

**ÜBER DIOXIMINKOMPLEXE
DER ÜBERGANGSMETALLE.
LXXX. KATALYTISCHE
POLAROGRAPHISCHE REDUKTION
VON HYDROXYLAMIN IN ANWESENHEIT
VON EISEN(II)-DIOXIMINKOMPLEXEN**

F. MÁNOK*, E. KÖSZEGI*, CS. VÁRHELYI* und G. LIPTAY

Lehrstuhl für Anorganische Chemie,
Technische Universität, H-1521 Budapest

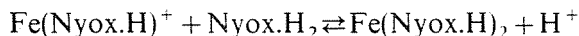
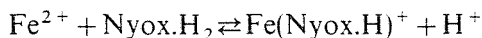
Eingegangen am 15. Januar 1988
Vorgelegt von Prof. Dr. J. Nagy

Abstract

The stability constants of the iron(II)-nyoximine chelates: $\text{Fe}(\text{Nyox. H})^+$ and $\text{Fe}(\text{Nyox. H})_2$ in aqueous NaClO_4 -Britton-Robinson buffer solutions have been determined polarographically. In the Fe(II)-nyoxime system appears a catalytic wave in the presence of hydroxylamine, with a half wave potential of -0.90 V (vs. SCE), suitable for the quantitative polarographic determination of hydroxylamine, also in the presence of hydrazine.

Einleitung

1,2-Cyclohexandiondioxim (Nyoxim: Nyox.H_2) bildet mit Eisen (II)-salzen in schwachsauren Lösungen ($\text{pH} \sim 4$) rotbraune, wasserlösliche Chelate:



Für die Bestimmung der Zusammensetzung und der Stabilität der Dioximinchelate der zweiwertigen Übergangsmetalle können spektrophotometrische, potentiometrische und in einigen Fällen auch polarographische Methoden verwendet werden[1–3].

In dieser Arbeit wurde das Fe^{2+} -Nyoxim-System auf polarographischem Wege untersucht.

* Fakultät der Chemischen Technologie, „Babes-Bolyai“ Universität, 3400-Cluj-Napoca, Rumänien

Resultate und Diskussion

Zuerst wurden die Polarogramme von Nyoxim in einem weiten pH-Bereiche aufgenommen (s. Abb. 1.)

Wie in der Abb. 1. ersichtlich, erscheint in sauren Lösungen nur eine einzige polarographische Stufe. Bei pH-Werten oberhalb pH=5 treten zwei Stufen (I und II) auf. In basischen Lösungen, über pH-Werten 9-10 kann man wieder nur eine polarographische Welle beobachten.

Die Änderung der Höhen der Stufen I und II als Funktion des pH-Wertes der Nyoxim-Lösungen ist in Abb. 2. dargestellt.

Da die Bildung der Eisen(II)-chelate mit Nyoxim durch die Erhöhung des pH-Wertes begünstigt wird, wurde eine Stammlösung mit pH = 11,98 (Britton-Robinson'sche Pufferlösung) für die Untersuchung des Fe(II)-Nyoxim-

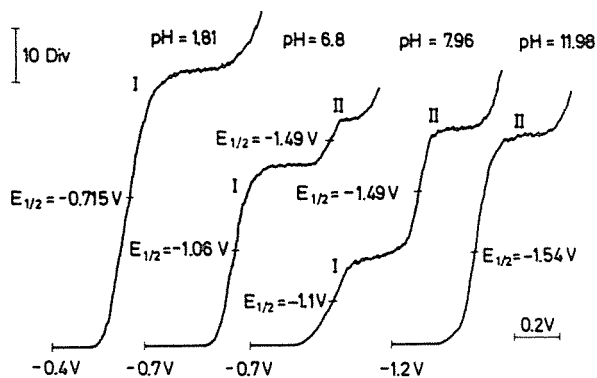


Abb. 1. Polarogramme des 1,2-Cyclohexandiondioxims bei verschiedenen pH-Werten. $[\text{Nyox}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$, $\text{NaClO}_4 = 0,1 \text{ M l}^{-1}$ Britton-Robinson'sche Pufferlösung; Empfindlichkeit: $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/Div}$

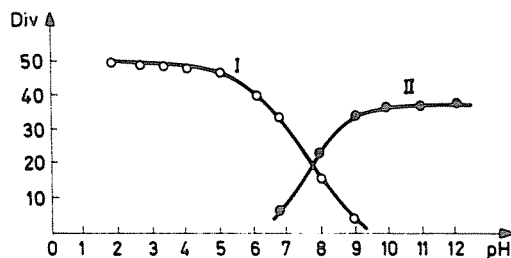


Abb. 2. Die Änderung der polarographischen Stufenhöhen I und II des Nyoxims in Funktion des pH-Wertes. $[\text{Nyox}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ Empfindlichkeit: $8 \cdot 10^{-8} \text{ A/Div}$

Systems gewählt. Eine charakteristische polarographische Kurve für dieses System ist in Abb. 3. wiedergegeben.

