

Zur Kinetik der Reaktion zwischen Thioharnstoff und Eisen(III)-Ionen

Von

Natalia Pustelnik und Rajmund Sołoniewicz

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Hochschule Łódź, Polen

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 12. Januar 1977)

Kinetics of the Reaction Between Thiourea and Iron(III)-Perchlorate

Kinetics have been investigated in the presence of excess thiourea. The existence of two intermediate complexes has been established; the results can be interpreted on the assumption of interaction of the thiourea molecules with these complexes.

Vor einiger Zeit haben wir¹ über die Kinetik der Oxydation von Thioharnstoff zum Formamidin-disulfid durch einen mehrfachen Überschuß an Eisen(III)-Ionen berichtet. Als geschwindigkeitsbestimmende Stufe der Umsetzung fanden wir die Einwirkung von Thioharnstoff auf den farbigen Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ nm}$) von der Zusammensetzung FeTH^{3+} ($T = \text{Thioharnstoffrest}$). Bei dieser Reaktion bilden sich Fe(II)-Ionen und ein intermediäres Oxydationsprodukt des Thioharnstoffs, welches dann weiter mit Fe(III)-Ionen das Endprodukt der Reaktion, d. h. Formamidin-disulfid, bildet. In Fortsetzung dieser Untersuchungen, durch die analytische² und technische Bedeutung^{3, 4} der Reaktion angeregt, haben wir dann festgestellt, daß bei einem Überschuß an Thioharnstoff die Reaktion schneller verläuft als man aus den bisher erhaltenen kinetischen Daten berechnen konnte. Wir sahen uns also gezwungen, den Mechanismus der Reaktion nun bei einem Überschuß von Thioharnstoff weiter zu untersuchen.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden spektralphotometrisch in thermostatierten Quarzküvetten ($d = 1 \text{ cm}$) durchgeführt (Universalspektralphotometer der Fa. Varian, Typ 635 K). Es wurden Lösungen von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, Thioharnstoff, HClO_4 und NaClO_4 (zur Einstellung einer konstanter Ionenstärke) angewandt, wie es in der vorigen Arbeit beschrieben wurde¹.

Ergebnisse und Diskussion

Zusammensetzung und thermodynamische Stabilität der intermediären Komplexe, welche bei der Einwirkung eines großen Überschusses von Thioharnstoff auf Eisen(III)-Ionen entstehen, wurden spektralphotometrisch (im sichtbaren Bereich) bestimmt. Die Messungen wurden bei konstantem Säuregehalt ($[H]^+ = 1,0 M$) und Ionenstärke $\mu = 4,0$ durchgeführt. Der Bereich der Konzentrationen von Fe(III) betrug $5 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2} M$, von Thioharnstoff $0,15$ — $0,40 M$. Da die Reaktion ziemlich schnell verläuft, konnte die Anfangsabsorption (d. h. für die Reaktionszeit $t = 0$) nur durch Extrapolation bestimmt werden. Der angewandte Überschuß von Thioharnstoff war max. $40 : 1$ Mol, größere Werte waren aus experimentellen Gründen nicht möglich. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums wurde nicht festgestellt (Abb. 1: Abhängigkeit der Anfangsabsorption der Lösung bei $\lambda_{\max} = 520$ nm von der Konzentration des Thioharnstoffs; die Konzentration von Eisen(III) betrug in diesem Falle $10^{-2} M$). Die Absorption der Fe^{3+} -Ionen bei 520 nm ist praktisch gleich Null.

Bei Überschuß von Thioharnstoff bilden sich zwei komplexe Ionen, $FeTH^{3+}$ und $Fe(TH)_2^{3+}$, was aus folgenden Überlegungen hervorgeht. Ein Zusammenhang zwischen dem mittleren Absorptionskoeffizienten $\bar{\varepsilon}$ und den Absorptionskoeffizienten der Komplexe ε_1 und ε_2

$$\bar{\varepsilon} = \frac{D_0}{[Fe(III)]_0}, \quad D_0 = \text{Anfangsabsorption der Lösung}, \quad [Fe(III)]_0 =$$

= Anfangskonzentration von Eisen(III) in der Lösung] kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_2 + \frac{1}{K_2} \left(\frac{\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}}{[TH]} - \frac{\bar{\varepsilon}}{K_1 [TH]^2} \right) \quad (1)$$

wobei K_1 und K_2 die Stufenstabilitätskonstanten der Komplexe sind. $\bar{\varepsilon}$ hängt linear von der Größe ab, die sich in der Klammer von Gl. (1) befindet, was auf die Richtigkeit der Annahme von zwei komplexen Ionen hinweist (Abb. 2). Die Werte von ε_1 und K_1 betragen, wie wir früher festgestellt haben¹, 60,4 bzw. 2,2, und die jetzt berechneten Werte für den Komplex $Fe(TH)_2^{3+}$ bei $20^\circ C$ sind $\varepsilon_2 = 79,3$ und $K_2 = 1,31$ (Korrelationsfaktor 0,991). Die intermediären Komplexe sind also thermodynamisch recht instabil.

