

Zur Chemie des NH_2 -Radikals.

Von

E. Abel, London*.

(Eingelangt am 17. März 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 23. April 1953.)

Es wird versucht, die Chemie des Hydroxylamins und des Hydrazins auf das Wirken des Radikals NH_2 zurückzuführen, dem die maßgebliche Rolle in Gestaltung der bezüglichen Mechanismen zugeschrieben wird. Das genannte Radikal ist sowohl reduzierender als oxydierender Betätigung fähig; diese seine Doppelnatur bedingt die Mannigfaltigkeit des Reaktionsablaufes in den Umsetzungen der beiden genannten Verbindungen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, werden die Hauptlinien der Mechanismen verschiedener typischer Hydroxylamin- und Hydrazinreaktionen entwickelt. Im Selbstzerfall an kolloidem Metall dürfte letzteres dahin mitwirken, daß es die Elektronenübertragung erleichtert; ein diesbezüglicher Mechanismus wird entwickelt.

Das Gebiet anorganisch-chemischer Verbindungen, die die Gruppe NH_2 enthalten, insbesondere jenes Gebiet, dem die nachfolgenden Ausführungen gelten, das der Hydroxylamin- und Hydrazin¹-Chemie, umfaßt bei Identität der Umsetzungskomponenten eine auffallende, ja seltsame Mannigfaltigkeit von Umsetzungsarten: Das Reaktionsziel ist vielfach nicht voraussehen; Konzentrations- und Substratbedingungen spielen im Hinblick auf Qualität und Quantität der Reaktionsprodukte eine ungewöhnlich weitgehende Rolle; bei gleichen Reaktionskomponenten finden verschiedene Bearbeiter verschiedenartige Ergebnisse; blättert man die Literatur durch, so begegnet man einer überraschenden Häufung von widerstreitenden Ansichten, von Polemiken und Diskussionen, ohne daß befriedigende Klärung erreicht würde; Stöchiometrien wechseln je nach den Arbeitsbedingungen; sie verweben sich vielfach in kaum entwirrbarer Weise. So entsteht ein Bild offenbar auffallend großen

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

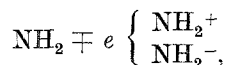
¹ Siehe die Monographie „The Chemistry of Hydrazine“, L. F. Audrieth und Betty Ackerson Ogg. New York: John Wiley & Sons, Inc. (1951).

Einflusses kleiner, unbeachteter oder unbeachtlich scheinender Variationen des Reaktionensubstrats; und es dürfte kaum ein Zufall sein, daß, soweit mir bekannt, trotz der eingehenden Bearbeitung der Chemie der genannten beiden Verbindungen es an durchsichtigen kinetischen Untersuchungen vollends mangelt.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse hat man frühzeitig — bereits vor mehr als einem Vierteljahrhundert — nach ungesättigten Zwischenverbindungen gesucht, die die Mannigfaltigkeit der Reaktionsweisen deuten könnten. Es war zunächst das „Hydrazylradikal“ $N_2H_3^2$, dessen Dazwischentreten für eine Reihe von Umsetzungen verantwortlich gemacht wurde, doch wurde auf vielerlei weitere Zwischenverbindungen hingewiesen, über die die Reaktionswege zu führen schienen.

Die geschilderte Sachlage scheint mir dafür zu sprechen, daß hier von vornherein eine Konkurrenz gegenläufiger Betätigungen vorliegt, deren Ausmaß die Vielheit und — wenn ich so sagen darf — die Unverlässlichkeit des Reaktionsgeschehens herbeiführt. Es wird im folgenden die Anregung gegeben, zu versuchen, *die Chemie des Hydrazins und des Hydroxylamins unter der Voraussetzung aufzubauen, daß es das Radikal NH_2 ist, das, primär in Reaktion tretend, die jeweilige Gestaltung des Mechanismus übernimmt.* Eine wesentliche Stütze dieser Auffassung glaube ich in einer kürzlich erschienenen bemerkenswerten Arbeit von *P. Davis, M. G. Evans* und *W. C. E. Higginson*² zu sehen, die dargetan hat, daß bei gewissen Reaktionen von Hydroxylamin als Oxydans das Radikal NH_2 in Freiheit gesetzt wird, nachweisbar durch dessen Fähigkeit, Vinylmonomere zu polymerisieren und verschiedene aromatische Substanzen anzugreifen.