Wie ersichtlich, erscheinen in diesem Falle drei wohldefinierte Stufen. Die erste schlecht ausgebildete Stufe (I) beginnt bei $-0,6$ V (gegen ges. KE) und erhöht sich nur wenig bei einer Steigerung der Fe(II) Konzentration, wobei rasch ein Grenzwert erreicht wird.

Die Abb. 4. zeigt die Änderung der Höhen der Stufen II' und II als Funktion der Gesamtkonzentration von Eisen(II) bei konstanter Nyoximkonzentration ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l).

Die zweite, gut ausgebildete Stufe (II'), mit einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1,215$ V wächst nichtlinear mit der Konzentration des Eisens und nimmt dann langsam wieder ab (ein flaches Maximum bei einer Fe^{2+} Konzentration von $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Die Welle II mit einem $E_{1/2} = -1,54$ V kann der Reduktion von nichtkomplexiertem Nyoxim zugeschrieben werden. Wie zu erwarten, nimmt ihre Höhe mit steigender Fe(II)-Konzentration ab.

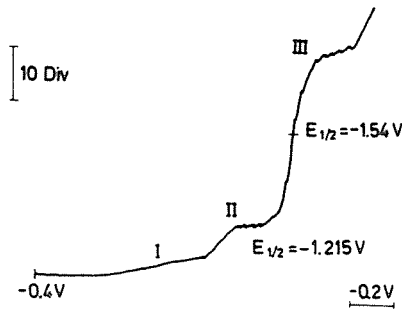


Abb. 3. Polarogramm des Fe(II)-Nyoxim-Systems. Britton-Robinson'sche Pufferlösung, pH = 11,98, $NaClO_4 = 0,1$ M l^{-1} . Empfindlichkeit: $6 \cdot 10^{-8}$ A/Div

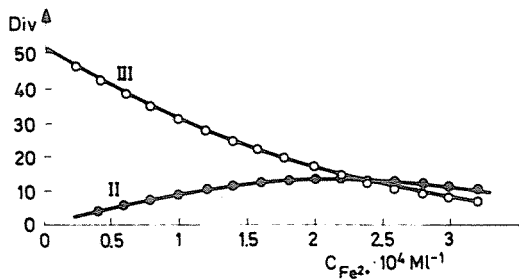


Abb. 4. Die Änderung der Stufenhöhen in den Polarogrammen des Fe(II)-Nyoxim-Systems in Funktion der Gesamtkonzentration des Fe(II): pH = 11,98

Mit Hilfe der Stufe II kann die Konzentration des freien Nyoxims bei jeder Zusammensetzung des Fe(II)-Nyoxim-Systems ermittelt und die Bildungsfunktion der Nyoximino-Fe(II)-chelate berechnet werden. Die Änderung der Bildungsfunktion (\bar{n}) der Komplexe als Funktion der freien Ligandkonzentration ist in Abb. 5. dargestellt.

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{Nyox}} - [\text{Nyox}]_0}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$$

(C_{Nyox} , $C_{\text{Fe}^{2+}}$ ist die analytische Konzentration des Nyoxims, bzw. des Eisens, $[\text{Nyox}]_0$ ist die Konzentration von nicht komplexiertem Nyoxim.)

Wie in der Abb. 5. ersichtlich, erreicht die Bildungsfunktion den Grenzwert 2 selbst bei einem großen Überschuß vom Ligand nicht. Dieser

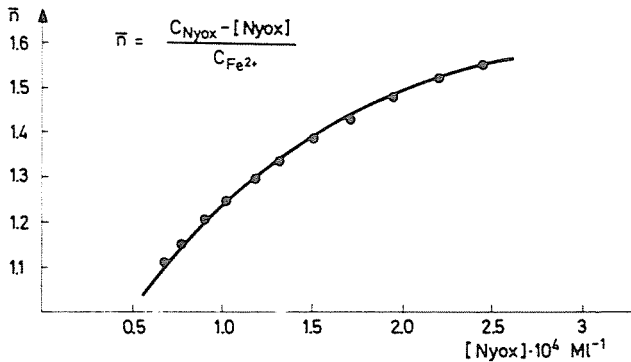


Abb. 5. Die Bildungsfunktion der Fe(II)-nyoximinkomplexe

Befund zeigt, daß in dem untersuchten System nur die Chelate: $\text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$ und $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ vorliegen.

