

Kinetik der Oxidation von Diäthanolamin durch alkalisches Hexacyanoferrat(III)

Von

K. S. Shukla und O. P. Bansal

Aus den Chemical Laboratories des Agra College, Agra, Indien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 17. Januar 1974)

Kinetics of the Oxidation of Diethanolamine by Alkaline Hexacyanoferrate(III)

The oxidation of diethanolamine by hexacyanoferrate(III) in alkaline medium has been found to be of first order with respect to diethanolamine, oxidant (at low concentrations) and hydroxyl ions; it tends to zero at higher concentrations of the oxidant. The effect of addition of sodium chloride, potassium sulphate and sodium acetate is positive, while that of hexacyanoferrate(II) ion is negligible. A mechanism involving the formation of an intermediate amine anion has been proposed.

Einleitung

Hexacyanoferrat(III) gehört zusammen mit Cer(IV)-sulfat, ammoniakal. Silbernitrat und Fehlingscher Lösung zu jenen Oxidationsmitteln, bei denen der Oxidationsprozeß durch eine von einem komplexen Ion ausgehende Elektronenabstraktion bewirkt wird:



Alkalisches Hexacyanoferrat(III) ist in einer Vielzahl von Fällen mit großem Erfolg zur Oxidation organischer Substanzen herangezogen worden, obwohl seine diesbezügliche Eignung ursprünglich gar nicht auf der Hand lag¹. Die Kinetik solcher Oxidationsreaktionen ist von verschiedenen Seiten in einer Reihe von Arbeiten untersucht worden²⁻⁹, der Kinetik der Oxidation von Aminoalkoholen durch Hexacyanoferrat(III) war jedoch im Rahmen dieser Arbeiten bisher keine Untersuchung gewidmet gewesen. In Fortführung unserer früheren Arbeiten¹⁰ soll die vorliegende Mitteilung über die Ergebnisse kinetischer Messungen an der Oxidation von Diäthanolamin durch alkalisches Hexacyanoferrat(III) berichten.

Experimenteller Teil

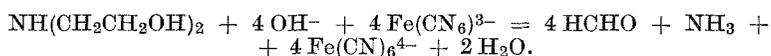
Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien waren von p. a. oder purissimum-Qualität. Ihre Lösungen wurden mit doppelt-destill. Wasser in Gefäßen aus Pyrexglas hergestellt. Die Reaktionsgefäße waren zur Ausschaltung photochemischer Störeffekte mit schwarzem Lack behandelt worden.

Die erforderlichen Mengen der entsprechend konzentrierten Lösungen von $K_3Fe(CN)_6$, NaOH und Amin wurden vor Beginn der Reaktion getrennt in einem Thermostaten auf die gewünschte Reaktionstemp. ($\pm 0,1^\circ$) gebracht. Die Reaktion wurde durch Zugabe der erforderlichen Volumina an Aminlösung zu der Mischung der $K_3Fe(CN)_6$ - und NaOH-Lösung in Gang gebracht. Die Kinetik der Reaktion wurde durch jodometrische Bestimmung des unverbrauchten Hexacyanoferrats(III) verfolgt¹¹. Auf Grund der hohen Anfangskonzentration an Alkali ($[OH^-] = 0,1m$) blieb der pH-Wert der Lösung während des gesamten Reaktionsablaufs konstant.

Ergebnisse

Stöchiometrie

Zur Bestimmung des molaren Verbrauchs an Hexacyanoferrat(III) pro Mol Amin wurde eine bekannte Menge Diäthanolamin mit der 10- und 15fachen Menge (auf molarer Basis) an Hexacyanoferrat(III) bei einer Hydroxylionenkonzentration von 0,1*m* versetzt. Nach vollständiger Umsetzung (die Mischung wurde durch drei Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen) wurde die Menge an unverbrauchtem Oxidationsmittel bestimmt. Dabei ergab sich, daß die Reaktion durch folgende stöchiometrische Gleichung darstellbar ist:



Das Auftreten von Formaldehyd als Reaktionsprodukt wurde mittels des Chromotropsäure-Reaktionstests¹² nachgewiesen. Auch bei der Oxidation von Di- und Triäthanolamin durch Perjodat, HClO und ClO₂ bildet sich — wie von *Smith* und *Willeford*¹³ bzw. *Dennis*, *Hill* und *Rosenblatt*¹⁴ berichtet — Formaldehyd.

