

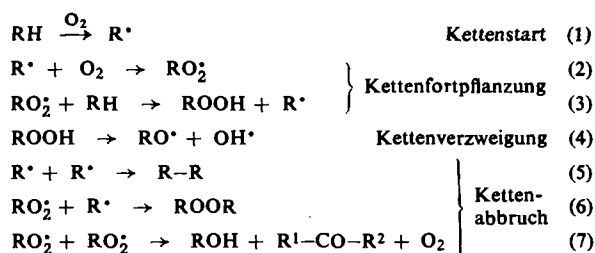
## Katalytische Wirkung von Übergangsmetallverbindungen bei der Flüssigphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen

Von N. M. Emanuel, Z. K. Maizus und I. P. Skibida[\*]

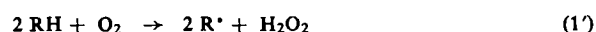
*Am Beispiel von Kobalt-, Kupfer- und Manganverbindungen wird gezeigt, in welcher Weise homogen gelöste Übergangsmetallverbindungen die Flüssigphasen-Oxidation von Kohlenwasserstoffen beschleunigen. Kinetische Betrachtungen an Modellsystemen und Vergleiche mit der unkatalysierten Reaktion bewiesen, daß die Katalysatoren an allen Elementarschritten der Oxidation beteiligt sind.*

### 1. Einleitung

Die unkatalysierte Oxidation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase kann nach folgendem Schema ablaufen [1, 2]:



In der Startphase der Oxidation bilden sich Radikale durch Einwirkung des Kohlenwasserstoffs auf den gelösten Sauerstoff in bimolekularer (Gl. (1)) oder termolekularer Reaktion.



Das Radikal  $\text{R}^{\bullet}$  setzt sich mit Sauerstoff zum Peroxyl-Radikal  $\text{RO}_2^{\bullet}$  um. Diese Reaktion (Gl. (2)) erfordert gewöhnlich keine Aktivierungsenergie; die

Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  liegt bei  $10^7$ – $10^8 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Aus Peroxyl-Radikalen und Kohlenwasserstoffen entstehen Hydroperoxide (Gl. (3)), und als Endprodukte erhält man u. a. Alkohole und Ketone (Gl. (4)–(7)).

Der Kettenabbruch findet hauptsächlich durch Rekombination von Peroxyl-Radikalen  $\text{RO}_2^{\bullet}$  statt (Gl. (7)), während bei genügend hohen Sauerstoffkonzentrationen allen Radikalen  $\text{R}^{\bullet}$  die Reaktion mit Sauerstoff gelang. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_7$  der Rekombination von  $\text{RO}_2^{\bullet}$  wurden für mehrere Kohlenwasserstoffe unter Verwendung intermittierenden Lichtes sowie des photochemischen Sekundäreffektes gemessen.  $k_7$  kann auch aus Änderungen der Chemolumineszenz [3] sowie ESR-spektroskopisch bestimmt werden [2, 4].

Homogene Katalysatoren bewirken wesentliche Änderungen aller Elementarschritte der Flüssigphasen-Oxidation. Diese Änderungen sollen im folgenden beschrieben werden.

### 2. Kettenstart durch Radikalbildung

#### 2.1. Unkatalysierte Radikalbildung aus Hydroperoxiden

Der Zerfall eines Hydroperoxids unter Bildung von Radikalen bei der unkatalysierten Oxidation organischer Verbindungen kann sowohl nach

[\*] Prof. Dr. N. M. Emanuel, Prof. Dr. Z. K. Maizus und I. P. Skibida  
Institut für Chemische Physik,  
Akademie der Wissenschaften der UdSSR  
Moskau V-334, Vorobjevskoje Chaussee 2-b

[1] N. N. Semenov: Chain Reactions. Goshimizdat, Moskau 1934; Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity (englische Übersetzung). Pergamon Press, Oxford 1958, Bd. 1; 1959, Bd. 2.

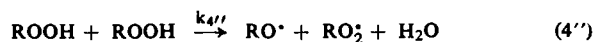
[2] N. M. Emanuel, E. T. Denisov u. Z. K. Maizus: Liquid-phase Oxidation of Hydrocarbons (englische Übersetzung). Plenum Press, New York 1967.

[3] A. A. Vichutinskii, Doklady Akad. Nauk SSSR 157, 150 (1964); Nature (London) 206, 292 (1965).

[4] J. A. Howard u. K. U. Ingold, J. Amer. chem. Soc. 89, 21 (1967).



als auch durch Wechselwirkung zweier Moleküle ohne ungepaarte Elektronen stattfinden<sup>[5,6]</sup>. Auf frühen Oxidationsstufen können die Reaktionen (4') oder (4'') ablaufen.



Die O–H-Bindung des in den beiden letzten Reaktionen gebildeten Wassermoleküls ist beträchtlich energiereicher als die aufgebrochene C–H-Bindung des Kohlenwasserstoffs oder die O–H-Bindung im Hydroperoxid. Folglich scheinen diese Reaktionen energetisch vorteilhafter zu sein als der unimolekulare Zerfall eines Hydroperoxids in Radikale nach Gl. (4).

