns festgestellt wurde, wird von den katalysierenden Ionen sowohl das Entstehen des Tricyanonitrosoniccolats(II) als auch seine weitere Oxydation durch Molekularsauerstoff beeinflusst. In Abb. 1 wird die Bildungsgeschwindigkeit des Tricyanonitrosoniccolats(II) in der von Sauerstoff durchperlten Lösung mit der Zusammensetzung $[\text{OH}^-] = 0,4 \text{M}$, $[\text{NH}_2\text{OH}] = 0,7 \text{M}$, $[\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ veranschaulicht. In der Zeit $t = 100 \text{ min}$ wurde Kupfer(II)-sulfat ($21 \cdot 10^{-4} \text{M}$) der Lösung zugesetzt. Das Absinken der Konzentration des Tricyanonitrosoniccolats(II) nach Erreichen des Maximums (Abb. 1) wird wahrscheinlich durch dessen Oxydation verursacht, wobei die Oxydationsprodukte nicht identifiziert wurden. In diesem Zusammenhang muß betont werden, daß das Entstehen des Tricyanonitrosoniccolats(II) durch Reaktion des Tetracyanonniccolats(II) mit Hydroxylamin in einer mit Sauerstoff durchperlten Lösung von keiner Ammoniakbildung begleitet wird. Alle unsere Versuche, Ammoniak im Reaktionsgemisch im Anfangsstadium der Reaktion nachzuweisen, waren negativ. Wie auch die bei der Konstruktion der Eichkurve für die photometrische Tricyanonitrosoniccolat(II)-bestimmung gewonnenen Ergebnisse zeigten, reagiert Hydroxylamin mit Tetracyanonniccolat(II) in Sauerstoffatmosphäre im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1.

Kinetischer Reaktionsverlauf in Sauerstoffatmosphäre

Da die untersuchte Reaktion komplexen Charakter aufweist und ihr Verlauf durch keine einfache kinetische Gleichung erfaßt werden kann, wurde von uns der Einfluß der Konzentration der reagierenden Komponenten, der Einfluß der Hydroxidionenkonzentration und der der katalysierenden Ionen bei der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion ermittelt. Bei sämtlichen Versuchen betrug die Durchlaufgeschwindigkeit des Sauerstoffs 500 ml/min ; es wurde festgestellt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei einem 400 ml/min übersteigenden Sauerstoffstrom von der Durchlaufgeschwindigkeit unabhängig ist. Die Temperatur des Reaktionsgemisches betrug 50°C . Die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit von der Konzentration des Tetracyanonniccolats(II) und der des Hydroxylamins wurde von uns bei $[\text{OH}^-] = 2,3 \text{M}$ festgestellt. Die Tetracyanonniccolat(II)-konzentration änderte sich im Bereich von $1,92 \cdot 10^{-3} - 1,92 \cdot 10^{-2} \text{M}$, die Hydroxylaminkonzentration in Grenzen von $1,92 \cdot 10^{-3} - 3,84 \cdot 10^{-2} \text{M}$. Wie aus den gewonnenen Ergebnissen mittels der van't Hoff'schen Methode¹³ festgestellt wurde, handelt es sich bei der untersuchten Reaktion in der Zeit $t = 0$ um eine Reaktion 1. Grades mit Bezug auf Tetracyanonniccolat(II) sowie um eine Reaktion 1. Grades mit Bezug auf Hydroxylamin.

Die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit von der Hydroxidionenkonzentration wurde bei konstanter Konzentration des Tetracyanonniccolats(II), $[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 7,69 \cdot 10^{-3} \text{M}$, und des Hydroxylamins $[\text{NH}_2\text{OH}] = 7,69 \cdot 10^{-3} \text{M}$ untersucht. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, ist die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion proportional der dritten Potenz der Hydroxidionenkonzentration. Wie bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit von der Hydroxidionenkonzentration beobachtet wurde, erhöht sich mit wachsender Hydroxidionenkonzentration auch der Umwandlungsgrad, der erreicht wird, ehe die Tricyanonitrosoniccolatoxydation überwiegt. Aus dem festgestellten Einfluß der Tetracyanon-

colat(II)-, sowie der Hydroxylamin- und Hydroxidionenkonzentration auf den Reaktionsverlauf geht hervor, daß für die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion bei konstanter Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit

$$([\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]/\text{d}t)_0 = k' \cdot [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] \cdot [\text{NH}_2\text{OH}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad (I)$$

gilt. Für die Proportionalitätskonstante k' wurde aus diesen Versuchen der Wert $k' = (8,1 \pm \pm 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-4} \text{ l}^4 \text{ s}^{-1}$ gewonnen.

