

REAKTION VON HYDROXYLAMIN MIT NITROPRUSSIDIONEN

S. LUŇÁK und J. VEPŘEK - ŠIŠKA

*Institut für anorganische Chemie,**Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 160 00 Prag 6*

Eingegangen am 17. Oktober 1973

Es wurde die Kinetik der Reaktion des Hydroxylamins mit Nitroprussidionen untersucht, wobei nachgewiesen wurde, daß das entstehende Pentacyanoaquoferat(II) weiter mit Hydroxylamin unter Entstehen eines Pentacyanohydroxylamineisen(II)-Komplexes reagiert.

Bei der Interpretierung der Untersuchungsergebnisse der katalysierten Hydroxylaminzersetzung¹ stießen wir hinsichtlich der Reaktionen des Hydroxylamins mit der an die Metallionen gebundenen Stickstoffmonoxidgruppe auf Unzulänglichkeiten in den Angaben. Neben der von uns beschriebenen Reaktion des Tricyanonitrosocollats mit Hydroxylamin² ist lediglich die Reaktion des Hydroxylamins mit Nitroprussid bekannt:



Aber auch hinsichtlich dieser bereits lange bekannten Reaktion stehen eingehendere Angaben nicht zur Verfügung. In der Literatur werden lediglich der qualitative Verlauf³ sowie die Bedingungen angeführt, unter denen die Reaktion zur Herstellung des Pentacyanoaquoferats(II) herangezogen werden kann⁴. Es wurde daher von uns der Versuch gemacht, Informationen hinsichtlich des kinetischen Verlaufs und des Mechanismus dieser Reaktion zu gewinnen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Substanzen, Methoden und Arbeitsgang

Sämtliche verwendeten Chemikalien waren analysenreine Präparate. Der Reaktionsverlauf wurde spektrophotometrisch mit Hilfe des Spektrophotometers SP 800 B (Unicam, Cambridge) untersucht. Die Reaktion verlief im thermostatisierten, mit einer rotierenden Schnecke versehenen Reaktionsgefäß², wobei die Schnecke das Mischen der Reaktionslösung und seine Zirkulierung zwischen dem Reaktionsgefäß und der Durchlaufküvette des Spektrophotometers besorgte. Die Reaktion wurde in einer von Sauerstoffspuren befreiten Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die Hydroxylaminreaktionslösungen wurden aus Hydroxylaminhydrochlorid durch Titration mit 0,1, bzw. 1M-KOH auf den erwünschten pH-Wert unter Kontrolle mittels des pH-Meters MV-85 (Camann-Grahnert, Dresden) hergestellt. Die Hydroxylaminanfangskonzentration $[\text{NH}_2\text{OH}]_0$ wurde aus der bekannten Gesamt-, d. i. aus der analytischen Hydroxylaminkonzentration und aus dem bekannten pH-Wert unter Verwendung des Wertes⁵ der basischen Hydroxylamin-dissoziationskonstanten $K_b^{\text{NH}_2\text{OH}} = 10^{-8}$ berechnet.

Die Reaktion wurde durch Zugabe eines kleinen Volumens einer Nitroprussidlösung zu auf



diese Weise gewonnenen Hydroxylaminlösungen gestartet. Insofern die Reaktion im Hydroxylaminüberschuß verlief (praktisch sämtliche kinetischen Messungen) wurde der konstante pH-Wert im Verlauf der Reaktion durch die Pufferkapazität des Systems $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}-\text{NH}_2\text{OH}$ aufrecht erhalten.