Einfluß der Reaktantenkonzentrationen

In einer Reihe von Versuchen wurden die Konzentrationen von jeweils zwei der drei Reaktionsteilnehmer konstant gehalten und diejenige des dritten variiert. Es stellte sich heraus, daß der Reaktionsverlauf in seiner Gesamtheit nur in einigen Fällen durch ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz darstellbar war; die Geschwindigkeitskonstanten ließen sich daher nicht über die integrierte Form einer Geschwindigkeitsgleichung aus den Versuchsdaten bestimmen. Genau

die gleiche Beobachtung war auch von *Cullis* und *Ladbury*¹⁵ bei der Untersuchung der Kinetik der Oxidation aromatischer Verbindungen durch KMnO_4 gemacht worden. Aus diesem Grund wurden lediglich die Anfangsgeschwindigkeiten bestimmt. Zu diesem Zweck wurde x/t gegen x (x = umgesetzte Menge des Reaktanten, t = Zeit) aufgetragen und die sich ergebende Gerade — wie von *Hinshelwood*¹⁶ sowie *Cullis* und Mitarb.¹⁵ ausgeführt — auf $x = 0$ extrapoliert. In

Tabelle 1. Anfangsgeschwindigkeiten v_0 der Oxidation von Diäthanolamin durch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ in alkal. Medium bei verschiedenen Reaktantenkonzentrationen. Reaktionstemp. 40 °C

[Diäthanolamin] = 0,003 Mol/l [NaOH] = 0,1 Mol/l		[$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] = 0,002 Mol/l [NaOH] = 0,1 Mol/l		[Diäthanolamin] = 0,003 Mol/l [$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$] = 0,002 Mol/l	
[$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$] ₀ Mol/l	$V_0 \times 10^5$ * Mol min. ⁻¹	[Diäthanol- amin Mol/l] ₀	$V_0 \times 10^5$ ** Mol min. ⁻¹	[NaOH] ₀ Mol/l	$V_0 \times 10^5$ ** Mol min. ⁻¹
0,001	2,21	0,0005	1,90	0,02	1,25
0,002	4,13	0,0010	3,45	0,04	2,95
0,004	6,60	0,0020	6,75	0,06	5,10
0,006	7,65	0,0025	8,40	0,08	7,50
0,008	8,33	0,0030	10,20	0,10	10,20
0,010	8,41	0,0035	11,95	0,15	17,95
		0,0040	13,15	0,20	27,30
		0,0050	16,50		

* Anfangsgeschwindigkeit, ermittelt aus der Tangente an die Reaktions-vs. Zeit-Kurve nach einer Reaktionsdauer von 30 Min.

** Anfangsgeschwindigkeit, ermittelt durch Auftragung von x/t gegen x und Extrapolation auf $x = 0$ gemäß¹⁵.

jenen Fällen, in denen die Auftragung von x/t gegen x keine Gerade lieferte, wurde die Anfangsgeschwindigkeit durch graphische Differenzierung der x - vs. t -Kurven ermittelt.