Die Reaktionswärme für Gl. (4') beträgt in kcal/mol

$$q_{4'} = 118 - 35 - Q_{\text{C-H}} = 83 - Q_{\text{C-H}}$$

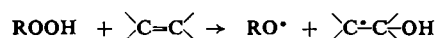
Mit  $Q_{\text{C-H}} < 90$  kcal/mol hat  $q_{4'}$  einen Wert von höchstens  $-7$  kcal/mol; Reaktion (4') scheint günstiger als Reaktion (4) mit  $q_4 \approx 35$  kcal/mol zu sein.

$$q_{4''} = 118 - 35 - Q_{\text{RO}_2\text{-H}} = 118 - 35 - 90 = -7 \text{ kcal/mol}$$

d.h. eine bimolekulare Verzweigung<sup>[5]</sup> durch Wechselwirkung zweier Hydroperoxidmoleküle ist gleichfalls energetisch günstig.

Die lineare Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Radikale von der Konzentration des Kohlenwasserstoffs (in einem inerten Lösungsmittel) ist ein Beweis für Reaktion (4'). Für die Messungen wurde die Inhibitor-Technik herangezogen. Ein derartiger Verlauf der Radikalbildung ließ sich z.B. bei *n*-Decyl-, Cumyl- und Cyclodecylhydroperoxid nachweisen<sup>[5-7]</sup>. Reaktion (4'') wurde bei der Oxidation von Olefinen entdeckt<sup>[8]</sup>. Spätere Studien des Zerfalls von Wasserstoffperoxid und tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart eines Inhibitors ergaben, daß eine Zwischenstufe auftritt, an der über Wasserstoffbrücken gebundene ROOH-Moleküle beteiligt sind<sup>[9]</sup>.

Wenn ein Hydroperoxid zerfällt, das in einem Olefin gelöst ist, können sich Radikale nach folgender Reaktion bilden<sup>[10]</sup>:



Mit hohen Ausbeuten können Radikale bei der Reaktion von Hydroperoxiden mit sauerstoffhaltigen Verbindungen entstehen, wie man sie als Endprodukte der Kohlenwasserstoff-Oxidation erhält. So bilden organische Säuren und Alkohole mit Hydroperoxiden

[5] Z. K. Maizus, I. P. Skibida u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 131, 880 (1960).

[6] V. L. Antonovskii, E. T. Denisov, I. Kuznetsov, Yu. Ya. Mekhryushev u. L. V. Solntseva, Kinetika i Kataliz 6, 815 (1965).

[7] I. V. Berezin u. V. G. Bykovchenko, Neftechimija 3, 376 (1963).

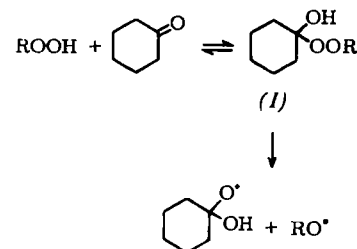
[8] J. Bateman, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 8, 147 (1954).

[9] E. T. Denisov u. V. V. Kharitonov, Neftechimija 6, 235 (1966).

[10] E. T. Denisov u. L. N. Denisova, Doklady Akad. Nauk SSSR 157, 907 (1964).

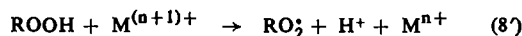
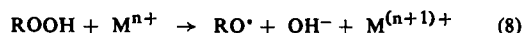
zunächst über Wasserstoffbrücken gebundene Zwischenstufen, die dann schneller als die freien Hydroperoxide in Radikale zu zerfallen scheinen<sup>[11,12]</sup>. Der Zerfall des Hydroperoxids des Methyläthylketons in Radikale wird durch Wasser oder Alkohole als Lösungsmittel um das Zehn- bis Zwanzigfache gesteigert.

Ein Hydroperoxid kann auch dadurch schneller zerfallen, daß es durch chemische Reaktion mit dem Lösungsmittel in ein labileres Hydroperoxid übergeht<sup>[21]</sup>. So wird z.B. die höhere Zerfallsgeschwindigkeit des tert.-Butylhydroperoxids in Gegenwart von Cyclohexanon auf die Bildung des labilen Zwischenprodukts (I) zurückgeführt.

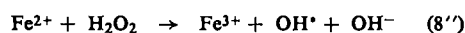


## 2.2. Radikalbildung aus Hydroperoxiden in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren

Übergangsmetallsalze beschleunigen den Zerfall der Hydroperoxide nach den Gleichungen (8) und (8').



In dieser Art soll nach *Haber* und *Weiss*<sup>[13]</sup> der Wasserstoffperoxidzerfall in Gegenwart zweiwertiger Eisenionen vor sich gehen:



Das Hydroxyl-Radikal bringt die Kettenreaktion des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls in Gang. – Organische Hydroperoxide zerfallen in wäßriger Lösung durch Einwirkung von Übergangsmetallsalzen leicht unter Bildung von Alkoxy-Radikalen<sup>[14,15]</sup>. In einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel läuft die Reaktion langsamer als in Wasser ab, jedoch noch beträchtlich schneller als der thermische Hydroperoxidzerfall.

Es gilt als erwiesen, daß die Hydroperoxide mit dem Katalysator in einem Kohlenwasserstoffmedium intermediär Komplexe bilden<sup>[16-18]</sup>. Der Mechanismus ihres Zerfalls in Radikale ist jedoch ebenso wenig be-

[11] L. G. Privalova, Z. K. Maizus u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 161, 1135 (1965).

[12] E. T. Denisov u. V. M. Soljanikov, Neftechimija 4, 458 (1964).

[13] F. Haber u. J. Weiss, Naturwissenschaften 20, 948 (1932).

[14] J. W. Fordham u. H. L. Williams, J. Amer. chem. Soc. 72, 4465 (1950); 73, 1638 (1951).

[15] R. G. Orr u. H. L. Williams, Canad. J. Chem. 30, 985 (1952).

[16] A. J. Chalk u. J. F. Smith, Trans. Faraday Soc. 53, 1214 (1957).