Die Reaktion zwischen Eisen(III)-Ionen und Thioharnstoff verläuft in einigen Minuten bis zum Ende (Abb. 3). Der sehr starke Einfluß der Konzentration von Thioharnstoff auf die Geschwindigkeit der Umsetzung zeigt, daß im Mechanismus der Reaktion eine Ein-

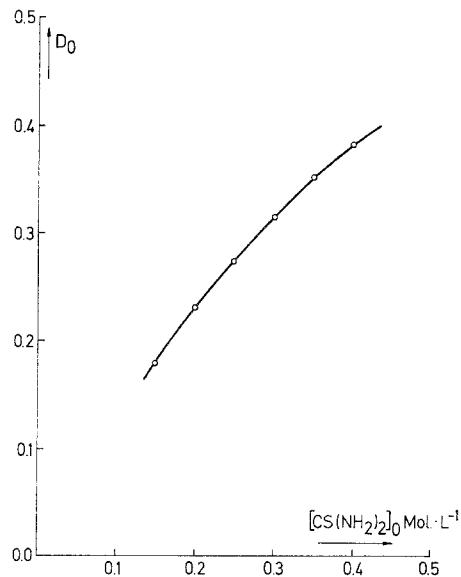


Abb. 1. Abhängigkeit der Anfangsabsorption D_0 von der Konzentration von Thioharnstoff. Reaktionsbedingungen: $[\text{Fe(III)}]_0 = 10^{-2} M$, $[\text{H}^+] = 1,0 M$, $\mu = 4,0$, Temp. 20°C

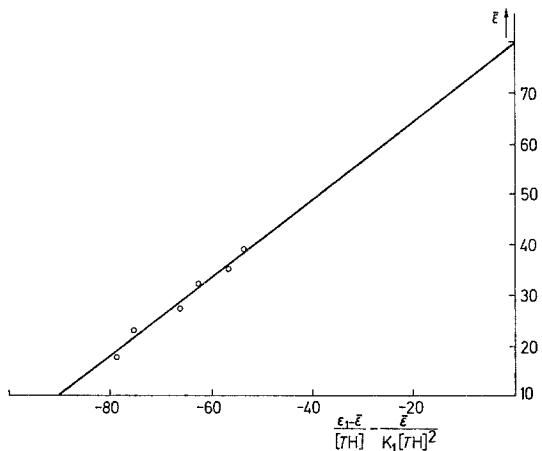
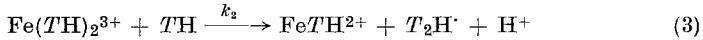
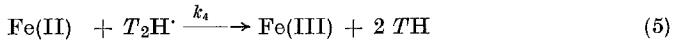
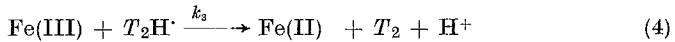


Abb. 2. Graphische Lösung der Gl. (1). Reaktionsbedingungen: $[\text{H}^+] = 1,0 M$, $\mu = 4,0$, Temp. 20°C

wirkung der nichtgebundenen Moleküle von Thioharnstoff auf die beiden Komplexe grundsätzliche Bedeutung hat:



Wir haben außerdem festgestellt, daß eine Zugabe von Fe^{2+} -Ionen die Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigt. Da die Fe^{2+} -Ionen mit Thioharnstoff nur sehr instabile Komplexe ergeben, kann ihre Wirkung nur durch die Reaktion mit dem intermediären Radikal T_2H^\cdot erläutert werden. Es kommen also folgende Reaktionen in Frage:



wobei T_2 = Formamidindisulfid, Fe(II) bzw. Fe(III) die in der Lösung anwesenden Formen von Eisen-Ionen sind.

Die Geschwindigkeit der Entstehung von Eisen(II) kann also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} &= k_1[\text{FeTH}^{3+}][\text{TH}] + k_2[\text{Fe}(\text{TH})_2^{3+}][\text{TH}] + \\ &+ k_3[\text{Fe(III)}][\text{T}_2\text{H}^\cdot] - k_4[\text{Fe(II)}][\text{T}_2\text{H}^\cdot] \end{aligned} \quad (6)$$

Die Konzentration des Radikals T_2H^\cdot beträgt, im Einklang mit dem Stationaritätsprinzip,

$$[\text{T}_2\text{H}^\cdot] = \frac{k_1 [\text{FeTH}^{3+}] [\text{TH}] + k_2 [\text{Fe}(\text{TH})_2^{3+}] [\text{TH}]}{k_3 [\text{Fe(III)}] + k_4 [\text{Fe(II)}]} \quad (7)$$