Bei den weiteren Versuchen wurde der katalytische Einfluß der Metallkationen und der Inhibitionseinfluß der Cyanidionen auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion untersucht. Zwecks Vermeidung der Komponentenzahlerhöhung des Reaktionssystems wurde die mit Nickel(II)-ionen katalysierte Reaktion, also die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit vom Verhältnis der analytischen Cyanid- und Nickel(II)-ionenkonzentration, überprüft. Die Änderung des Verhältnisses $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ wurde durch Zugabe von Ni^{2+} (für $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} < 4$), bzw. durch Zusatz von CN^- (für $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} > 4$) zur konstanten Tetracyanonickolat(II)-konzentration durchgeführt. Die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit vom Wert des Verhältnisses $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ wurde bei der Konzentration $[\text{OH}^-] = 0,9\text{M}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $[\text{NH}_2\text{OH}] = 1 \cdot 10^{-2}\text{M}$, sowie bei der Konzentration $[\text{OH}^-] = 3,75\text{M}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] = 1,67 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $[\text{NH}_2\text{OH}] = 8,33 \cdot 10^{-3}\text{M}$ festgestellt. In beiden Fällen wurde eine, an die Titrationskurve (Abb. 3) erinnernde Abhängigkeit gefunden. Besonders auffallend war dieser Verlauf bei der Konzentration $[\text{OH}^-] = 0,9\text{M}$. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, übt bei den Werten

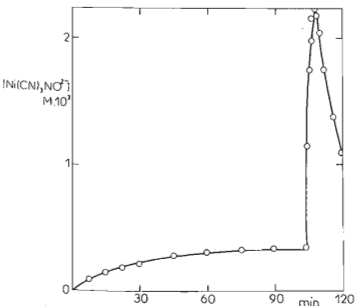


Abb. 1

Einfluß von Kupfer(II)-ionen auf das Entstehen und die Oxydation des Tricyanonitrosocolat(II)

$2,2 \cdot 10^{-3}\text{M-K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $0,7\text{M-NH}_2\text{OH}$, $0,4\text{M-KOH}$, 50°C ; mit Sauerstoff durchperlt; in der Zeit $t = 100 \text{ min}$; Zugabe $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+}$.

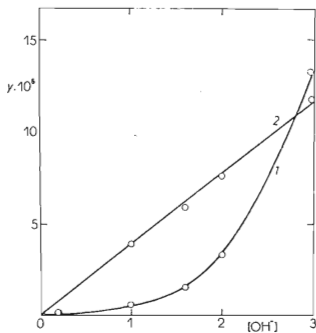


Abb. 2

Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Tricyanonitrosocolat(II)-bildung v_0 $\text{mol l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ von $[\text{OH}^-]$

$7,69 \cdot 10^{-3}\text{M-K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $7,69 \cdot 10^{-3}\text{M-NH}_2\text{OH}$, 50°C ; mit Luftsauerstoff durchperlt. $1 y = v_0$, $2 y = 5 \cdot 10^{-4} v_0^{1/3}$.

$c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 4$ auch eine sehr kleine Änderung dieses Verhältnisses einen merklichen Einfluß auf die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit aus. Mit sinkendem Wert $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ steigt die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit dauernd an, die Lösung trübt sich jedoch durch kolloidales Cyanid und Nickel(II)-hydroxid, weshalb die photometrische Beobachtung des Reaktionsverlaufs problematisch ist. Die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit vom Wert $c_{\text{CN}^-} : c_{\text{Ni}^{2+}}$ ist von der Lösungsalkalität abhängig (Abb. 3, Kurve 1 und 3). Mit sinkender Alkalität vermindert sich die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit im Cyanid- und Nickel(II)-ionen im Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 4$ enthaltenden System, es wächst jedoch die Steilheit der Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit vom Wert $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$. Durch die gefundene Abhängigkeit vom Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ und von der Lösungsalkalität werden der Einfluß der Herstellungsweise des Tetracyanonickollats(II) von seiner Reaktivität und einigen unterschiedlichen, in der Literatur angeführten Angaben^{9,10} bezüglich des Verlaufs der Reaktion des Tetracyanonickollats(II) mit Hydroxylamin erklärt.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Wert $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ deutet auf die unterschiedliche Reaktivität der Cyanonickolat(II)-komplexe hin, die im verschiedenen gegenseitigen Verhältnis in Lösungen mit verschiedenem Verhältnis von $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ zugegen sind. Zu Vergleichszwecken ist in Abb. 3, Kurve 2 die berechnete Abhängigkeit $[\text{Ni}(\text{CN})_3^-]$ vom Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$ veranschaulicht. Die $[\text{Ni}(\text{CN})_3^-]$ -Konzentrationen wurden unter Verwendung der Stabilitätskonstantenwerte