[17] H. Kropf, Liebigs Ann. Chem. 637, 92 (1960).

[18] V. Ya. Shlyapintokh, O. N. Karpukhin, L. M. Postnikov, I. V. Zakharov, A. A. Vichutinskii u. V. F. Tsepalov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, 1966.

kannt wie ihre Struktur und ihre Bildungs- sowie Zerfallsgeschwindigkeit.

Als Beispiel wurde der Zerfall von *n*-Decylhydroperoxid in Gegenwart von Kobaltstearat zwischen 60 und 100 °C untersucht [19, 20]. Diese Reaktion schreitet mit oder ohne Inhibitor (*N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin) gleich schnell fort ( $k = 1,3 \cdot 10^{-2}$  mol/l, s. Abb. 1). Man darf

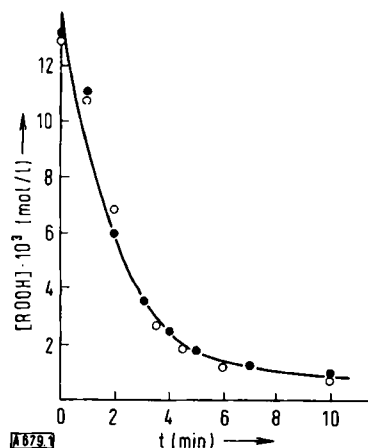


Abb. 1. Kinetik des Zerfalls von *n*-Decylhydroperoxid (ROOH) im Stickstoffstrom bei 80 °C. O: in Gegenwart von  $1,12 \cdot 10^{-3}$  mol/l Kobaltstearat; ●: in Gegenwart von  $1,11 \cdot 10^{-3}$  mol/l Kobaltstearat und  $8,3 \cdot 10^{-2}$  mol/l *N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin.

daraus folgern, daß *n*-Decylhydroperoxid ausschließlich in Radikale zerfällt (s. Gl. (4)). Deshalb wurde die Kettenverzweigung an diesem Beispiel ohne Zusatz eines Inhibitors studiert, wobei die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale aus dem Hydroperoxidverbrauch ermittelt wurde. Abbildung 2a zeigt die Bildungsgeschwindigkeit  $W_R$  der Radikale in Gegenwart von Kobaltstearat als Funktion der Ausgangskonzentration des Hydroperoxids  $[ROOH]_0$ .  $W_R$  nimmt linear mit der Hydroperoxidkonzentration zu bis zum Wert  $W_{max}$  und bleibt dann praktisch konstant. Dies beweist, daß die Radikalbildung über einen Hydroperoxid-Kobaltstearat-Komplex verläuft.  $\log(1/W_R - 1/(2W_{max}))$  gegen  $[ROOH]_0$  ist eine Gerade (Abb. 2b).

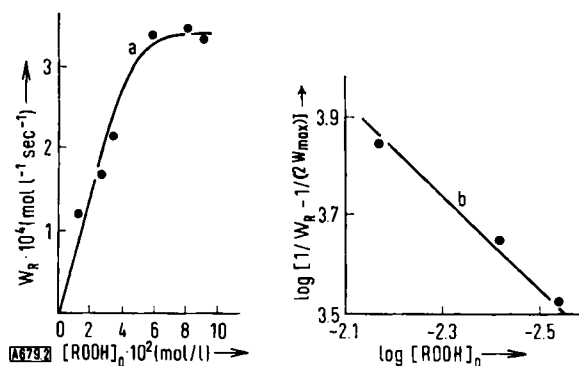


Abb. 2. a) Bildungsgeschwindigkeit  $W_R$  der Radikale beim kobaltstearatkatalysierten Zerfall von *n*-Decylhydroperoxid (ROOH) als Funktion von  $[ROOH]_0$ ; b)  $\log(1/W_R - 1/(2W_{max}))$  als Funktion von  $\log [ROOH]_0$ .  $T = 100$  °C,  $[CoSt_2]_0 = 1,14 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

[19] G. M. Bulgakova, Z. K. Maizus u. I. P. Skibida, Kinetika i Kataliz 7, 332 (1966).

[20] Z. K. Maizus, I. P. Skibida u. N. M. Emanuel, Ž. fiz. Chim. 40, 322 (1966).

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Hydroperoxids hängt vom Quadrat der Kobaltstearatkonzentration ab (Abb. 3). Folglich nehmen zwei Moleküle Kobaltstearat an der Radikalbildung teil.

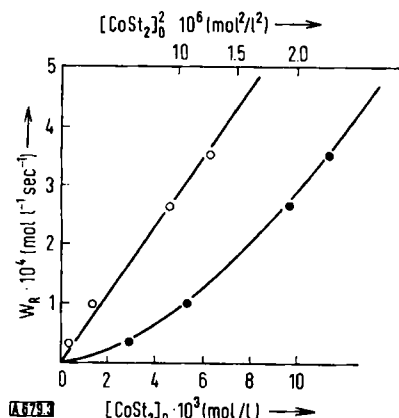
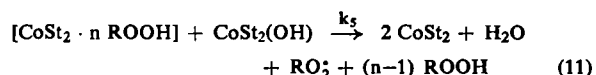
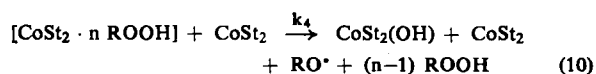


Abb. 3. Zerfallsgeschwindigkeit von *n*-Decylhydroperoxid als Funktion von  $[CoSt_2]_0$  (●) und  $[CoSt_2]_0^2$  (O).