Tab. 1 veranschaulicht den Einfluß der Anfangskonzentrationen an Hexacyanoferrat(III), Amin und Alkali auf die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 des Hexacyanoferrat(III)-Verbrauchs.

a) Abhängigkeit von der Hexacyanoferrat(III)-Konzentration

Bei niedrigen Konzentrationen (0,001m und 0,002m) zeigt die Geschwindigkeit eine Abhängigkeit nach erster Ordnung bezüglich der Hexacyanoferrat(III)-Konzentration; bei höheren Konzentrationen geht jedoch die Reaktionsordnung bezüglich des Hexacyanoferrats(III) gegen Null.

b) *Abhängigkeit von der Amin-Konzentration*

Die Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit gegen die Diäthanolaminkonzentration ergab eine durch den Ursprung gehende Gerade; die Reaktionsordnung bezüglich desamins beträgt somit Eins.

c) *Abhängigkeit von der Alkalikonzentration*

Trägt man die Anfangsgeschwindigkeit gegen $[\text{NaOH}]^{1,378}$ auf, so ergibt sich eine durch den Ursprung gehende lineare Beziehung.

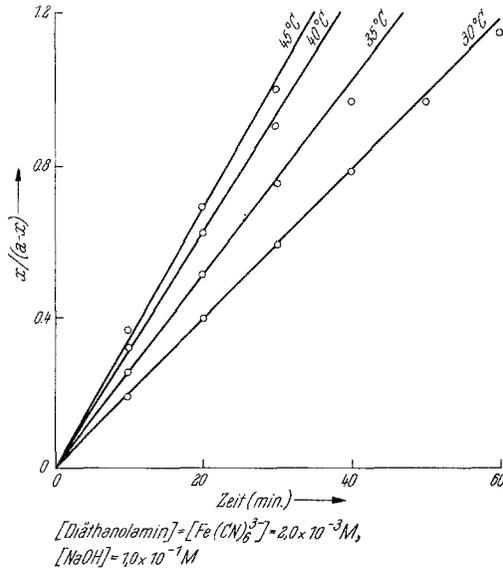


Abb. 1. Auftragung des Ausdrucks $x/(a-x)$ (a = Reaktantenkonzentration zur Zeit $t = 0$, x = Reaktantenkonzentration zur Zeit t) für äquimolare Ausgangsmischungen von Diäthanolamin ($2 \cdot 10^{-3} \text{m}$) und Kaliumhexacyanoferrat(III) ($2 \cdot 10^{-3} \text{m}$) in alkal. Lösung ($[\text{OH}^-] = 0,1 \text{m}$) als Funktion der Zeit t bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

Dies zeigt an, daß die Reaktion lediglich in alkalischem Medium möglich ist. Die Ordnung von 1,378 bezüglich des Natriumhydroxids geht teilweise auf einen Salzeffekt zurück; tatsächlich ist die Reaktion somit praktisch erster Ordnung in $[\text{OH}^-]$.

Temperaturabhängigkeit

In einer Reihe von Experimenten mit äquimolaren Konzentrationen an Amin und Hexacyanoferrat(III) in alkalischem Medium ($[\text{OH}^-] = 0,1 \text{m}$) wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion

untersucht. In allen Fällen lieferte die Auftragung $x/(a-x)$ gegen die Zeit bis zu einem Reaktionsausmaß von nahezu 60% eine Gerade (Abb. 1). Für die verschiedenen Temperaturen wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion 2. Ordnung sowohl gemäß $k = x/ta(a-x)$ als auch aus den Auftragungen von $x/(a-x)$ gegen die Zeit bis zu einem 60proz. Reaktionsausmaß bestimmt. Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Ergebnisse stimmten miteinander gut überein (Tab. 2).

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der formalen Geschwindigkeitskonstante k für die Reaktion zweiter Ordnung zwischen Diäthanolamin und Hexacyanoferrat(III)

$$[\text{Diäthanolamin}]_0 = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_0 = 2,0 \times 10^{-3}m,$$

$$[\text{OH}^-]_0 = 0,1m, \text{ pH} = 13.$$

Temperatur (°C)	30	35	40	45
k (l Mol ⁻¹ min ⁻¹)	9,63	12,63	15,50	17,00

Eine Auftragung von $\log k$ gegen $1/T$ ergab — in Übereinstimmung mit der Arrheniusbeziehung — eine Gerade. Die daraus berechneten Werte für die Aktivierungsgrößen ΔU und ΔS betragen 9,0 kcal/Mol bzw. — 25 Entropieeinheiten.