Die Hydroxylaminhydrochloridkonzentration in den Vorratslösungen wurde mittels Titration nach Rao⁶ kontrolliert.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie die spektrophotometrische Reaktionsuntersuchung zeigte, ist ihr Verlauf komplizierter als die Gleichung (A) zum Ausdruck bringt. Im Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches zeigt sich nämlich nach dem Mischen der Reaktionskomponenten ein ausgeprägtes Maximum mit λ_{max} 443 nm, das weder dem Pentacyanonitrosoferat(II) noch dem Pentacyanoaquoferat(II) entspricht (typischer Verlauf in Abb. 1 veranschaulicht). Befindet sich Hydroxylamin in genügendem, beispielsweise tausendfachem Überschuß, ist die Höhe des Absorptionsmaximums λ_{max} 443 nm nach Reaktionsablauf direkt proportional der Anfangskonzentration des Nitroprussids. Bei vergleichbaren Hydroxylamin- und Nitroprussidkonzentrationen sinkt das Maximum bei 443 nm nach einer gewissen Zeit, die der Hydroxylaminkonzentration proportional ist. Nach seinem Verschwinden bei Benützung eines mäßigen Hydroxylaminüberschusses zwecks Umsetzung sämtlichen Nitroprussids steht das Absorptionsspektrum der Reaktionslösung in Übereinstimmung mit dem Spektrum des Pentacyanoaquoferats(II). Durch Hydroxylaminzugabe zu dieser Lösung wird wiederum das charakteristische Absorptionsspektrum mit λ_{max} 443 nm gewonnen. Dieses Maximum entspricht also dem Produkt der Interaktion des Hydroxylamins mit Pentacyanoaquoferat(II), d. i. dem Pentacyanohydroxylaminferat(II).

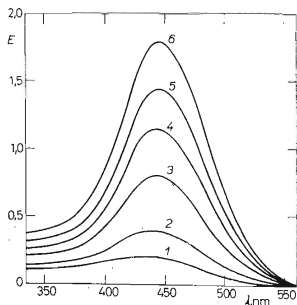
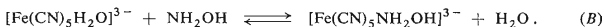


ABB. 1

Zeitänderung des Absorptionsspektrums des Reaktionsgemisches

$[\text{hx}]_0 = [\text{NH}_3\text{OH}^+]_0 + [\text{NH}_2\text{OH}]_0 = 0,05\text{M}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]_0 = 0,001\text{M}$; pH 6,9; 20°C.

Wie sich aus den angeführten Ergebnissen ergibt, reagiert das Hydroxylamin mit Nitroprussid unter Entstehen von Pentacyanoaquoferat(II) (Gleichung(A)), das durch Reaktion mit überschüssigem Hydroxylamin Pentacyanohydroxylaminferat(II) gibt:



Dieser Hydroxylaminkomplex ist nicht stabil und zersetzt sich unter Bildung von Pentacyanoaquoferat(II); weitere Zersetzungsprodukte wurden nicht identifiziert. Diese Zersetzung, die offensichtlich die Reaktion des Pentacyanohydroxylaminferats(II) mit Hydroxylamin erfaßt, kann durch Zugabe einer katalytischen Menge von die Zersetzung des Hydroxylamins als solchen (Ni(II), Cu(II), ...) katalysierenden Metalkationen beschleunigt werden.

Die Zeitabhängigkeit der Konzentration des Pentacyanohydroxylaminferats(II) der durch Reaktion des Hydroxylamins mit Nitroprussid entsteht, wurde durch Messung der Lösungsextinktion bei 443 nm, $\epsilon = 3,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ untersucht. ($[\text{NH}_2\text{OH}]_0 = 0,45$; $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}]^{3-} = 1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$). Der Molextinktionskoeffizient des Nitroprussids als solchen bei 443 nm beträgt nur $13,8 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$, so daß von Nitroprussid die spektrophotometrische Untersuchung der Pentacyanohydroxylaminferat(II)-konzentration nicht gestört wird.