Die Gl. (6) erhält jetzt die Form

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Fe(II)}]}{dt} &= (k_1 [\text{FeTH}^{3+}] [\text{TH}] + \\ &+ k_2 [\text{Fe}(\text{TH})_2^{3+}] [\text{TH}]) \frac{2 k_3 [\text{Fe(III)}]}{k_3 [\text{Fe(III)}] + k_4 [\text{Fe(II)}]} \end{aligned} \quad (8)$$

Da die Komplexgleichgewichte sich momentan einstellen, kann jetzt, auf Grund der Bilanz der Eisen(III)-Konzentration

$$[\text{Fe(III)}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeTH}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{TH})_2^{3+}] \quad (9)$$

und unter Anwendung von molaren Absorptionskoeffizienten anstatt von Konzentrationen folgende Beziehungen zwischen der Absorption der Lösung und den Konzentrationen von Thioharnstoff und Eisen(III) aufgestellt werden:

$$D = \frac{\varepsilon_1 K_1 [TH] + \varepsilon_2 K_1 K_2 [TH]^2}{1 + K_1 [TH] + K_1 K_2 [TH]^2} [\text{Fe (III)}] \quad (10)$$

Die Konzentration von Eisen(II) ist die Differenz zwischen der

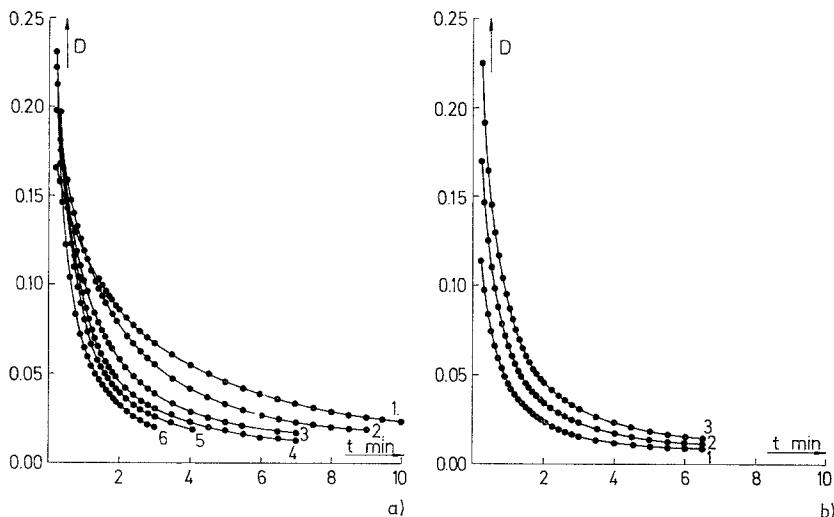


Abb. 3. Abfall der Absorption der Lösung ($\lambda = 520 \text{ nm}$) in der Zeit, Temp. 20°C . a) Anfangskonzentration von Eisen(III) $[\text{Fe(III)}]_0 = 10^{-2} M$, Konzentrationen von Thioharnstoff: $1 = 1,6 \cdot 10^{-1} M$, $2 = 2,0 \cdot 10^{-1} M$, $3 = 2,5 \cdot 10^{-1} M$, $4 = 3,0 \cdot 10^{-1} M$, $5 = 3,5 \cdot 10^{-1} M$, $6 = 4,0 \cdot 10^{-1} M$. b) Anfangskonzentration von Thioharnstoff $[\text{TH}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-1} M$, Konzentrationen von Eisen(III): $1 = 5 \cdot 10^{-3} M$, $2 = 7,5 \cdot 10^{-3} M$, $3 = 1 \cdot 10^{-2} M$

Anfangskonzentration von Eisen(III) und der laufenden Eisen(III)-Konzentration, d. h. $[\text{Fe(II)}] = [\text{Fe(III)}]_0 - [\text{Fe(III)}]$.

Mit Hilfe der Formel (10) erhalten wir nun:

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{1 + K_1 [\text{TH}] + K_1 K_2 [\text{TH}]^2}{\varepsilon_1 K_1 [\text{TH}] + \varepsilon_2 K_1 K_2 [\text{TH}]^2} (D_0 - D) \quad (11)$$

$[D_0 = \text{Anfangsabsorption der Lösung } (t = 0), D = \text{laufende Absorption}]$.