Einfluß von Salzen und Gasen

Zusätze von NaCl, KCl, K₂SO₄ und Natriumacetat bewirkten eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während K₄Fe(CN)₆ keinen nennenswerten Einfluß besaß.

Versuche unter Zusatz verschiedener Mengen an Glasperlen zum Reaktionssystem zeigten, daß das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche im Reaktionssystem keine Rolle bei der Reaktion spielt.

Die Anwesenheit von Stickstoff ist ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, Kohlendioxid hingegen verzögert die Reaktion beträchtlich; letzteres könnte als die Folge einer Neutralisation des Alkalis durch CO₂ anzusehen sein.

Die Leitfähigkeit des Systems bleibt während des gesamten Reaktionsablaufs konstant.

Ein Test auf die allfällige Fähigkeit des Systems zur Anregung einer Vinylpolymerisation verlief negativ; ein Mechanismus mit einem Reaktionsverlauf über freie Radikale läßt sich somit ausschließen.

Diskussion

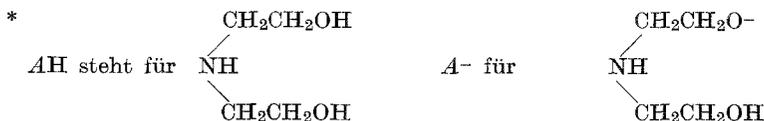
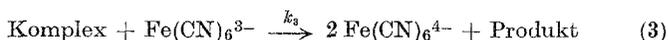
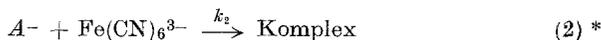
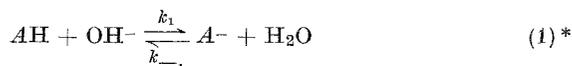
Die Alkaliabhängigkeit des Oxidationsprozesses zeigt deutlich, daß die Oxidation des Diäthanolamins über ein intermediär unter Beteiligung eines Hydroxylions gebildetes Anion des reduzierenden Substrats erfolgt. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung steht — wie von *Speakman et al.*³ gezeigt —, daß Stoffe wie Benzaldehyd, die nicht enolisierbar sind oder nicht zu einer intermediären Anionenbildung befähigt sind, sich nur schwer durch alkalisches Hexacyanoferrat(III) oxidieren lassen, während Substanzen wie Aceton, die in Enolform vorliegen können, und Propanol, leicht oxidierbar sind. Unter Berücksichtigung der erhaltenen kinetischen Daten läßt sich somit unter Zugrundelegung des Mechanismus, den *Speakman* und *Waters*³ für die Oxidation von Carbonylverbindungen durch Hexacyanoferrat(III) gegeben haben, das folgende kinetische Schema für die Oxidation von Diäthanolamin aufstellen.

Der erste Schritt (1) besteht in einer im wesentlichen reversiblen Bildung eines als Zwischenprodukt fungierenden Anions.

Schritt (2) kann — je nach Stabilität des in Schritt (1) gebildeten intermediären Anions — langsam oder rasch verlaufen. Schritt (3) ist verhältnismäßig schnell und führt zu den Reaktionsprodukten. In Anbetracht der Stöchiometrie der Reaktion kann Schritt (3) die Endprodukte nicht direkt liefern; es ist daher wahrscheinlich, daß Schritt (3) Zwischenprodukte liefert, die in einer Reaktionssequenz, die im Vergleich zu den Schritten (1)—(3) sehr rasch abläuft, zu den Endprodukten führen.