Wie festgestellt wurde, kann die Anfangsgeschwindigkeit der Pentacyanohydroxylaminferat(II)-Bildung beim pH 5, bzw. 6, durch die Beziehung

$$v_0 = d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}^{3-}]/dt = k'[\text{NH}_2\text{OH}]_0 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}]_0 \quad (1)$$

erfaßt werden. Desweiteren wurde festgestellt, daß für $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}]_0$ das Entstehen von Pentacyanohydroxylaminferat(II) bezüglich der Nitroprussidkonzentration eine Reaktion erster Ordnung ist, so daß

$$v_0 = d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}^{3-}]/dt = k''[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}] \quad (2)$$

gilt. Mit Rücksicht auf die festgestellte Abhängigkeit v_0 von den Konzentrationen der Reaktionskomponenten (Gleichung (1)) ist $k'' = k'[\text{NH}_2\text{OH}]_0$.

Bei den weiteren Versuchen wurde die Abhängigkeit k' von $[\text{OH}^-]$ im pH-Bereich von 4–5,6 untersucht, wobei festgestellt wurde, daß

$$k' = k_0 + k_1[\text{OH}^-], \quad (\text{für pH } 4-5,6). \quad (3)$$

Die experimentell ermittelten Werte k_0 und k_1 bei 20°C betragen $k_0 = 3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ $k_1 = 3,1 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Es kann daher die Geschwindigkeit der Pentacyanohydroxylaminferat(II)-bildung bei $[\text{NH}_2\text{OH}]_0 \gg [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}]_0$ und im pH-Bereich von 4–5,6 durch die Gleichung

$$d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}^{3-}]/dt = (k_0 + k_1[\text{OH}^-]) [\text{NH}_2\text{OH}]_0 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{2-}], \quad (4)$$

oder bei Benützung der Gesamt-, d. i. der analytischen Hydroxylaminkonzentration [hx]

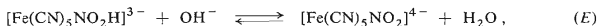
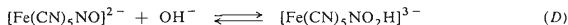
$$d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2\text{OH}^{3-}]/dt = \{k_0[\text{OH}^-] + k_1[\text{OH}^-]^2\} / ([\text{OH}^-] + K_b^{\text{NH}_2\text{OH}}) \cdot [\text{hx}]_0 [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] \quad (5)$$

ausgedrückt werden.

Reaktionsmechanismus

Die NO-Gruppe des Nitroprussids ist an das Zentralatom des Eisens sehr fest gebunden⁷. Daher ist für die Nitroprussidreaktion charakteristisch, daß es sich beim ersten Schritt um die Addition des Substrats durch die Stickstoffmonoxidgruppe handelt. Als Substrat können auch Hydroxylionen auftreten und es kann folglich der Gesamtvorgang in wäßrigen Lösungen im Prinzip auf zwei Wegen verlaufen.

Im ersten Fall erfolgt vorerst Addition der Hydroxylionen oder alkalische Nitroprussidhydrolyse⁸⁻¹⁰:

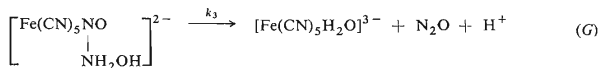
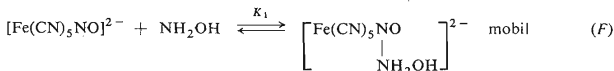


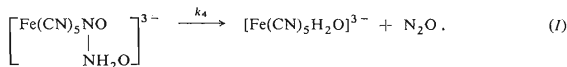
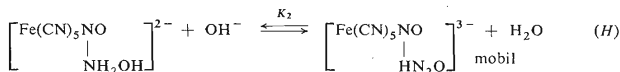
der die Reaktion $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2\text{H}]^{3-}$ oder $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ mit einem Substrat nachfolgt (beispielsweise das Teilchen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2\text{H}]^{3-}$ ist das reaktive Zwischenprodukt¹¹ der Reaktion des Nitroprussids mit CNS^- und N_3^-).