$$K_4 = [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]/[\text{Ni}(\text{CN})_3^-] \cdot [\text{CN}^-] = 5 \cdot 10^{13}, \quad (2)$$

$$K_5 = [\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}]/[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] \cdot [\text{CN}^-] = 0,25 \quad (3)$$

und der Beziehungen

$$c_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}(\text{CN})_3^-] + [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] + [\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}], \quad (4)$$

$$c_{\text{CN}^-} = 3 [\text{Ni}(\text{CN})_3^-] + 4 [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}] + 5 [\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}] + [\text{CN}^-] \quad (5)$$

berechnet¹⁴. Die $[\text{Ni}(\text{CN})_3^-]$ -Werte wurden aus den Ausdrücken

$$[\text{Ni}(\text{CN})_3^-] = c_{\text{Ni}^{2+}} / (1 + K_4[\text{CN}^-] + K_5 \cdot K_4[\text{CN}^-]^2), \quad (6)$$

$$c_{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-] + (3 + 4K_4[\text{CN}^-] + 5K_5 \cdot K_4[\text{CN}^-]^2 \cdot c_{\text{Ni}^{2+}}) / (1 + K_4[\text{CN}^-] + K_5K_4[\text{CN}^-]^2) \quad (7)$$

gewonnen. Bei den weiteren Versuchen wurde der Zeitverlauf der Reaktion des Tetracyanonickollats(II) mit Hydroxylamin in Cyanid- und Nickel(II)-ionen im stöchiometrischen Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 3$ enthaltenden Lösungen untersucht. Die Konzentration der einzelnen Komponenten betrug $c_{\text{Ni}^{2+}} = 4,17 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1,67 \cdot 10^{-3}$ und $8,34 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{NH}_2\text{OH}] = 0,5 \text{ M}$ und $[\text{OH}^-] = 1,25 \text{ M}$. Wie festgestellt wurde, sind die unter diesen Bedingungen gewonnenen Abhängigkeiten $\log c_{\text{Ni}^{2+}}/(c_{\text{Ni}^{2+}} - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}])$ von t mindestens bis zur 30%igen Konversion linear.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit beim Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 3$ proportional der scheinbaren Konzentration des hypothetischen Teilchens $[\text{Ni}(\text{CN})_3^-]$, dessen Existenz in Tetracyanonickolat(II)-lösungen vorausgesetzt wird¹⁴, kann der Zeitverlauf der Reaktion des Tetracyanonickollats(II) mit Hydroxylamin beim Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 4$ bei überschüssigem Hydroxylamin, bei konstanter Hydroxidionen- und Sauerstoffkonzentration durch die Beziehung

$$\frac{d[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]}{dt} = k'' \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]} = k'' \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]}{[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]}, \quad (8)$$

ausgedrückt werden, wo $k'' = k \cdot (1/K_4) \cdot [\text{NH}_2\text{OH}] \cdot [\text{OH}]^3 \cdot ([\text{O}_2])$; k ($\text{mol}^{-5} \text{l s}^{-1}$) bezeichnet die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante. Durch Integration der Gleichung (8) und Umformung erhält man den Ausdruck

$$k''t = [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 \cdot \ln \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0}{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]} - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]. \quad (9)$$

Wie aus Abb. 4, in der der Wert des Ausdrucks

$$2,303 \cdot [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 \cdot \log \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0}{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]} - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}] \quad (10)$$

gegen t bei verschiedenem Hydroxylaminüberschuß aufgetragen wurde, ersichtlich ist, wird der Reaktionszeitverlauf bei niedrigen Umsätzen gut erfasst (beim Wert $B \cdot 10^5 = 15$ beträgt der Umsatz 22%). Die bei höheren Konversionsgraden festgestellten Abweichungen vom linearen Verlauf werden durch die nachfolgende Tricyanonitrosocycolat(II)-oxydation verursacht.

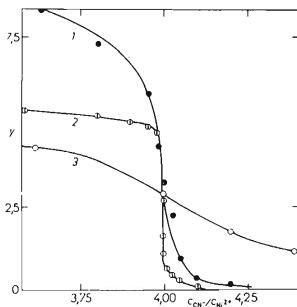


ABB. 3

Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit v_c vom Verhältnis $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}}$

1 $y = v_0 \cdot 10^6$, $1 \cdot 10^{-2} \text{M-K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $1 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH}$, $0,9 \text{M-KOH}$, 50°C ; 2 $y = \frac{1}{2}(\log [\text{Ni}(\text{CN})_3^-] + 13)$; $[\text{Ni}(\text{CN})_3^-]$ -Werte berechnet für $c_{\text{Ni}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{M}$, bei $c_{\text{CN}^-}/c_{\text{Ni}^{2+}} = 4$; 3 $y = v_0 \cdot 5 \cdot 10^4$; $1,67 \cdot 10^{-3} \text{M-K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$; $8,33 \cdot 10^{-3} \text{M-NH}_2\text{OH}$, $3,75 \text{M-KOH}$, 50°C .

