

Kinetik der Oxidation von Thioharnstoff durch Eisen(III)-Ionen

Von

N. Pustelnik und R. Sołoniewicz

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in
Łódź, Polen

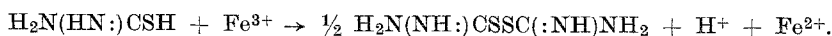
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Januar 1975)

Kinetics of the Oxidation of Thiourea by Iron(III) Perchlorate

Kinetics has been investigated spectrophotometrically. The composition and the stability constant of the complex arising in the initial phase of the reaction was stated.

Thioharnstoff wird durch Eisen(III)-Ionen in saurem Medium zu Formamidindisulfid oxydiert¹:



Das Gemisch der Reaktanten färbt sich zunächst rötlich-violett, was auf die Bildung eines Komplexes zurückzuführen ist. Der Zerfall dieses Komplexes kann spektrophotometrisch verfolgt werden; die Abnahme seiner Konzentration kann daher als ein Maß der Geschwindigkeit der Oxidation des Thioharnstoffs angewendet werden.

Wir haben schon früher festgestellt, daß die Geschwindigkeit obiger Reaktion durch Cu(II)- und Au(III)-Ionen katalytisch beschleunigt wird. Es wurde dadurch eine Grundlage für die Bestimmung von Kupfer und Gold auf kinetischem Wege gegeben^{2, 3}. Zusammensetzung und Stabilität des intermediären Komplexes sind jedoch bisher nicht bekannt; man findet auch nur sehr knappe Angaben über die Kinetik der Oxidation von Thioharnstoff durch Eisen(III). Bisherige Untersuchungen^{4, 5} wurden zur Erläuterung einiger Polymerisationsvorgänge durchgeführt, da die Reaktion zwischen Fe(III) und Thioharnstoff zur Polymerisationsinitiierung verwendet wird.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Thioharnstoffkomplexe haben wir auch diese Reaktion in Angriff genommen. Als Ergebnis

wurde die Zusammensetzung und die Stabilitätskonstante des intermediären Komplexes ermittelt und aus den erhaltenen Daten ein Mechanismus der Umsetzung vorgeschlagen.

Experimenteller Teil

Die Stammlösung von Eisen(III)-perchlorat wurde aus frisch gefälltem [Eisen(III)-nitrat + NH_3] und gereinigtem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und 60proz. HClO_4 hergestellt. Die Konzentration von Fe wurde jodometrisch, der Säuregehalt potentiometrisch bestimmt. Alle angewandten Reagentien waren analysenrein. Thioharnstoff wurde durch Umkristallisieren aus destill. Wasser und dann (3mal) aus absol. Alkohol gereinigt. Die Ionenstärke der Proben wurde mit NaClO_4 , der Säuregehalt mit HClO_4 eingestellt.

Die Messungen der Absorption wurden mittels eines Universalspektrophotometers 635-K der Fa. Varian in thermostatierten Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Zusammensetzung und Stabilität des intermediären Komplexes

Der intermediäre Komplex, welcher aus $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ entsteht, besitzt ein Absorptionsmaximum bei 520 nm. Die Redoxreaktion verläuft bei genügend großem Überschuß von Fe(III) mit einer Geschwindigkeit, die es ermöglicht, die Messungen der Absorption auf die Zeit $= 0$ zu extrapolieren. Wir haben deshalb die Reaktion bei einem Überschuß von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ untersucht. Der Säuregehalt und die Ionenstärke wurden während der Messungen konstant gehalten; über den katalytischen Einfluß verschiedener Metallkationen und Anionen haben wir früher berichtet^{2, 3, 6}.

Die Zusammensetzung des Komplexes, welcher bei einem Überschuß von Eisen(III) entsteht, wurde spektrophotometrisch bestimmt. Die Abhängigkeit der Absorption des Komplexes bei 520 nm zur Zeit 0 (D_0) von den Anfangskonzentrationen des Thioharnstoffs, $[\text{TH}]_0$, und der Eisen(III)-Ionen, $[\text{Fe}(\text{III})]_0$ kann durch die Gleichung von *Benesi* und *Hildebrand*⁷⁻⁹:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{III})]_0 \cdot [\text{TH}]_0}{D_0} = \frac{1}{K \cdot \varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon} [\text{Fe}(\text{III})]_0 \quad (1)$$

ausgedrückt werden (Abb. 1); K ist die Stabilitätskonstante, ε der molare Absorptionskoeffizient des Komplexes. Der Komplex hat also die Zusammensetzung 1 : 1, d. h. $\text{Fe} \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2^{3+}$. Die Werte von K und ε wurden bei 20 °C zu 2,20 bzw. 60,4 ermittelt; der intermediäre Komplex ist also recht instabil.