Für die Berechnung der sukzessiven Bildungskonstanten (β_1 und β_2) wurde die graphische Methode von Rossotti und Rossotti verwendet[4].

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})\text{Nyox}_0} = \beta_1 + \beta_2 \frac{\bar{n}-2}{\bar{n}-1} [\text{Nyox}_0],$$

wobei $\beta_1 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox.H})]^+}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}_0]}$ und $\beta_2 = \frac{[\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Nyox}_0]^2}$ ist.

Die graphische Darstellung von $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[\text{Nyox}_0]}$ als Funktion von $\frac{\bar{n}-2}{\bar{n}-1} [\text{Nyox}_0]$ ergibt eine Gerade (s. Abb. 6.).

Der Schnittpunkt der Gerade mit der Ordinate ergibt den β_1 -Wert, und die Tangente der Gerade den β_2 -Wert.

$$\beta_1 = 5,10 \cdot 10^4 \quad \text{und} \quad \beta_2 = 3,08 \cdot 10^8$$

β_1 und β_2 sind vom pH-Wert der Lösung abhängig. Für die Berechnung der Konstanten β_1 und β_2 , die vom pH unabhängig sind, muß die Aciditätskonstante des Nyoxims (K_a) herangezogen werden ($K_a = 2,52 \cdot 10^{-10}$) [5]. Man erhält:

$$\beta_1 = \beta_1 \cdot \frac{K_a + [H^+]}{K_a} = 5,12 \cdot 10^4$$

$$\beta_2 = \beta_2 \cdot \frac{K_a + [H^+]^2}{K_a} = 3,11 \cdot 10^8$$

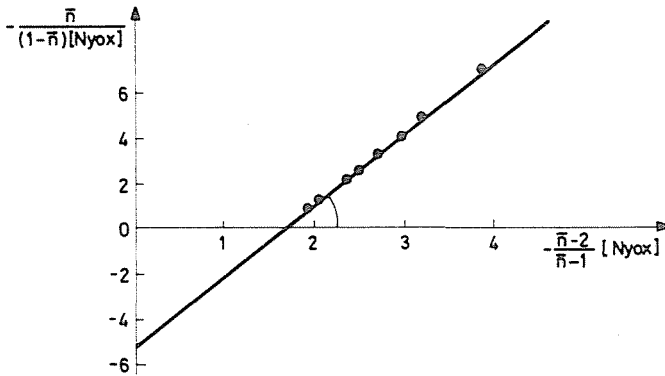


Abb. 6. Die graphische Darstellung der Rossotti'schen Gleichung für das Fe(II)-Nyoxim-System

Für die sukzessiven Stabilitätskonstanten wurden die folgenden Werte erhalten: $K_1 = 5,12 \cdot 10^4$ und $K_2 = 6,07 \cdot 10^3$

$$K_1 = \beta_1 \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{\beta_2}{K_1}; \quad \text{d.h.} \quad \text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$$

hat eine größere Stabilität als $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$. Diese Erscheinung ist charakteristisch für die meisten Komplexe des Typs $\text{M}(\text{Diox.H})^+$, $\text{M}(\text{Diox.H})_2$.

Auf Grund dieser Daten können die Mol % der Komponenten des untersuchten Systems (Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$ und $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$) im Gleichgewichtszustand berechnet werden (siehe Abb. 7.).

Wie in Abb. 7. zu sehen, erreicht die Konzentration (in Mol %) von $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ auch bei einem großen Überschuß an freiem Ligand ihren

maximalen Wert nicht, da unter solchen Bedingungen auch die beständigere Komplexform: $\text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$ noch vorhanden ist.

Die Abb. 8. zeigt die Änderung der $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ -Konzentration in Funktion der Gesamtkonzentration von Eisen (II).

Auf Grund dieser Beobachtung kann man annehmen, daß die zweite Stufe (II') des Polarogramms der Reduktion des $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ -komplexes entspricht.

Die Dioximin-komplexe des Eisens: $\text{Fe}(\text{Diox.H})_2$ und $\text{Fe}(\text{Diox.H})^+$ ($\text{Diox.H}_2 = \alpha\text{-Dioxim}$) sind sehr empfindlich gegenüber der Oxydationswirkung von gelöstem Sauerstoff.