Die vorhin vermerkte Konkurrenz stammt meines Erachtens von der Fähigkeit des NH_2 -Radikals, sich *sowohl als Elektronsender als als Elektronempfänger* zu betätigen:



so daß NH_2 einerseits als Reduktans, andererseits als Oxydans zu wirken vermag.

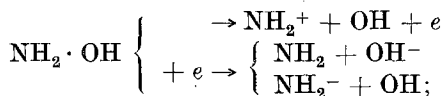
Bei *Hydroxylamin* ist diese Doppelnatur, bald Reduktions-, bald Oxydationsmittel zu sein, seit langem bekannt⁴; im Sinne der hier dar-

² *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, *J. Amer. Chem. Soc.* **46**, 858 (1924). — *E. J. Cuy* und *W. C. Bray*, ebenda **46**, 1786 (1924). — *R. E. Kirk* und *A. W. Browne*, ebenda **50**, 237 (1928). — Siehe auch *W. M. Latimer*, „The Oxydation States of the Elements and their Potentials in aqueous solutions“; New York: Prentice Hall, Inc. (1938).

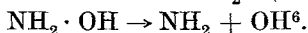
³ *J. Chem. Soc. London* **1951**, 2563.

⁴ Es war *F. Haber* [*Ber. dtsch. chem. Ges.* **29**, 2444 (1896)], der erstmalig

gelegten Auffassung⁵ drückt sich dieses zweispältige Verhalten durch gegenläufige electron transfers aus, wie dies durch das nachfolgende Schema gekennzeichnet sei:



daneben:



Bei *Hydrazin*, das bruttogemäß als Reduktionsmittel fungiert, tritt neben der reduzierenden die oxydierende Wirksamkeit, meiner Ansicht nach, gleichfalls auf, im allgemeinen gleichsam versteckt, nämlich *innerhalb des Reaktionsgetriebes*, indem seitens des Radikals NH_2 eines der Zwischenprodukte des der Reduktion anheimfallenden Hydrazinpartners unter intermediärer Bildung einer höheren Wertigkeitsstufe oxydiert wird. Diese Reaktionsweise sei in nachfolgendem Schema wiedergegeben: es ist, wie im Hinblick auf „Selbst-Reduktionen“⁷ des Hydrazins zugefügt sei, der Hydrazin-Partner, der jeden der beiden Schritte — Reduktions- und Oxydationsschritt — auslöst⁸:

diese Doppelnatur des Hydroxylamins erkannte und in ihr einen Fall von Tautomerie:



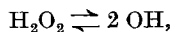
erblickte. Gleichzeitig schilderte er einen einfachen Vorlesungsversuch, der diese gegenteiligen Wirkungen schön illustriert: der Niederschlag einer mit NaOH versetzten Ferrolösung wird bei Zusatz von Hydroxylamin gelbrot (Ferrbildung); die gelbe Färbung der salzsauren Lösung dieses Niederschlages schlägt bei erneutem Zusatz von Hydroxylamin in Farblosigkeit (Ferrobildung) um. — Siehe auch *E. Ebler* und *E. Schott*, J. prakt. Chem. [2] 78, 331 (1908). — *F. Haber*, ebenda [2] 79, 173 (1909).

⁵ Siehe auch Anm. 3.

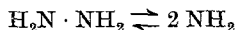
⁶ Siehe Anm. 8.

⁷ Siehe weiter unten.

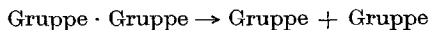
⁸ Ob, analog dem Wasserstoffsperoxygleichgewicht



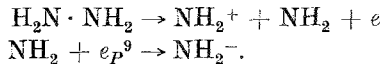
die Anschrift des Hydrazingleichgewichtes



sinnvoll ist, bleibe dahingestellt; jedenfalls aber scheint der Unterschied in den Stabilitätsverhältnissen von $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dafür zu sprechen, daß der Zusammenhang des Mols mit den in ihm „enthaltenen“ Gruppen wohl bei $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$, nicht aber bei $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ schlechthin in einer Links \rightarrow Rechts-Reaktion der Art



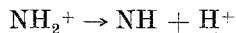
seinen Ausdruck finden kann. — Über die diesbezügliche Rolle kolloidalen Metalles siehe weiter unten.