$CoSt_2$  = Kobaltstearat

In diesem Fall beträgt die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale

$$W_R = k_4 [CoSt_2 \cdot n ROOH] [CoSt_2] + k_5 [CoSt_2(OH)] [CoSt_2 \cdot n ROOH]$$

Durch Einsetzen von  $[CoSt_2]$  für  $[CoSt_2(OH)]$  in

$$d [CoSt_2(OH)]/dt = k_4 [CoSt_2] [CoSt_2 \cdot n ROOH] - k_5 [CoSt_2(OH)] [CoSt_2 \cdot n ROOH]$$

erhält man

$$W_R = 2 k_4 [CoSt_2] [X] \quad (12)$$

mit  $[X] = [CoSt_2 \cdot n ROOH]$ .

Unter der Annahme, daß sich das Gleichgewicht rasch genug einstellt und nicht durch Verbrauch des Komplexes gestört wird, ergibt sich

$$[X] = K [ROOH]^n [CoSt_2] \quad (13)$$

Da die Konzentration des Kobaltstearats immer beträchtlich geringer als die des Hydroperoxids ist, verringert die Komplexbildung die Hydroperoxidkonzentration nur gering, die des Kobaltstearats jedoch stark. Aus Gl. (12) und (13) und unter Berücksichtigung von  $[CoSt_2] = [CoSt_2]_0 - [X]$  und  $[ROOH] = [ROOH]_0$  erhalten wir für die Gesamtgeschwindigkeit des Hydroperoxidzerfalls [\*]

$$W_R = 2 k_4 K [CoSt_2]_0^2 [ROOH]_0^n / (1 + K [ROOH]_0^n)^2 \quad (14)$$

[\*]  $K$  ist das Produkt der Gleichgewichtskonstanten der Bildung des Komplexes mit einem bis  $n$  Hydroperoxidmolekülen (Dimension  $l^n/mol^n$ ). Aus Gl. (14) folgt, daß die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale in Gegenwart von  $CoSt_2$  einen Maximalwert erreicht und dann abnimmt. Im gegebenen Fall wurde der Bereich abnehmender Geschwindigkeit nicht erreicht, da das Hydroperoxid sich nicht in größerer Menge anhäufen konnte.

Die Reaktionsordnung  $n$ , bezogen auf das Hydroperoxid, die Gleichgewichtskonstante  $K$  der Komplexbildung und die Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  für den Zerfall des Komplexes in Radikale können aus den Werten in Abbildung 2 unter Berücksichtigung von Gl. (14) erhalten werden.

$k_4$  ist durch die maximale Geschwindigkeit des Hydroperoxidzerfalls bestimmt. Durch Differenzieren von Gl. (14) erhält man

$$[\text{ROOH}]^n = 1/K \quad (15)$$

Dann wird die maximale Zerfallsgeschwindigkeit

$$W_{\max} = k_4 [\text{CoSt}_2]_0^2/4 \quad (16)$$

Folglich kann  $k_4$  aus der bekannten Kobaltstearatkonzentration berechnet werden.  $k_4$  ist auch aus der Neigung der Kurve  $W_R$  gegen  $[\text{CoSt}_2]^2$  zu erhalten, wenn die Zerfallsgeschwindigkeit des Hydroperoxids von dessen Konzentration unabhängig ist (Abb. 3). Um  $n$  und  $K$  zu bestimmen, formuliert man Gl. (14) neu:

$$1/W_R - 1/(2 W_{\max}) = 1/(k_4 K [\text{CoSt}_2]_0^2 [\text{ROOH}]_0^n) \quad (17)$$

In logarithmischer Form lautet Gl. (17):

$$\log [1/W_R - 1/(2 W_{\max})] = \log (1/k_4 K [\text{CoSt}_2]_0^2) - n \log [\text{ROOH}]_0 \quad (18)$$

Die Reaktionsordnung  $n$ , nach der Methode der kleinsten Quadrate aus der Steigung der Kurve  $\log [1/W_R - 1/(2 W_{\max})]$  gegen  $\log [\text{ROOH}]_0$  (Abb. 2b) errechnet, beträgt 0,9. Der Hydroperoxid-Katalysator-Komplex scheint also ein Kobaltstearat- und ein Hydroperoxid-Molekül zu enthalten.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  für den Zerfall des Komplexes in Radikale, ermittelt aus  $W_{\max}$ , beträgt bei 100 °C  $1 \cdot 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Die Gleichgewichtskonstante der Komplexbildung ist  $K = 10 \text{ l/mol}$  (bei 100 °C). Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $k_4$  und  $K$  zwischen 60 und 100 °C erlaubte Abschätzungen der Aktivierungsenergie für die Radikalbildung aus dem ROOH-CoSt<sub>2</sub>-Komplex ( $E_4 = 24,5 \pm 0,8 \text{ kcal/mol}$ ) und der Bildungswärme des Komplexes ( $\Delta H = 10 \pm 0,6 \text{ kcal/mol}$ ). Die allgemeinen Ausdrücke für  $k_4$  und  $K$  können daher geschrieben werden als

$$k_4 = 2 \cdot 10^{17} \exp ((-24500 \pm 800)/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$K = 6 \cdot 10^{-5} \exp ((10000 \pm 600)/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Diese Resultate beweisen, daß die hohe katalytische Wirksamkeit der Kobaltsalze beim Zerfall von *n*-Decylhydroperoxid in Radikale auf dem größeren Wert der Geschwindigkeitskonstante  $k_4$  beruht. Sie ist beinahe tausendmal größer als beim unkatalysierten Zerfall.