2. Reaktionskinetik der Redoxumsetzung zwischen $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ und $\text{Fe}(\text{III})$

Der Abfall der Absorption der Lösung bei 520 nm mit der Zeit verläuft nach einer kinetischen Gleichung 2. Grades:

$$-\frac{dD}{dt} = \kappa \cdot D^2 \quad (2)$$

Die Werte der Geschwindigkeitskonstante κ bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

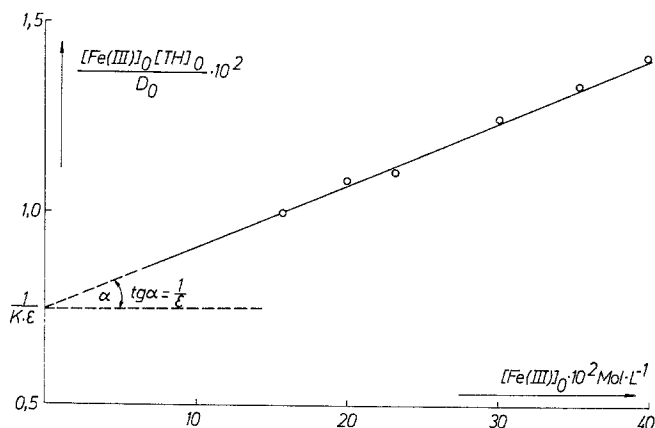


Abb. 1. Graphische Berechnung der Stabilitätskonstante und des Absorptionskoeffizienten des Komplexes $\text{Fe}(\text{III}) \cdot \text{CS}(\text{NH}_2)_2$

Tabelle 1. Werte der Geschwindigkeitskonstante κ

Reaktionsbedingungen: $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Ionenstärke $\mu = 4,0$, $[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{TH}]_0 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Temp., °C	20	25	30	35	40
$\kappa \cdot 10^2, \text{ min}^{-1}$	10,50	18,67	34,05	64,80	100,7

Die Reaktion verläuft also nicht als eine innere Redoxumsetzung im intermediären Komplex, da in diesem Falle eine kinetische Gleichung 1. Grades, im bezug auf die Absorption, resultieren würde. Wir haben auch festgestellt, daß eine Annahme des 2. Grades im bezug auf die Konzentration des Komplexes oder die $\text{Fe}(\text{III})$ -Konzentration zu falschen Resultaten führt: die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der ersten, nicht der zweiten Potenz der Konzentration von Eisen(III)-Ionen. Die letztgenannte Feststellung wurde mittels der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten ermittelt, welche im Falle

der Redoxreaktionen oft Anwendung findet¹¹. Aus der Abb. 2 geht hervor, daß die Anfangsgeschwindigkeit der Oxidation von Thioharnstoff linear von der Eisen(III)-Konzentration abhängt.

Als reaktionsbestimmende Stufe kann man daher eine Einwirkung von „freiem“, in Komplex nichtgebundenem Thioharnstoff vermuten:

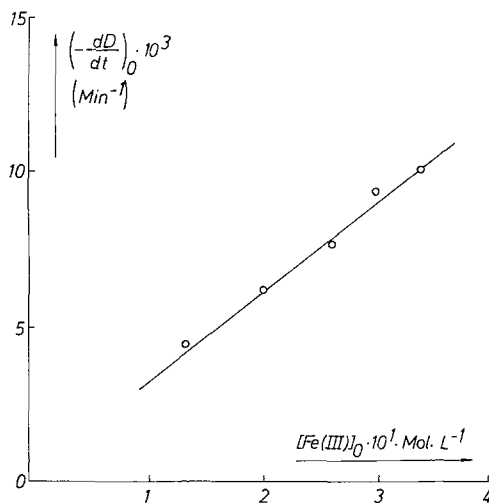
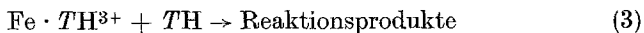


Abb. 2. Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von der Eisen(III)-Konzentration. Reaktionsbedingungen: 20 °C, $[\text{TH}]_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{H}^+] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Ionenstärke $\mu = 3,0$

Diese Annahme führt zur Gl. (4):

$$-\frac{d[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}]}{dt} = k[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}] \cdot [\text{TH}], \quad (4)$$

wobei k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist.

Wird die Konzentration des nichtgebundenen Thioharnstoffs durch

$$[\text{TH}] = \frac{1}{K} \frac{[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}]}{[\text{Fe(III)}]} \quad (5)$$

ausgedrückt, dann resultiert aus (4)

$$-\frac{d[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}]}{dt} = \frac{k}{K} \frac{[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}]^2}{[\text{Fe(III)}]} \quad (6)$$

Es wird also eine Gleichung 2. Grades, im bezug auf die Konzentration des Komplexes erhalten. Da in allen Experimenten die Kon-

zentration von Eisen(III) die Konzentration des Thioharnstoffs immer weit übersteigt, kann $[\text{Fe(III)}]$ als konstant für jede gesonderte Messung angenommen werden. Man kann sie praktisch als Anfangskonzentration, $[\text{Fe(III)}]_0$, betrachten. Wird die Konzentration des Komplexes durch Absorption ausgedrückt, dann erhält man

$$[\text{Fe} \cdot \text{TH}^{3+}] = \frac{D}{\varepsilon} \quad (\text{bei Schichtdicke} = 1 \text{ cm}) \quad (7)$$