Unter Annahme stationärer Bedingungen für das intermediär gebildete Anion müssen die Geschwindigkeiten für dessen Bildung

Schema:



und dessen Verbrauch einander gleich sein. Es muß daher in diesem Fall gelten

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_1[AH][OH^-] - k_{-1}[A^-] - k_2[A^-][Fe(CN)_6^{3-}] = 0 \quad (4)$$

$$\text{oder } [A^-] = \frac{k_1[AH][OH^-]}{k_{-1} + k_2[Fe(CN)_6^{3-}]} \quad (5)$$

Für die Geschwindigkeit des Verbrauchs an Hexacyanoferrat(III) ergibt sich damit

$$-\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = k_2[A^-][Fe(CN)_6^{3-}] + k_3[\text{Komplex}][Fe(CN)_6^{3-}] \quad (6)$$

$$\text{oder } -\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = \frac{2k_1k_2[AH][OH^-][Fe(CN)_6^{3-}]}{k_{-1} + k_2[Fe(CN)_6^{3-}]} \quad (7)$$

Wenn die Umkehrreaktion der Anionenbildung (1), wie es bei niedrigen Konzentrationen an $Fe(CN)_6^{3-}$ der Fall ist, rasch im Vergleich zur vorwärtslaufenden und geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (2) verläuft, dann muß die Gesamtreaktion erster Ordnung bezüglich Substrat, OH-Ionen und Hexacyanoferrat(III) sein; Gl. (7) geht unter diesen Bedingungen in die näherungsweise gültige Form

$$-\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[AH][OH^-][Fe(CN)_6^{3-}] \quad (8)$$

über.

Gl. (8) steht in Übereinstimmung mit dem bei niedrigen Hexacyanoferrat(III)-Konzentrationen beobachteten kinetischen Verhalten. Bei höheren Konzentrationen hingegen, wenn Schritt (2) rascher verläuft als die Bildung des intermediären Anions, ist Schritt (1) die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion und Gl. (7) vereinfacht sich zu

$$-\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = 2k_1[AH][OH^-] \quad (9)$$

Die Reaktion sollte unter diesen Bedingungen nullter Ordnung bezüglich des Hexacyanoferrats(III) sein. Die bei hohen Konzentrationen an $Fe(CN)_6^{3-}$ erhaltenen experimentellen Ergebnisse stehen in der Tat damit im Einklang.

Bei konstanter Hydroxylionenkonzentration und niedrigen Konzentrationen an $Fe(CN)_6^{3-}$ läßt sich an Stelle von Gl. (8) auch schreiben

$$-\frac{d[Fe(CN)_6^{3-}]}{dt} = k[Fe(CN)_6^{3-}][AH] \quad (10)$$

Hierin ist

$$k = \frac{2k_1k_2}{k_{-1}}[OH^-]$$

die experimentell bestimmte formale Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zweiter Ordnung zwischen Substrat und Hexacyanoferrat(III).

Entsprechend den oben angegebenen kinetischen Beziehungen besteht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einer Reaktion zwischen zwei negativ geladenen Ionen oder zwischen einem negativ geladenen Ion und einem polaren Molekül; demgemäß sollte er daher

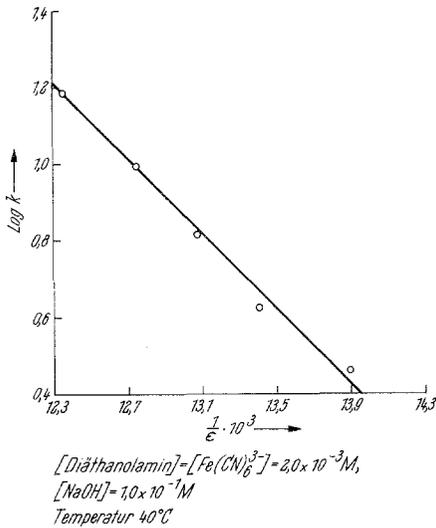


Abb. 2. Logarithmus der formalen Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion zwischen Diäthanolamin und Hexacyanoferrat(III) als Funktion der reziproken Dielektrizitätskonstanten $1/\epsilon$ in verschiedenen alkal. Methanol—Wasser-Gemischen

durch eine negative Aktivierungsentropie gekennzeichnet sein. Wie aus den bereits früher angegebenen experimentellen Daten hervorgeht, entspricht dies den Tatsachen.