Ein ähnlicher Mechanismus ist für den kobaltacetat-katalysierten Zerfall von Äthylphenylhydroperoxid postuliert worden<sup>[18]</sup>, der mit der Chemolumineszenz-Technik studiert wurde.

### 2.3. Radikalbildung aus Hydroperoxiden in Gegenwart von Kupferkatalysatoren

*n*-Decylhydroperoxid zerfällt in Gegenwart von Kupferstearat nicht ausschließlich in Radikale. In einem System mit Inhibitor wird weit weniger Inhibitor verbraucht als Hydroperoxid zerfällt. Zum Beispiel beträgt bei  $[\text{ROOH}]_0 = 0,047 \text{ mol/l}$  und  $[\text{InH}]_0 = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  die Zerfallsgeschwindigkeit von ROOH  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und der Verbrauch an Inhibitor  $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Deshalb wurde die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale in Gegenwart von Kupferstearat aus dem Verbrauch an Inhibitor (*N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin) bestimmt. Die Geschwindigkeit des Inhibitorverbrauchs war unabhängig von der Inhibitorkonzentration, d.h. der Inhibitor reagierte nur mit Radikalen und weder direkt mit dem Hydroperoxid noch mit anderen anwesenden Produkten.

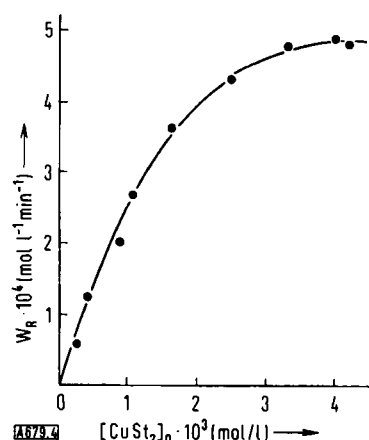


Abb. 4. Bildungsgeschwindigkeit  $W_R$  der Radikale beim Zerfall von *n*-Decylhydroperoxid als Funktion von  $[\text{CuSt}_2]_0$ .  $[\text{ROOH}]_0 = 0,047 \text{ mol/l}$ ,  $T = 80^\circ \text{C}$ .

Zum Unterschied zur Katalyse durch Kobaltstearat nimmt die Bildungsgeschwindigkeit  $W_R$  der Radikale in Gegenwart von Kupferstearat linear mit dessen Konzentration zu (Abb. 4). Die Radikalbildung ist also erster Ordnung, bezogen auf Kupferstearat. Abbildung 5 zeigt, daß  $W_R$  bei niedriger Hydroperoxid-

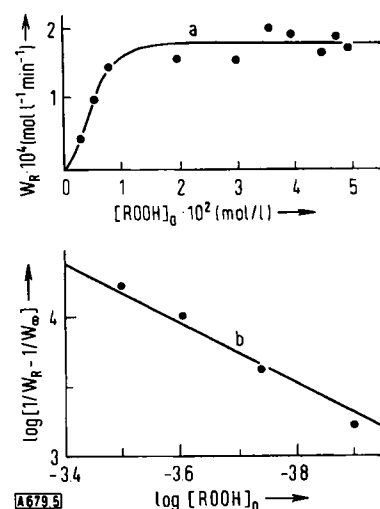
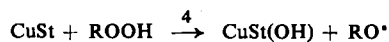
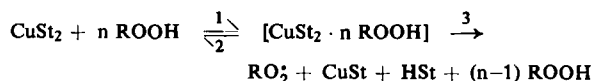


Abb. 5. a) Bildungsgeschwindigkeit  $W_R$  der Radikale beim kupferstearatkatalysierten Zerfall von *n*-Decylhydroperoxid ( $\text{ROOH}$ ) als Funktion von  $[\text{ROOH}]_0$ ; b)  $\log [1/W_R - 1/W_\infty]$  als Funktion von  $\log [\text{ROOH}]_0$ .  $T = 80^\circ \text{C}$ .

konzentration mit  $[\text{ROOH}]_0$  zunimmt und bei hohen  $[\text{ROOH}]$ -Werten davon unabhängig wird. Wie beim kobaltstearatkatalysierten Zerfall bilden sich die Radikale in Gegenwart von Kupferstearat durch Zerfall eines Hydroperoxid-Kupferstearat-Komplexes. Bei  $[\text{CuSt}_2] \ll [\text{ROOH}]$  wird alles Kupfer im Komplex gebunden, und eine Erhöhung von  $[\text{ROOH}]$  hat keinen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale. Der Zerfall des n-Decylhydroperoxids in Radikale in Gegenwart von Kupferstearat kann als



formuliert werden. Wenn man berücksichtigt, daß ein Inhibitormolekül mit zwei Radikalen reagiert und daß die Konzentration des einwertigen Kupfers konstant bleibt, erhält man

$$W_R = 2 k_3 [\text{CuSt}_2 \cdot n \text{ROOH}]$$

Unter der Annahme, daß das Gleichgewicht der Komplexbildung wie beim Kobaltstearat nicht durch den Zerfall des Komplexes in Radikale gestört wird, ergibt sich

$$W_R = k_3 K [\text{ROOH}]_0^n [\text{CuSt}_2]_0 / (1 + K [\text{ROOH}]_0^n) \quad (19)$$

Bei  $1 \ll K[\text{ROOH}]_0^n$  ist der  $W_R$ -Wert von  $[\text{ROOH}]$  unabhängig:

$$W_R = W_\infty = k_3 [\text{CuSt}_2]_0 \quad (20)$$

Aus Gl. (20) läßt sich ersehen, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  für den Zerfall des Komplexes in Radikale aus der Maximalgeschwindigkeit des der Radikalbildung entsprechenden Inhibitorverbrauchs bestimmt werden kann (Abb. 5).