Man erkennt, wie groß die Mannigfaltigkeit an Reaktionsprodukten und an Ausmaßen der Reaktionsprodukte sein kann, die — ganz insbesondere bei Hydrazin — durch solches Ladungsdoppel bewirkt wird. Der NH_2 -Stickstoff wird zu mannigfaltigen Verbindungen umgesetzt, zu elementarem N_2 , zu NH_3 , N_2O , N_3H , HNO_2 , HNO_3 , gelegentlich auch zu NO und NO_2 . Die Details der jeweiligen Mechanismen sind allerdings zur Zeit nicht ohne Willkür angebbar, doch so viel läßt sich sagen, daß dort, wo *Ammoniak* entsteht, dieses offenbar durch den Zusammenschluß



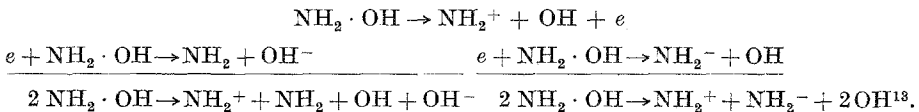
gebildet wird, wobei H^+ der Bruttoreaktion¹⁰



zu entstammen scheint.

Im folgenden seien von den Reaktionen der beiden in Rede stehenden Verbindungen lediglich einige typische Umsetzungen näher betrachtet, der Selbstzerfall von Hydroxylamin, die Luftunbeständigkeit des Hydrazins, dessen Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd und schließlich der Selbstzerfall des Hydrazins an kolloidalem Metall.

Die Möglichkeit des *Selbstzerfalls von Hydroxylamin*^{11, 12} wird an Hand des oben angegebenen Schemas leicht verständlich: sind doch seine „Bestandteile“ Gruppen einerseits oxydablen (NH_2), andererseits reduzierbaren (OH) Charakters, so daß der Molekülart $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dank ihres Aufbaues ein gewisses Maß von Labilität zukommt, die denn auch unter geeigneten Umständen in Erscheinung tritt. Der erste Schritt dieses Selbstzerfalles sei wie folgt gekennzeichnet:



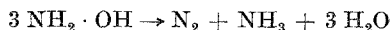
⁹ Zur Kennzeichnung dieses Sachverhaltes ist im Oxydationsschritt e durch P (Partner) indiziert.

¹⁰ Siehe Anm. 13.

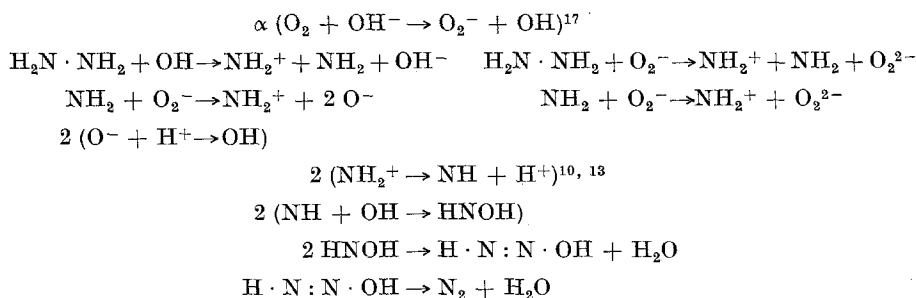
¹¹ Die Tatsache der Selbstzersetzlichkeit von Hydroxylamin war bereits dessen Entdecker, *W. Lossen*, bekannt [J. prakt. Chem. **96**, 462 (1865)].

¹² Kolloidales Platin ist diesem Selbstzerfall des Hydroxylamins förderlich [*A. Findley*, J. Chem. Soc. London **119**, 170 (1921)]; siehe diesbezüglich die weiter unten folgenden Ausführungen.

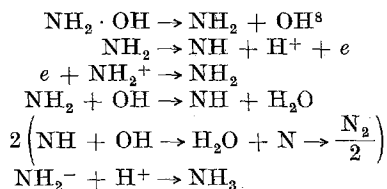
¹³ Die weiteren Reaktionslinien, wie sie sich zur Bruttoreaktion



Was die *Luftunbeständigkeit des Hydrazins*, also seine *Oxydierbarkeit durch Sauerstoff*^{14, 15}, betrifft, so führt dessen Einwirkung wesentlich zu N_2 , also nicht (oder kaum) auch zu NH_3 ; die oxydierende Funktion des Hydrazin- NH_2 entfällt hier also, was nach dem oben Gesagten im Hinblick auf die Natur des Partners O_2 gewiß plausibel ist. Die Oxydationsgeschwindigkeit zeigt ein bei verdünnter NaOH (0,01 bis 0,03 n) gelegenes Maximum, herrührend wohl von den widerstreitenden Einflüssen, die dem OH^- -Ion zukommen, einerseits in Freisetzung der kinetisch bevorzugten Hydrazinbase aus Hydrazinsalz und in Beschleunigung des O_2 -Angriffes, andererseits in Beeinflussung des O^- - H^+ -Gleichgewichtes. Die Oxydation ist von Wasserstoffsuperoxydbildung begleitet (*E. C. Gilbert*¹⁵), wie dies der nachfolgende Mechanismus verdeutlicht¹⁶; können auch seine Einzelschritte nicht Anspruch erheben, gesichert zu sein, so dürfte die gewählte Fassung immerhin nicht unplausibel sein:



zusammensetzen, seien, etwa anschließend an die zweitgenannte Formulierung, wie folgt angesetzt*:



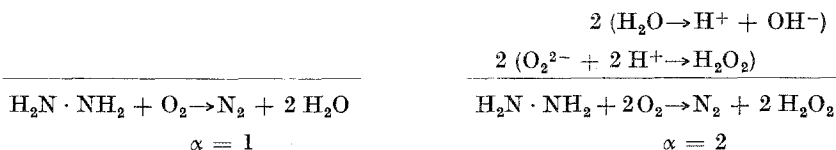
* Hier wie im folgenden bedeuten Pfeile lediglich Reaktionsrichtung, ohne Rücksichtnahme auf fallweise kinetisch maßgebliche Gegenreaktionen bzw. Gleichgewichte.

¹⁴ Entdeckt von *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, l. c.

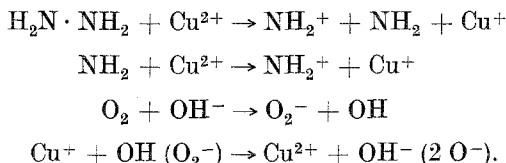
¹⁵ *E. C. Gilbert*, *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 2724 (1929). — *D. P. Graham*, ebenda **52**, 3005 (1930) [Oxydation im Wege katalytischer Zersetzung von H_2O_2 (siehe weiter unten), so daß die Anteilnahme von O_2 fraglich ist]; siehe auch *A. Sabanejeff*, *Z. anorg. Chem.* **17**, 480 (1899); **20**, 21 (1899). — Über Oxydation von Hydrazin durch Sauerstoff in der Dampfphase siehe *E. J. Bowen* und *A. W. Birley*, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 580 (1951).

¹⁶ Die Oxydationswirkung seitens H_2O_2 (siehe weiter unten) ist an dieser Stelle nicht in Betracht gezogen.

¹⁷ *E. Abel*, *Mh. Chem.* **82**, 44 (1951).



Eine Stütze dieses Mechanismus, soweit seine Hauptlinien in Betracht kommen, kann darin gesehen werden, daß dieser leichtin über den auffallenden Effekt Rechenschaft zu geben vermag, den minimale „Kupfer“spuren (und wohl auch Spuren anderer mehrfacher Wertigkeit fähiger Metallionen) auf die Geschwindigkeit der Oxydation von Hydrazin durch Sauerstoff (Luft) ausüben¹⁸. Der Mechanismus dieser außerordentlich empfindlichen Katalyse besteht offenbar in gegenüber der Wirkungsweise von O₂ sehr viel schnelleren Aufladung des NH₂-Radikals seitens des Cupriions, gefolgt von praktisch momentaner oder wenigstens relativ äußerst schneller¹⁹ Cuproion-Rückoxydation durch Sauerstoff; in schematischer Darstellung²⁰:



Bei Oxydation des Hydrazins durch Wasserstoffsperoxyd²¹ zeigt sich bereits die Vielgestaltung des Reaktionsverlaufes in Abhängigkeit von Konzentrations- und Aziditätsbedingungen, indem unter extremen Verhältnissen nicht, wie innerhalb eines weiten Bereiches²², praktisch lediglich N₂-Bildung erfolgt, sondern daneben NH₃- und N₃H-Bildung²³. Soweit aber Stickstoff Hauptprodukt ist, lauten in Verfolg unserer Darlegungen die einleitenden Schritte²⁴:

¹⁸ L. F. Audrieth und P. H. Mohr, Ind. Eng. Chem. **43**, 1774 (1951). — E. A. Brown, Thesis, University of Illinois (1947); siehe die in Anm. 1 angeführte Monographie, S. 139.

¹⁹ E. Abel, Mh. Chem. **34**, 1361 (1913).

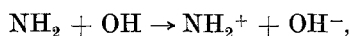
²⁰ Unter Übergehung jener Schritte, die gleicherweise der nicht katalysierten Oxydation durch Sauerstoff zukommen.