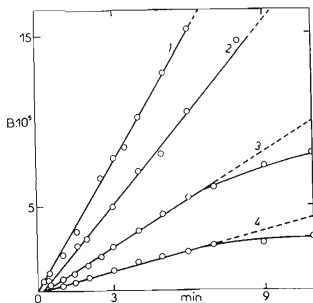


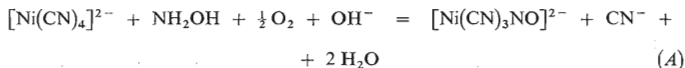
ABB. 4

Abhängigkeit des B von t

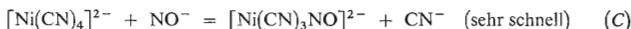
$B = 2,303[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 \log \{ [\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 : ([\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]_0 - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]) \} - [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{2-}]$; $3,48 \cdot 10^{-3} \text{M-K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $2,3 \text{M-KOH}$, 50°C . 1 $0,384 \text{M-NH}_2\text{OH}$, $2,3,84 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH}$, 3 $1,92 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH}$, 4 $1,54 \cdot 10^{-2} \text{M-NH}_2\text{OH}$.

Reaktionsmechanismus

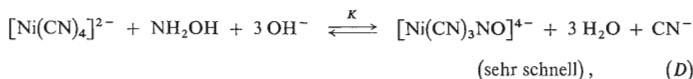
Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, verläuft die Reaktion des Hydroxylamins mit Tetracyanonickolat(II) in Gegenwart von Sauerstoff nach der Gleichung



und das entstehende Tricyanonitrosnickolat(II) wird durch Sauerstoff weiter oxidiert. Beide Reaktionen, das Entstehen des Tricyanonitrosnickolat(II) und seine Oxydation werden durch Metallionen, welche mit den Cyanidionen dissoziierte Verbindungen bilden, positiv katalysiert, wobei der Verlauf beider dieser Reaktionen von der Hydroxidionkonzentration abhängig ist. Das Entstehen des Tricyanonitrosnickolats(II) durch Reaktion des Hydroxylamins mit Tetracyanonickolat(II) in Sauerstoffatmosphäre kann auf zwei unterschiedlichen Verfahrenswegen (B), (C), bzw. (D, E) verlaufen:



beziehungsweise



Der Mechanismus (B), (C) setzt voraus, daß als Leitvorgang der Reaktion die Oxydation des Hydroxylamins und das Entstehen des reaktiven Teilchens NO^- , das mit Tetracyanonickolat(II) zu Tricyanonitrosnickolat(II) reagiert, angenommen wird. Mit diesem Mechanismus wird von Hughes und Nicklin¹⁰ die Feststellung erklärt, daß in Gegenwart von Tetracyanonickolat(II) Hydroxylamin durch Sauerstoff nicht zu Nitrit und Peroxonitrit – sonst im alkalischen Medium Produkte der Hydroxylaminooxydation – oxidiert werden. Auf Grund des durch das zweite Schema veranschaulichten Mechanismus ist als Leitvorgang der Reaktion die Oxydation des Zwischenproduktes $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{4-}$ zu verstehen, dessen Konzentration durch das mobile Gleichgewicht (D) bestimmt wird. Die aus dem Mechanismus (B), (C) hervorgehenden Folgerungen stehen in Widerspruch zu mehreren, in dieser Arbeit gewonnenen Versuchsergebnissen. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit dieses Mecha-

nismus ist eine Erklärung des festgestellten katalytischen Einflusses einiger Ionen mit Schwierigkeiten verbunden und die gefundene Abhängigkeit der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit von der Tetracyanonickolat(II)-Konzentration und der kinetische Reaktionsverlauf können nicht erläutert werden. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des zweiten Mechanismus ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration der einzelnen Komponenten durch die Beziehung