Bei der Untersuchung des ROOH-Zerfalls in Gegenwart von Kupferstearat zwischen 60 und 100 °C ergab sich

$$k_3 = 1,1 \cdot 10^7 \exp(-15500/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Die Abhängigkeit von  $W_R$  von  $[\text{ROOH}]$  lautet in logarithmischer Schreibweise

$$\log(1/W_R - 1/W_\infty) = \log[1/(2 k_3 K [\text{CuSt}_2]_0)] - n \log[\text{ROOH}]_0 \quad (21)$$

Gl. (21) ermöglicht die Bestimmung von  $n$  und  $K$ . Aus den Werten der Abbildung 5a wurde  $n = 2$  und  $K = 1,1 \cdot 10^9 \exp(-8000/RT) \text{ l}^2/\text{mol}^2$  abgeleitet.

Die Experimente in Gegenwart von Kupfer- und Kobaltstearat ergaben, daß sich in beiden Fällen  $[\text{MSt}_2 \cdot n \text{ROOH}]$ -Komplexe bilden, die in Radikale zerfallen. Während der Kobaltkomplex ein  $\text{CoSt}_2$ - und ein ROOH-Molekül enthält, wird in Gegenwart von Kupferstearat ein  $\text{CuSt}_2$ -Molekül an zwei ROOH-Moleküle gebunden. Der Kupferkomplex zerfällt unimolekular, der Kobaltkomplex bimolekular unter Einschluß eines zweiten Kobaltstearatmoleküls.

In Gegenwart von Kupferstearat kann das Peroxyl-Radikal auch ohne Bildung von Radikalen zerfallen.

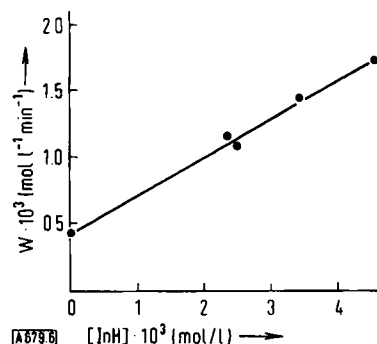
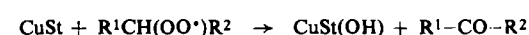


Abb. 6. Zerfallsgeschwindigkeit  $W$  von n-Decylhydroperoxid als Funktion der Inhibitorkonzentration.  $[\text{ROOH}]_0 = 0,047 \text{ mol/l}$ ,  $T = 80^\circ \text{C}$ . Katalysator: Kupferstearat.

Es wird vermutet, daß Manganstearat als Katalysator in gleicher Weise wirkt [21].

Die Einführung eines Inhibitors in das n-Decylhydroperoxid- $\text{CuSt}_2$ -System erhöht die Geschwindigkeit des nicht-radikalischen Hydroperoxidzerfalls. Abbildung 6 zeigt, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Hydroperoxidzerfalls linear mit der Inhibitorkonzentration zunimmt.

#### 2.4. Radikalbildung in peroxidfreien Systemen

Von großem Interesse ist die Möglichkeit des Kettenstarts in einem System, das einen Kohlenwasserstoff, gelösten Sauerstoff und einen Katalysator, aber keine Peroxide enthält. Wenn das Metall im Katalysator in seiner höchsten Wertigkeitsstufe vorliegt, kann der Kohlenwasserstoff in Radikale übergehen. Der Kettenstart durch  $\text{Co}^{3+}$ -Ionen scheint in wäßriger Lösung mit hohen Geschwindigkeiten stattzufinden, wie die Oxidation von Toluol, Alkoholen und Äthern durch Kobalt(III)-perchlorat zeigt [22, 23]. In einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel und Kobalt(III)-stearat als Katalysator können die Radikale nach



entstehen. Bei der Oxidation von Linolsäure in Benzol [24] und von 2-Methyl-2-buten in Essigsäure in Gegenwart von  $\text{Co}^{3+}$  ist die Geschwindigkeit des Kettenstarts eine lineare Funktion der Konzentration des dreiwertigen Kobalts [25].

In sauren Lösungen bei Raumtemperatur läuft Reaktion (22) mit Olefinen ausreichend schnell ab; ihre Aktivierungsenergie beträgt 27–29 kcal/mol und der präexponentielle Faktor  $10^{20} \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  [26].

Bei vielen Oxidationen scheinen Reaktionen des Typs (22) aber unbedeutend zu sein, da der katalysierte

[21] V. M. Goldberg u. L. K. Obukhova, Izvest Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 2217.

[22] T. A. Cooper, A. A. Clifford, D. J. Mills u. W. A. Waters, J. chem. Soc. (London) B 1966, 793.

[23] T. A. Cooper u. W. A. Waters, J. chem. Soc. London B 1967, 455, 464.

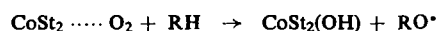
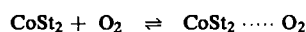
[24] F. W. Heaton u. N. Uri, J. Lipid Res. 2, 152 (1961).

[25] C. Bawn, A. Pennington u. C. Tiper, Discuss. Faraday Soc. Nr. 10, 282 (1951).

[26] C. Bawn u. J. Sharp, J. chem. Soc. (London) 1957, 1854.

Hydroperoxidzerfall beträchtlich schneller zu Radikalen führt. Katalysatoren wie Kobalt- und Mangansalze werden dem Kohlenwasserstoff gewöhnlich im zweiwertigen Zustand zugesetzt.