²¹ S. Tanatar, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1399 (1899); **35**, 1810 (1902). — Gordon, Thesis, University of Wisconsin (1948); siehe die in Anm. 1 zitierte Monographie, S. 130; siehe auch D. P. Graham, l. c.

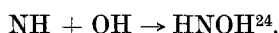
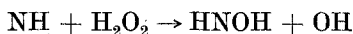
²² Die Gründe hierfür sind analog denen, die bei Oxydation durch Sauerstoff angeführt wurden.

²³ Siehe insbesondere A. W. Browne, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 551 (1905): „Neue Synthese von Stickstoffwasserstoffsäure“.

²⁴ Siehe auch hier die für Oxydation durch O₂ angegebenen Einzelschritte.

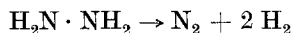


und wohl weiterhin



Auch diese Oxydationsgeschwindigkeit zeigt ein sehr ausgeprägtes, bei etwa $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ gelegenes Maximum, herrührend wieder einerseits von Schaffung und Aufrechterhaltung eines gewissen, nicht allzu geringen Gehaltes an Base, andererseits von dem bekannten Einfluß der Alkalität auf die Oxydationsfunktion von H_2O_2 .

Ausführlicherer Bemerkungen bedarf wohl der eigenartige *Selbsterfall von Hydrazin an kolloidalem Metall*²⁵, insbesondere an kolloidalem Platin und Nickel (*Raney-Nickel*), aber auch an vielen anderen kolloidalen Metallen, Kobalt, Silber, Kupfer, Aluminium, Eisen, wenn auch in minder ausgeprägter Weise. Während es bei Umsetzungen von Hydrazin mit Partnern niemals, soweit mir bekannt, zu Entwicklung von Wasserstoff kommt, zerfällt an kolloidalem Metall Hydrazin unter Wasserstoffentbindung. Eine Reihe von Stöchiometrien ist diesem Zerfall zugeschrieben worden, ohne daß es gelungen zu sein scheint, reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen. Aller Wahrscheinlichkeit nach sind es wesentlich zwei Reaktionen, die, wohl miteinander gekoppelt, an kolloidalem Metall parallel laufen (*A. Gutbier* und *K. Neundlinger*²⁵, *L. F. Audrieth* und *M. L. Jolly*²⁵):



und



deren Zusammenbestehen zu der empirischen Umsetzungsgleichung



führt, mit den Grenzen $0 < x < \infty$, wobei keine der beiden Grenzen bisher erreicht wurde.

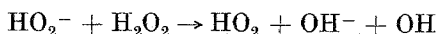
Der *Mechanismus dieses Selbsterfalles* von Hydrazin fügt sich in den Rahmen, der hier für den Mechanismus seiner Umsetzungen mit

²⁵ *S. Tanatar*, Z. physik. Chem. **40**, 475 (1902); **41**, 37 (1902). — *A. Gutbier* und *K. Neundlinger*, ebenda **84**, 203 (1913). — *E. Oliveri-Mandola*, Gazz. chim. ital. **50**, II, 81 (1920); **51**, II, 201 (1921). — *L. Irrera*, Atti XXVII riunione Bologna, Soc. Ital. progress sci. **5**, 353 (1939). — *L. P. Kuhn*, Meeting Amer. Chem. Soc., Detroit 1950. — *L. F. Audrieth* und *M. L. Jolly*, J. Physic. Coll. Chem. **55**, 524 (1951); siehe auch die in Anm. 1 zitierte Monographie, S. 148.

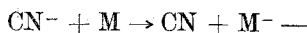
Partnern entwickelt wurde, insofern die, wie mir scheint, durchaus plausible Annahme gemacht wird, daß es an kolloidalem Metall des Eingreifens eines *Partners*²⁶ nicht bedarf, um in Hydrazin die Wirksamkeit des NH_2 -Radikals als Oxydans wachzurufen.

Diese Besonderheit kolloidalen Metalls, innerhalb des Molekülverbandes des Hydrazins die Elektronübertragung so zu leiten, daß es zu den geschilderten Selbstreaktionen kommt, scheint mir im Wege der üblichen Hypothesen über die Wirksamkeit solchen Kolloids (Adsorption und ähnliche Vorstellungen) kaum gedeutet werden zu können; vielmehr dürfte meiner Ansicht nach *ein unmittelbares Eingreifen des Metallkolloids in den Mechanismus* vorliegen.