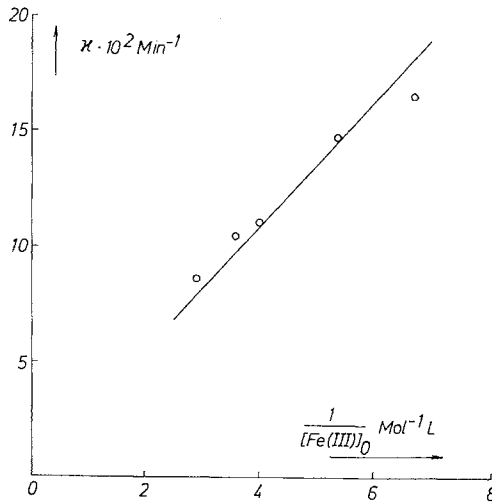


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante κ von der Eisen(III)-Konzentration. Reaktionsbedingungen: 20°C , $[\text{TH}]_0 = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Ionenstärke $\mu = 4,0$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

und die Gl. (6) geht in Gl. (8) über:

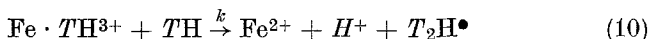
$$-\frac{dD}{dt} = \frac{k}{K \cdot \varepsilon \cdot [\text{Fe(III)}]_0} \cdot D^2, \quad (8)$$

wobei

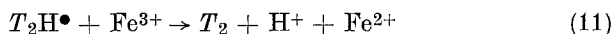
$$\frac{k}{K \cdot \varepsilon \cdot [\text{Fe(III)}]_0} = \kappa \quad (9)$$

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, ist die Konstante κ tatsächlich dem reziproken Wert der Eisen(III)-Konzentration proportional. Die Rechnungen führen auf den Wert von $k = 4,185 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ bei 20°C , Ionenstärke $\mu = 4,0$, $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie (20 bis 40°C), nach der *Arrhenius*-Gleichung berechnet, beträgt $23,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Es scheint also, daß der Verlauf der Oxidation von Thioharnstoff durch Eisen(III)-Ionen analog ist zu den Oxidationsreaktionen anderer Schwefelverbindungen, z. B. des Thiosulfats¹⁰ oder der Thiocyanat-Ionen¹¹. Es wird angenommen, daß in diesen Reaktionen der Redoxvorgang in dem aus Fe(III) und dem Schwefelliganden gebildeten Komplex sehr langsam vor sich geht. Die Einwirkung des nichtgebundenen Schwefelreaktanten auf den Komplex führt zur Reaktion, bei welcher ein instabiles Zwischenprodukt mit einer Disulfidbindung, z. B. (SCN)₂⁻ bei der Oxidation von SCN⁻, entsteht. Im Falle der untersuchten Reaktion ist es die Reaktion (3), d. h.



Diese Reaktion ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung. Die gebildeten Radikale T₂H[•] reagieren schnell mit Eisen(III)-Ionen nach der Gl. (11):



(T₂ = Formamidindisulfid). Eine Erhöhung der Konzentration des Thioharnstoffs hat einen raschen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge, während im Falle eines Überschusses von Fe(III) der intermediäre Komplex Fe · TH³⁺ ziemlich lange unverändert bleibt, was den obigen Mechanismus der Umsetzung bestätigt.

Literatur

- ¹ B. Kratochvil und R. Long, Anal. Chem. **42**, 43 (1970).
- ² B. Jankiewicz und R. Soloniewicz, Chem. Anal. **17**, 101 (1972).
- ³ B. Jankiewicz und R. Soloniewicz, Chem. Anal. **17**, 307 (1972).
- ⁴ T. Sugimura, N. Yasumoto und Y. Minoura, J. Polymer Sci. A **3**, 2935 (1965).
- ⁵ B. M. Mandal, U. S. Nandi und S. R. Palit, J. Polymer Sci. A **1**, 7, 1407 (1969).
- ⁶ R. Soloniewicz, B. Jankiewicz und N. Pustelnik, Proc. of the XVth Internat. Conf. on Coordinat. Chemistry, Moscow, 1973, 608.
- ⁷ H. A. Benesi und J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2703 (1949).
- ⁸ G. G. Guilbaut und W. H. McGurdy, J. Phys. Chem. **67**, 283 (1963).
- ⁹ M. Ardon, J. Chem. Soc. **1957**, 1811.
- ¹⁰ F. M. Page, Trans. Faraday Soc. **56**, 398 (1960).
- ¹¹ R. H. Betts und F. S. Dainton, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5721 (1953).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. R. Soloniewicz
 Institut für Allgemeine Chemie
 Technische Hochschule in Łódź
 ul. Żwirki 36
 PL-90924 Łódź
 Polen