Im zweiten Fall ist als erster Schritt die direkte, von der Hydrolyse des entstehenden Zwischenprodukts gefolgte Addition des Substrats durch die Nitrosogruppe zu verstehen. Auf diese Weise wurden die Reaktionen des Nitroprussids mit Sulfid, Sulfit, Thioalkoholen und Ketonen erklärt⁷. Bisher wurde nicht einwandfrei nachgewiesen, daß eine Bindung des Substrats an das Sauerstoff- oder Stickstoffatom erfolgt; die zweite Möglichkeit wird jedoch als wahrscheinlicher angenommen.

Der erste Mechanismus gestattet, den Verlauf der Reaktionen des Nitroprussids im alkalischen Medium, nicht aber bei den von uns verwendeten pH-Werten 4–6, zu erklären. In diesem pH-Bereich erfolgt nämlich praktisch keine alkalische Nitroprussidhydrolyse (Gleichung (D), (E)); so ist beispielsweise beim höchsten verwendeten pH 6 die Gleichgewichtskonzentration $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}] = 10^{-2}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]$ und die Geschwindigkeit der Reaktion (D) rechts $v = 2 \cdot 10^{-9}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]$, wobei die Werte der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (D) und (E) den Arbeiten⁸⁻¹⁰ entnommen wurden.

Mit Rücksicht auf diese Tatsachen und den ermittelten kinetischen Verlauf wird der wahrscheinliche Reaktionsverlauf in mäßig sauren oder neutralen Lösungen von folgenden Gleichungen erfaßt.





Zwecks Vergleichs der aus diesem Mechanismus hervorgehenden Folgen mit den kinetischen Beziehungen muß angeführt werden, daß sämtliche kinetischen Messungen mit Hydroxylamin im Überschuß durchgeführt wurden, um das Gleichgewicht (B) eindeutig nach rechts zu verschieben und das gesamte entstehende Pentacyanoaquo-ferrat(II) quantitativ und genügend schnell zu Pentacyanohydroxylaminferrat(II), dessen Konzentration verfolgt wurde, zu überführen. Unter diesen Bedingungen wird dann eine gute Übereinstimmung zwischen dem vorausgesetzten Mechanismus (Gleichung (F)–(I), (B)) und den kinetischen Beziehungen (Gleichungen (I)–(5)) erzielt. Mit diesem Mechanismus wird die Abhängigkeit der Reaktionsanfangsgeschwindigkeit von der Hydroxyl- und Nitroprussidkonzentration erklärt, das Verständnis für die Abhängigkeit k' von $[\text{OH}^-]$ erleichtert und damit die Bedeutung der Gleichung (3), in der durch das erste Glied k_0 die Geschwindigkeit der „sauren“ Hydrolyse ($k_0 = k_3 K_1$) und durch das zweite $k_1[\text{OH}^-]$ die Geschwindigkeit der basischen Hydrolyse des Komplexes $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NONH}_2\text{OH}]^{2-}$ ($k_1 = k_4 \cdot K_1 \cdot K_2$) ausgedrückt wird, begrifflich gemacht.

LITERATUR

1. Luňák S., Vepřek-Šiška J.: diese Zeitschrift 39, 391 (1974).
2. Vepřek-Šiška J., Luňák S.: diese Zeitschrift 39, 41 (1974).
3. Hoffmann K. A.: Liebig. Ann. 312, 1 (1900).
4. Brauer G.: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, II. Teil, S. 1531, zweite Ausg. Enke, Stuttgart 1962.
5. Robinson R. A., Bower V. E.: J. Phys. Chem. 65, 1279 (1961).
6. Bhaskara-Rao: Chemist Analyst 49, 40 (1960).
7. Swinehart J. H.: Coord. Chem. Rev. 2, 385 (1967).
8. Swinehart J. H., Rock P. A.: Inorg. Chem. 5, 573 (1966).
9. Mašek J., Dempřir J.: Inorg. Chim. Acta 2, 443 (1968).
10. Mašek J., Wendt H.: Inorg. Chim. Acta 3, 455 (1969).
11. Dempřir J., Mašek J.: Inorg. Chim. Acta 2, 402 (1968).

Übersetzt von K. Grundfest.