Eine Art solchen Eingreifens habe ich bei anderer Gelegenheit²⁷ diskutiert: kolloidales Platin läßt den Mechanismus sich zersetzenden alkalischen Wasserstoffsperoxyds unverändert, so daß bei Identität des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes

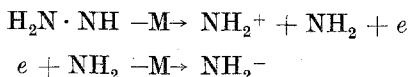


lediglich *Beschleunigung dieses Schrittes* vorliegt. Ich deutete diese letztere im Wege der Mitwirkung des Kolloids (M) am electron transfer, und zwar in der Weise, daß „bei Zusammentreffen der Reaktionskomponenten miteinander und mit den dispers-kolloiden Metallteilchen der electron transfer im Wege des „Durchganges des Elektrons durch das Metallkolloid“²⁸ gefördert und hierdurch die Gesamtreaktion beschleunigt wird“. Eine Stütze dieser Auffassung sah ich damals und sehe ich auch im vorliegenden Falle unter anderem in den vielfachen Vergiftungserscheinungen, die offenbar in Blockierung des Metallteilchens gegen Elektronaufnahme bestehen, und wieder ist es auch hier das CN^- -Ion, das — wohl im Sinne



als Verzögerer namhaft gemacht wird.

Trifft die Voraussetzung des geschilderten Mechanismus bei *Katalyse durch Metallkolloide*²⁹ zu, so ist der Selbstzerfall von Hydrazin die Folge seiner über



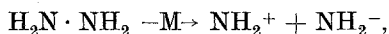
²⁶ Auf S. 530 symbolisiert durch Indizierung von e (e_p).

²⁷ E. Abel, Mh. Chem. **83**, 422 (1952).

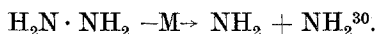
²⁸ Man beachte, daß ein solcher „Durchgang“ durch Aufnahme des Elektrons vom Elektronträger und Abgabe eines der Elektronen aus dem Elektroneninhalt des Metallkolloids vollziehbar ist.

²⁹ Beschleunigung an Metallplatten wird gleichfalls vielfach beschrieben.

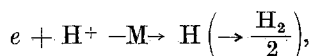
vor sich gehenden Zersetzung in seine Radikationen:



bzw. bruttogemäß in seine Neutralradikale:

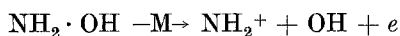


Hierbei möge das Symbol $-M \rightarrow$ die vermutete Art der Mitwirkung des Metallkolloids bezeichnen. In gleicher Funktion befördert kolloidales Metall offenbar auch den electron transfer

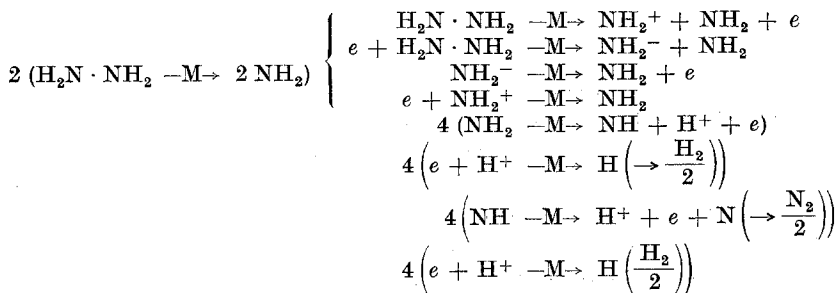


dem wir im Zuge der Hydrazinzerersetzung begegnen³⁰.

Unter denselben Voraussetzungen ist der durch Metallkolloid katalytisch beschleunigte Hydroxylaminzerfall eine Folge der an Metall bewirkten, die unkatalsierte Zersetzung begleitenden Parallelreaktion^{31, 32}:



³⁰ Die Einzelheiten der an Metallkolloid, und zwar nach der entwickelten Hypothese *mit Beteiligung* des letzteren, unter Wasserstoffentwicklung vor sich gehenden Selbstzersetzung des Hydrazins seien wie folgt formuliert, wobei etwa der Weg über bruttogemäßen Zerfall in die beiden NH_2 -Gruppen (vgl. demgegenüber Anm. 8) gewählt sei:



³¹ Siehe S. 530.

³² Der Nachweis, daß die unkatalsierte und die solcherart katalysierte Selbstzersetzung des Hydroxylamins derselben Kinetik folgen, wäre eine starke Stütze der entwickelten Hypothese.