Die gemischten Chelate: $[\text{Fe}(\text{Diox.H})_2(\text{Amin})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{Diox.H})_2(\text{Phosphin})_2]$ (sehr schwer löslich im Wasser) sind dagegen sehr beständig gegen Luftsauerstoff.

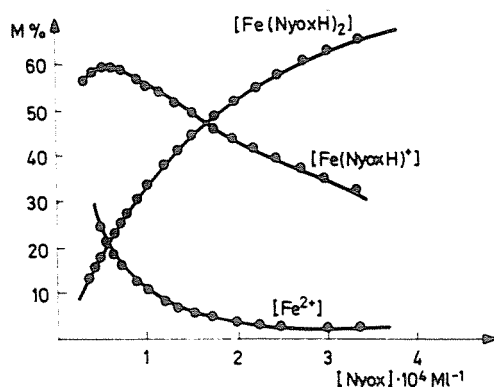


Abb. 7. Die Änderung der Molprozentage des $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$ und des $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ in Funktion der Konzentration des freien Ligands

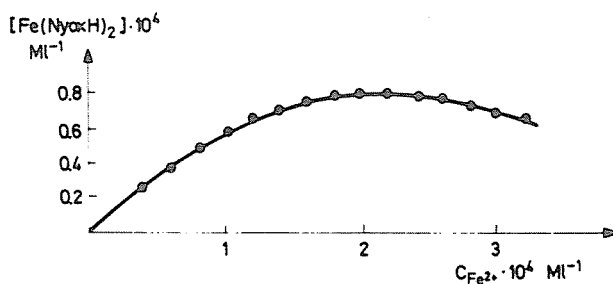


Abb. 8. Die Änderung der Konzentration des $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ in Funktion der Gesamtkonzentration des Eisens(II)

Unsere Versuche zur Stabilisierung des Fe(II)-Nyoxim-Systems mit Hydroxylamin führten zur Beobachtung, daß sich die polarographische Kurve in Gegenwart von Hydroxylamin wesentlich verändert.

Im Spannungsbereiche der ersten Stufe (I') des obenerwähnten Systems erscheint in Anwesenheit von Hydroxylamin eine wohl ausgeprägte Welle mit einem Halbstenpotentialwert von

$$E_{1/2} = -0,90 \text{ V (gegen ges. KE).}$$

Diese Welle zeigt eine Diskontinuität bei einem bestimmten Potentialwert und der Diffusionsstrom nimmt rasch ab. Nach diesem Spannungswert haben die beiden Polarogramme, in An- und Abwesenheit von Hydroxylamin

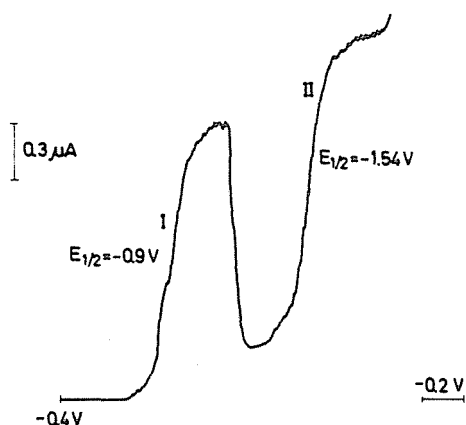


Abb. 9. Katalytische Welle des Hydroxylamins in dem Fe(II)-Nyoxim-System. Nyox = $4 \cdot 10^{-4}$ M l^{-1} ; Fe(II) = 10^{-4} M l^{-1} ; $NH_2-OH = 2 \cdot 10^{-4}$ M l^{-1} . Borax-pufferlösung: 0,05 M l^{-1} . Empfindlichkeit: $6 \cdot 10^{-8}$ A/Div

einen sehr ähnlichen Charakter. Die Höhe dieser diskontinuierlichen Stufe nimmt linearisch mit der Konzentration von Hydroxylamin zu. Diese Erscheinung ist für diffusionskontrollierte Vorgänge charakteristisch.

In einem anderen Versuch wurde die Konzentration von Hydroxylamin und Eisen(II) konstant gehalten und nur diejenige des Nyoxims verändert.

Wie in der Abb. 10. ersichtlich, erreicht die Höhe der diskontinuierlichen Stufe einen Grenzwert, wenn die Nyoxim-konzentration annähernd 7-mal kleiner, als diejenige des Hydroxylamins ist.