Die Gl. (8) kann jetzt folgend ausgedrückt werden, nach einem Übergang zu den Absorptionswerten:

$$-\frac{dD}{dt} = 2 k_3 \frac{(k_1 K_1 + k_2 K_1 K_2 [TH]) [TH]^2}{1 + K_1 [TH] + K_1 K_2 [TH]^2} \cdot \frac{D^2}{k_3 D + k_4 (D_0 - D)} \quad (12)$$

Aus der Gl. (12) geht hervor, daß im Anfangsstadium der Reaktion

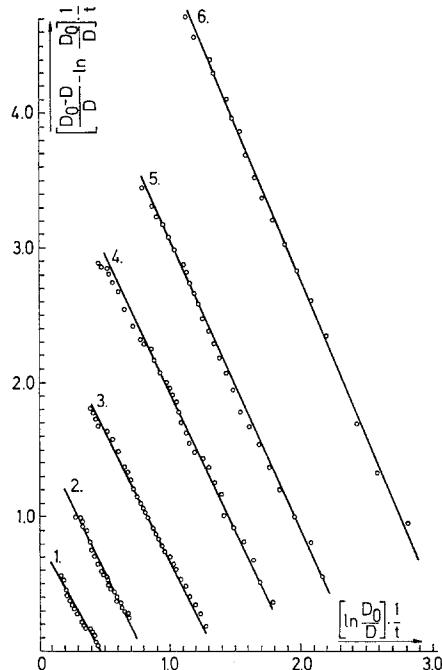


Abb. 4. Graphische Darstellung der Gl. (14). Konzentrationen von Thiopharnstoff: 1 = 0,15M, 2 = 0,20M, 3 = 0,25M, 4 = 0,30M, 5 = 0,35M, 6 = 0,40M

die Umsetzung nach einer kinetischen Gleichung erster Ordnung erfolgt, da zu dieser Zeit die Differenz $D_0 - D$ fast Null ist. Bei Beibehaltung konstanter Konzentration von Thiopharnstoff wird durch Integrieren der Gl. (12) folgende Beziehung erhalten:

$$(k_3 - k_4) \ln \frac{D_0}{D} + k_4 \frac{D_0 - D}{D} = 2 k_3 \frac{(k_1 K_1 + k_2 K_1 K_2 [TH]) [TH]^2}{1 + K_1 [TH] + K_1 K_2 [TH]^2} \cdot t \quad (13)$$

Gl. (13) kann in eine lineare Gl. (14) umgeformt werden:

$$\alpha = 2 \frac{k_3}{k_4} \gamma - \frac{k_3}{k_4} \beta \quad (14)$$

mit

$$\alpha = \left(\frac{D_0 - D}{D} - \ln \frac{D_0}{D} \right) \cdot \frac{1}{t} \quad (15)$$

und

$$\beta = \ln \frac{D_0}{D} \cdot \frac{1}{t} \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{(k_1 K_1 + k_2 K_1 K_2 [TH]) [TH]^2}{1 + K_1 [TH] + K_1 K_2 [TH]^2} \quad (17)$$

Abb. 4 zeigt die Resultate der kinetischen Messungen für 6 Konzentrationen von Thioharnstoff von $0,15M$ bis $0,40M$, bei einer Anfangskonzentration von Eisen(III) = $0,01M$. Die experimentellen Daten stimmen gut mit der Berechnung nach Gl. (14) überein. Die Geschwindigkeitskonstanten, mittels der Methode der linearen Regression berechnet, betragen:

$$k_1 = 3,55 \text{ l Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = 15,53 \text{ l Mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\frac{k_3}{k_4} = 1,94$$

Korrelationsfaktor $R = 0,993$.

Die durchgeföhrten Messungen zeigen, daß der Mechanismus der Reaktion zwischen Eisen(III) und Thioharnstoff einen ähnlichen Charakter aufweist, unabhängig von der Konzentration der Reaktanten: grundsätzliche Bedeutung hat die Reaktion zwischen den „nichtgebundenen“ und den durch Eisen(III) koordinierten Thioharnstoffmolekülen. Solche Umsetzungen sind bei der Ausbildung von Disulfidbindungen schon gefunden worden⁵. Die Zusammensetzung und Konzentration der intermediären Komplexe hängt jedoch vor allem wegen ihrer thermodynamischen Instabilität stark von den Reaktionsbedingungen ab. Diese Faktoren üben deshalb einen starken Einfluß auf den kinetischen Verlauf der Reaktion aus.

Literatur

¹ N. Pustelnik und R. Soloniewicz, Mh. Chem. **106**, 673 (1975).

² B. Jankiewicz und R. Soloniewicz, Chem. Anal. **17**, 101, 307 (1972).

³ T. Sugimura, N. Yasumoto und Y. Minoura, J. Polymer Sci. **A 3**, 2935 (1965).

⁴ *B. M. Mandal, U. S. Nandi und S. R. Palit, J. Polymer Sci. A 1, 7, 1407 (1969).*

⁵ *J. P. Candler, K. A. Taylor und D. T. Thompson, Reaction of Transition Metal Complexes. Elsevier Publ. Co. 1968.*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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