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}]^{2-}}{dt} &= k \cdot [\text{Ni}(\text{CN})_3\text{NO}^{4-}] \cdot ([\text{O}_2]) = \\ &= k \cdot K \cdot \frac{[\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}]}{[\text{CN}^-]} \cdot [\text{NH}_2\text{OH}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \cdot ([\text{O}_2]) \end{aligned} \quad (11)$$

abhängig, wo K die Gleichgewichtskonstante der ersten Reaktion bezeichnet. Durch diese Beziehung wird die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit von der Konzentration der einzelnen Komponenten gut erfaßt und gestattet, den gefundenen Einfluß der Hydroxidionen und den Einfluß einiger Metallionen auf den Reaktionsverlauf im Bereich des niedrigen Konversionsgrades, wo sich die Oxydation des entstehenden Tricyanonitrosoccolats(II) noch nicht geltend macht, zu erklären. Der Mechanismus (D), (E) setzt das intermediäre Entstehen des Komplexions $[\text{Ni}(\text{CN})_3 \cdot \text{NO}]^{4-}$ sowie das mobile Gleichgewicht zwischen dem Tetracyanonickolat(II) und dem dadurch deprotonierten Hydroxylaminkomplex voraus. Beide Voraussetzungen scheinen stichhaltig zu sein. Der planare Niedrigspin-Komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ist substitutionsmäßig labil und der Austausch $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{CN}^-$ geht bekanntlich sehr schnell vor sich¹⁵. Hydroxylamin bildet verhältnismäßig stabile Komplexe¹⁶⁻²⁰ und es wurde festgestellt, daß die Azidität des Hydroxylamins, besonders in Mischkomplexen, durch Koordination²¹ wächst. Das Entstehen des Tricyanonitrosoccolats(II) in alkalischen Lösungen von Tetracyanonickolat(II) und Hydroxylamin in Gegenwart von Sauerstoff kann mit der Vorstellung einer intermediären Nitroxylbildung nicht zufriedenstellend erklärt werden und das Entstehen des Tricyanonitrosoccolats(II) in alkalischen Tetracyanonickolat(II)-Lösungen kann nicht als Test für die Nitroxylgegenwart gewertet werden. Aus diesen Gründen kann die Feststellung, daß von Tetracyanonickolat(II) alkalische Hydroxylaminlösungen stabilisiert werden¹⁰, nicht mit der Vorstellung einer Bindung reaktiver NO^- -Teilchen erklärt werden. Die Inhibitionswirkung des Tetracyanonickolats(II) beruht offensichtlich darauf, daß es Kationen bindet, die die Hydroxylaminoxidation durch Luftsauerstoff katalysieren.

LITERATUR

1. Hieber W., Nast R., Proeschel E.: *Z. Anorg. Chem.* 256, 145 (1948).
2. Hieber W., Nast R., Proeschel E.: *Z. Anorg. Chem.* 256, 159 (1948).
3. Job A., Samuel A., Urbain G.: *Compt. Rend.* 177, 188 (1923).
4. Job A., Samuel A., Urbain G.: *Compt. Rend.* 182, 579 (1926).
5. Malatesta L., Pizzoti R.: *Gaz. Chim. Ital.* 72, 174 (1942).
6. Nast R., Föppl I.: *Z. Anorg. Chem.* 263, 310 (1950).
7. Angeli A.: *Sammlung Chemischer und Chemisch-technischer Vorträge* 13, 1 (1908).
8. Vepřek-Šiška J., Šmirous F., Pliška V.: *diese Zeitschrift* 24, 3548 (1959).
10. Hughes M. N., Nicklin H. G.: *Chem. Ind. (London)* 1967, 2176.
11. *Inorganic Synthesis II*, S. 227 (W. C. Fernelius, Red.). McGraw-Hill, New York 1946.
12. Vepřek-Šiška J., Hasnedl A., Mádlo K.: *diese Zeitschrift* 36, 3096 (1971).
13. Frost A. A., Pearson R. G.: *Kinetics and Mechanism*, S. 45, 2. Ausg. Wiley, New York 1962.
14. Kolski G. B., Margerum D. W.: *Inorg. Chem.* 7, 2239 (1968).
15. Stranks D. R., Wilkins R. G.: *Chem. Rev.* 57, 743 (1957).
16. Szilard I.: *Acta Chem. Scand.* 17, 2674 (1963).
17. Falgui M. T., Ponticelli G., Sotgin F.: *Ann. Chim. (Rome)* 56, 464 (1966).
18. Yoneda Hayami: *Bull. Chem. Soc. Japan* 30, 132 (1957).
19. Schwarzenbach G., Zabrist A.: *Helv. Chim. Acta* 35, 1291 (1952).
20. Bhat T. R., Radhama D., Shankar J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 2641 (1965).
21. Grinberg A. A., Šetčenko A. I., Strelin S. G.: *Ž. Neorgan. Chim.* 13, 814 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.