Das Auftreten dieser diskontinuierlichen Welle kann man folgendermaßen erklären:

Die erste Stufe (I), welche in Abwesenheit von Hydroxylamin auftritt, ist eine Adsorptionswelle. Bei der Reduktion von komplexiertem Fe(II), ändert nur das Zentralion seinen Oxydationsgrad. Die reduzierte Form des

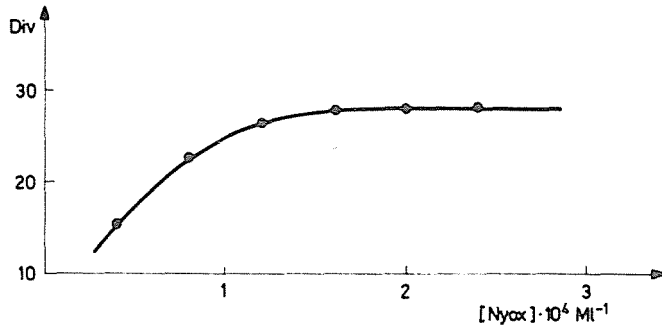
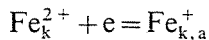
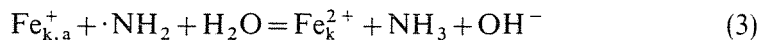
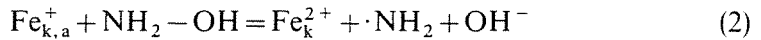


Abb. 10. Die Änderung der Höhe der katalytischen Welle mit der Gesamtkonzentration des Nyoxims $\text{Fe(II)} = 2.10^{-4} \text{ M l}^{-1}$; $\text{NH}_2\text{-OH, HCl} = 8.10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ Empfindlichkeit: 12.10^{-8} A/Div

Komplexes wird an das Oberfläche der Quecksilberkatode stark adsorbiert:



(Fe_k^{2+} : komplexiert, $\text{Fe}_{k,a}^+$: komplexiert und stark adsorbiert) wobei der Depolarisator regeneriert wird:



Die Reaktionen (2 und 3) verlaufen schnell, so daß der langsamste Vorgang die Diffusion des Hydroxylamins ist. Diese Welle besitzt also einen Pseudodiffusionscharakter.

Die Diskontinuität der katalytischen Welle, d.h. das rasche Abnehmen des Stromes bei einem bestimmten Potentialwert kann wahrscheinlich der irreversiblen Reduktion des komplexierten Liganden bei diesem Potentialwert zugeschrieben werden. Man kann annehmen, daß in diesen Bedingungen die katalytische Wirkung des Komplexes verschwindet.

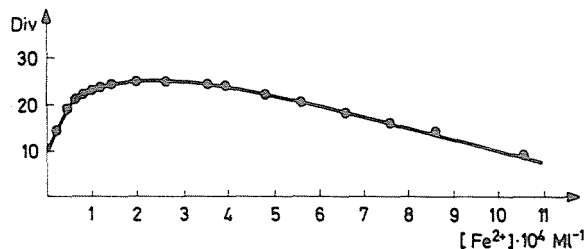


Abb. 11. Die Änderung der Höhe der katalytischen Welle mit der Gesamtkonzentration des Eisens(II) $\text{Nyox} = 4.10^{-4} \text{ M l}^{-1}$; $\text{NH}_2\text{OH.HCl} = 8.10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ Empfindlichkeit: 12.10^{-8} A/Div

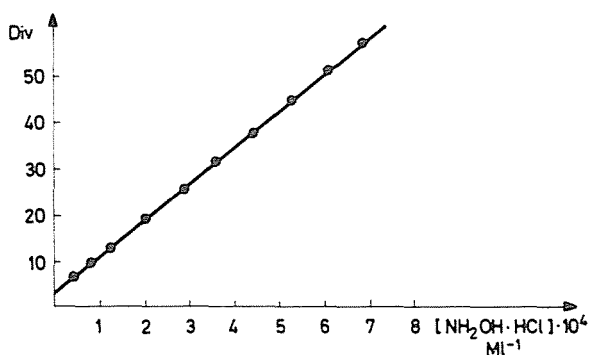


Abb. 12. Die Änderung der Höhe der katalytischen Welle mit der Konzentration des Hydroxylamins $Nyox = 4.10^{-4} \text{ M l}^{-1}$; $Fe(II) = 10^{-4} \text{ M l}^{-1}$ Empfindlichkeit: 6.10^{-8} A/Div

Der katalytische polarographische Strom des Hydroxylamins wurde auch in Anwesenheit von einigen anderen Systemen beobachtet. z. B. $Ti(IV) - NH_2-OH - H_2C_2O_4$ [6], $Fe(III) - NH_2-OH - N(CH_2-CH_2-OH)_3$ [7], $Ni(II) - NH_2-OH - CN^-$ [8], $W(VI) - NH_2-OH - L$. ($L = \text{Ascorbinsäure, Salicylsäure, Pyrokatechin}$) [9], $Ru(III) - NH_2-OH$.