Ob zweiwertige Metallionen am Reaktionsbeginn zum Kettenstart beitragen oder ob sie erst nach der Bildung von Peroxiden wirken können, ist noch unbekannt. Folgende Reaktionen wurden vorgeschlagen [27, 28]:



Ein Beweis für diesen Vorschlag wurde bei der Oxidation von Linolsäuremethylester (RH) in Benzol in Gegenwart von Kobaltstearat gefunden [28]. Die Geschwindigkeit  $W$  dieser Reaktion hängt nicht von der Hydroperoxidkonzentration ab:

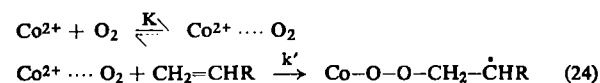
$$W = k [\text{RH}] [\text{CoSt}_2]$$

Eine Änderung der Polarität des Mediums durch Zugabe von Nitrobenzol verringert die Oxidationsgeschwindigkeit. Möglicherweise solvatisiert Nitrobenzol die Kobaltstearatmoleküle und verhindert damit die Bildung eines Komplexes mit Sauerstoff und folglich das Auftreten von Radikalen.

Die Radikalbildung im System  $\text{RH}/\text{O}_2/\text{M}^{2+}$  ist schwierig zu verfolgen, weil die schnelle Reaktion des entstandenen Hydroperoxids mit  $\text{M}^{2+}$  zu Radikalen das Studium der langsameren Reaktion mit Sauerstoff erschwert. In diesem Zusammenhang interessiert der Kettenstart bei der Oxidation des Styrols in Gegenwart von Kobaltstearat [29]. Das entstehende polymere Peroxid ist dem Katalysator gegenüber ziemlich passiv. In den Systemen Styrol/ $\text{O}_2$ /Kobaltstearat und Styrol/ $\text{O}_2$ /Kobaltacetylacetonat ließ sich zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten  $W$  den Styrol-, Sauerstoff- und Kobaltkonzentrationen proportional sind:

$$W = k [\text{Styrol}] [\text{O}_2] [\text{Co}^{2+}] \quad (23)$$

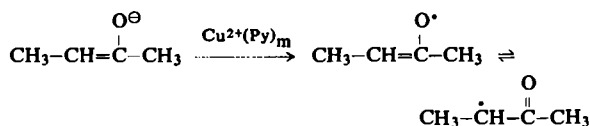
Gl. (23) ist mit der Radikalbildung durch termolekulare Reaktion und nach der Reaktionsfolge (24) vereinbar.



Die zweite Möglichkeit ist wahrscheinlicher. In diesem Fall beträgt die experimentelle Konstante  $k = k' \cdot K$ .

Beträchtlich komplizierter ist die durch Pyridin-Kupfer-Komplexe ( $\text{Cu}^{2+}(\text{Py})_m$ ,  $m = 1-4$ ) katalysierte Radikalbildung [30]. Bei der Oxidation von Methyläthylketon zeigte sich, daß diese Komplexe sehr wirksame Enolisierungskatalysatoren sind. Dies erklärt die Tatsache, daß Ketone unter den gegebenen Bedingungen

in Form ihrer Enole oder Enolate zu Radikalen oxidiert werden.

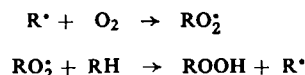


Heterogene Katalysatoren tragen ebenfalls zur Radikalbildung bei der Flüssigphasen-Oxidation organischer Verbindungen bei. So ließen sich Cyclohexen und 2-Methyl-2-buten in Abwesenheit eines Katalysators erst nach einer ziemlich langen Induktionsperiode oxidieren, während die Reaktion in Gegenwart von Mangandioxid sofort begann [31]. Ähnliche Resultate ergab die Flüssigphasen-Oxidation von Isobuten in Gegenwart von  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [32]. Isobuten lieferte in Gegenwart eines heterogenen Katalysators praktisch die gleichen Oxidationsprodukte wie in Gegenwart von Azodiisobutyronitril als Initiator. Dies beweist, daß die untersuchten heterogenen Katalysatoren nur an der Bildung der Radikale teilnehmen.

### 3. Kettenfortpflanzung

#### 3.1. Kettenfortpflanzung bei unkatalysierten Reaktionen

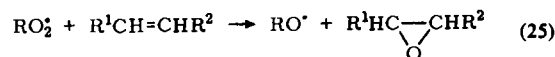
Bei der Kettenfortpflanzung der unkatalysierten Reaktionen wechseln folgende Elementarschritte miteinander ab:



Alle anderen Oxidationsprodukte wie Alkohole, Ketone oder Säuren bilden sich aus dem Hydroperoxid [33]. Wenn die Reaktion einige Zeit gelaufen ist, können die Peroxyl-Radikale  $\text{RO}_2^*$  mit dem Kohlenwasserstoff RH und auch mit den Oxidationsprodukten reagieren [34].

Die Geschwindigkeitskonstanten der Kettenreaktion von  $\text{RO}_2^*$  mit Kohlenwasserstoff, Hydroperoxiden und Alkohol [35] verhalten sich bei der Oxidation von Äthylbenzol wie 1:9:12 und bei der Oxidation von n-Decan wie 1:13:6,3. Alkohole und Peroxide reagieren also mit den Radikalen ungefähr zehnmal schneller als Kohlenwasserstoffe.

Bei der Oxidation von n-Decan entsteht eine Mischung isomerer sauerstoffhaltiger Verbindungen, denn die Oxidation äquivalenter  $\text{CH}_2$ -Gruppen ist gleich wahrscheinlich. — Alle isomeren Decanole haben dem Peroxyl-Radikal gegenüber praktisch die gleiche Reaktivität [36].