Reaktionen, bei denen die Wechselwirkung zwischen zwei gleichsinnig geladenen Ionen oder zwischen einem negativ geladenen Ion und einem Dipol eine entscheidende Rolle spielt, sind dadurch gekennzeichnet, daß sich bei einer Auftragung des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante, $\log k$, gegen den Reziprokwert der Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmediums, $1/\epsilon$, eine lineare Funktion mit negativer Neigung ergeben sollte. Bei der Untersuchung der Oxidation von Diäthanolamin durch alkalisches Hexacyanoferrat(III) in mehreren Methanol—Wasser-Gemischen verschiedener Dielektrizitätskonstante stellte sich heraus, daß eine Abnahme der Dielektrizitäts-

konstante des Mediums zu einem Abfall in der Geschwindigkeitskonstante führt. Tatsächlich liefert das $\log k$ vs. $1/\varepsilon$ -Diagramm eine Gerade mit negativer Neigung (Abb. 2) und bekräftigt somit die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Beobachtungen und dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die Oxidation dieses Aminoalkohols durch alkalisches Hexacyanoferrat(III).

Die Verfasser sind Dr. *A. K. Bhattacharya* (Roorkee University), Dr. *L. K. Saxena* und Dr. *P. C. Mathur*, Agra College, Agra, und Dr. *M. P. Mathur*, Agra, für ihr reges Interesse an dieser Arbeit zu höchstem Dank verpflichtet. Dank gebührt auch der C.S.I.R. (India) für die Gewährung eines Senior Fellowship an einen der Verfasser (*K. S. S.*) und den verantwortlichen Stellen des Agra College für die Gewährung der Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *B. S. Thyagarajan*, Chem. Rev. **58**, 439 (1958).
- ² *C. D. Cook* und *R. C. Woodworth*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6242 (1953).
- ³ *P. T. Speakman* und *W. A. Waters*, J. Chem. Soc. **1955**, 40.
- ⁴ *J. J. Bohning* und *K. Weiss*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4724 (1960).
- ⁵ *E. J. Meehan*, *I. M. Kolthoff* und *J. Kakiuchi*, J. Phys. Chem. **66**, 1238 (1962).
- ⁶ *M. C. Agarwal* und *S. P. Mushran*, J. Phys. Chem. **72**, 1497 (1968).
- ⁷ *U. S. Mehrotra*, *M. C. Agarwal* und *S. P. Mushran*, J. Phys. Chem. **73**, 1996 (1969).
- ⁸ *B. P. Sinha*, *O. P. Kachhwaha* und *R. C. Kapoor*, J. Phys. Chem. **73**, 1627 (1969); **75**, 2096 (1971); Indian J. Chem. **8**, 806 (1970).
- ⁹ *U. S. Mehrotra* und *S. P. Mushran*, J. Indian Chem. Soc. **45**, 526 (1968).
- ¹⁰ *K. S. Shukla*, *P. C. Mathur* und *O. P. Bansal*, J. inorg. nucl. Chem. **35**, 1301 (1973).
- ¹¹ *A. I. Vogel*, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, S. 356. 1951.
- ¹² *F. Feigl*, Spot Tests in Organic Analysis, S. 349. Amsterdam: Elsevier. 1960.
- ¹³ *A. Smith* und *B. R. Willeford*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2502 (1954).
- ¹⁴ *W. H. Dennis*, *L. A. Hull* und *D. H. Rosenblatt*, J. Org. Chem. **32**, 3783 (1967).
- ¹⁵ *C. F. Cullis* und *J. W. Ladbury*, J. Chem. Soc. **1955**, 555.
- ¹⁶ *C. N. Hinshelwood*, J. Chem. Soc. **1919**, 1180; **1936**, 368, 371; **1952**, 119.

Dr. K. S. Shukla
Chemistry Department
Agra College
Agra-2
India