Die katalytische polarographische Welle von Hydroxylamin im Gegenwart von $Fe(Nyox.H)^+$ und $Fe(Nyox.H)_2$ ermöglicht die quantitative Bestimmung dieser Substanz auf polarographischem Wege, wie aus der Kalibrationskurve (Abb. 12.) hervorgeht. Hydrazin stört diese Welle nicht. Daher kann Hydroxylamin auch neben den erwähnten Substanzen bestimmt werden.

Es ist bemerkenswert, daß die anodischen Wellen der beiden Verbindungen bei annähernd gleichen Potentialwerten liegen.

Experimenteller Teil

Die polarographischen Messungen wurden mit einem Polarograph Radelkis OH-102 (MOM-Budapest) mit Hilfe eines Adaptors Test-Rapid OH 991 durchgeführt. Die polarographische Zelle bestand aus einer Quecksilberelektrode und einer gesättigten Kalomelektrode. Tropfzeit: 0,3 Sek. Der gelöste Sauerstoff wurde durch einem starken, gereinigten Methanstrom aus den Proben entfernt. Die Probelösungen wurden in einem Ultrathermostat bei $20 \pm 0,1^\circ \text{ C}$ gehalten.

Stammlösung: eine Mischung von 0,1 Mol $NaClO_4$ und Britton-Robinson'sche Pufferlösung von verschiedenen pH-Werten. Konzentration der Reagenzien: Nyoxim: 4.10^{-4} M , $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ ($Fe(II)$): $0,4 - 13,2.10^{-4} \text{ M}$, Hydroxylaminchlorhydrat: $0,4 - 8,0.10^{-4} \text{ M}$.

Zusammenfassung

Es wurden die Stabilitätskonstanten der Eisen(II)-dioximinchelate: $\text{Fe}(\text{Nyox.H})^+$ und $\text{Fe}(\text{Nyox.H})_2$ in waßrigen NaClO_4 — Britton Robinson'sche-Pufferlösungen auf polarographischem Wege bestimmt (Nyox. H_2 = Nyoxim = 1,2-Cyclohexandiondioxim). Es wurde beobachtet, daß im Fe(II)-Nyoxim System in Anwesenheit von Hydroxylamin eine katalytische Welle mit einem Halbstufenpotential von $-0,90$ V (gegen gesätt. KE) auftritt. Diese Stufe kann zur quantitativen polarographischen Bestimmung von Hydroxylamin auch in Anwesenheit von Hydrazin verwendet werden.

Literatur

1. BURGER K., RUFF I.: *Talanta*, *10*, 329 (1963).
2. ASTAKHOVA E. K., SAVOSTINA V. M.; PESHKOVA V. M., *Zhur. fiz. Khim.*, *38*, 2299 (1964).
3. JILLOT R. A., WILLIAMS R. J. P.: *J. Chem. Soc.*, 1958, 462.
4. ROSSOTTI F. C., ROSSOTTI H.: *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill. Book Comp. Inc. New-York, Toronto, London, 1961, p. 83.
5. BLAZEK A., KORYTA J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, *18*, 326 (1953).
6. KORYTA J.: *Coll. Czech. Chem. Commun.*, *19*, 666 (1954).
7. TOROPOVA V. F.; ABERKO-ANTONOVICH A. A., *Zhur. analit. Khim.*, *27*, 116 (1972).
8. RACHISKAYA G. F., VAXOBOVA E. U., MILIAVSKII YU. S.: *Zhur. analit. Khim.*, *29*, 1482 (1976).
9. ERCH-KANG WANG, WEI CHIN SUNG, HUA HSUEH HSUEH PAO, *31*, 384 (1965); *Chem. Abstr.* *64*, 7360 (1966).

Dr. Ferenc MÁNOK	}	3400-Cluj-Napoca, Rumänien
Dr. Enikő KÖSZEGI		
Dr. Csaba VÁRHELYI		
Dr. György LIPTAY		