[31] J. Burger, M. C. Meyer u. J. C. Balaceanu, C.R. hebd. Séances Acad. Sci. 252, 2235 (1961).

[32] E.-A. Blyumberg, M. G. Bulygin, I. Ya. Margolis u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 150, 1066 (1963).

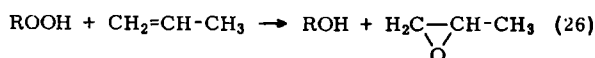
[33] L. S. Vartanyan, Z. K. Maizus u. N. M. Emanuel, Ž. fiz. Chim. 30, 682 (1956).

[34] Z. K. Maizus, I. P. Skibida, N. M. Emanuel u. V. N. Yakovleva, Kinetika i Kataliz 1, 55 (1960).

[35] I. P. Skibida, Z. K. Maizus u. N. M. Emanuel, Neftechimija 4, 82 (1964).

[36] I. P. Skibida, Z. I. Kulitskii u. Z. K. Maizus, Doklady Akad. Nauk SSSR 148, 1358 (1963).

Alkene können mit  $\text{RO}_2^\bullet$  ein Hydroperoxid oder ein Epoxid (Oxiran) liefern (Gl. (25)). In dieser Art soll z.B. die Oxidation von Styrol ablaufen<sup>[37]</sup>. Die Bildung von Epoxiden bei der Reaktion von  $\text{RO}_2^\bullet$  mit Olefinen wurde bei Studien der gemeinsamen Oxidation (s. Tabelle 1)<sup>[39]</sup> von Propen und Acetaldehyd bestätigt<sup>[38]</sup>. Nach Zusatz eines Inhibitors (2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol) wird kein Acetaldehyd mehr verbraucht. Trotzdem findet man etwas Propenoxid: es entsteht aus Propen in einer Prilezhaev-Reaktion (Gl. (26) und Abb. 7).



Die zeitliche Änderung der Konzentration von Propenoxid und Acetaldehyd während der Oxidation einer Methyläthylketon-Propen-Mischung scheint zu

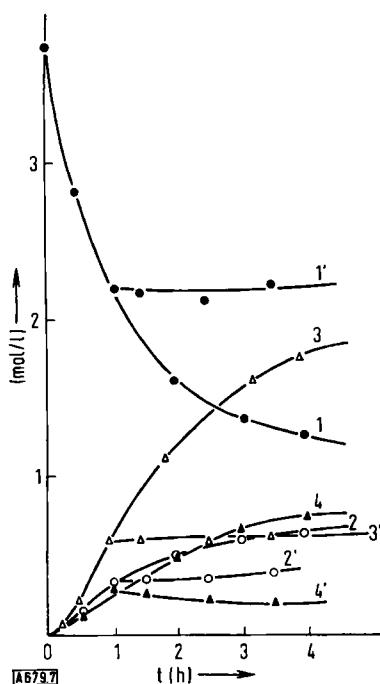


Abb. 7. Einfluß des Inhibitors 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol auf die Kinetik des Acetaldehydverbrauchs und die Ausbeuten bei der gemeinsamen Oxidation von Propen und Acetaldehyd in Benzol bei  $T = 75^\circ\text{C}$  und  $p_{\text{O}_2} = 50$  atm. Ziffern ohne Strich beziehen sich auf Experimente ohne Inhibitor; Ziffern mit Strich beziehen sich auf Versuche mit 0,02 mol/l 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, das eine Std. nach Versuchsbeginn zugegeben wurde.

Substanzen: Acetaldehyd (1,1'); Propenoxid (2,2'); Essigsäure (3,3'); Peroxid (4,4').

beweisen, daß das Propenoxid aus Acetaldehyd entsteht<sup>[40]</sup>. Daraus und aus der geringen Propenoxid-Ausbeute bei Abwesenheit eines Aldehyds – wenn z.B. eine Mischung von Propen und alkylaromatischen Kohlenwasserstoffen oxidiert wird – folgerten die

Autoren, daß die Struktur des Peroxyl-Radikals  $\text{RO}_2^\bullet$  wesentlich für die Bildung des Epoxids ist und daß Acylperoxyl-Radikale besonders wirksam sind.

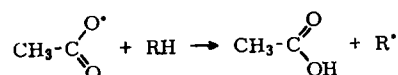
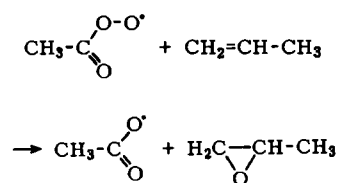


Tabelle 1. Beispiele für die gemeinsame Oxidation von Propen mit anderen oxidierbaren Verbindungen. Ausbeute bezogen auf die Zusatzkomponente.

Zusatzkomponente	T ( $^\circ\text{C}$ )	Propenoxid im Produkt (Gew.-%)	Ausb. (%)
Acetaldehyd	60–80	34	70
Propionaldehyd	70	12	50
Methyläthylketon	145	10	96
Butan	145	3	11
Cumol	130	3	9
Äthylbenzol	130	3	15

### 3.2. Kettenfortpflanzung bei katalysierten Reaktionen

Außer der Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen Übergangsmetallsalze das Verhältnis der Reaktionsprodukte. Dies beweist, daß die Katalysatoren an der Kettenfortpflanzung teilhaben. Wir konnten am Beispiel der Oxidation von n-Decan zeigen, daß der Zusatz von Kobaltstearat die Reihenfolge des Auftretens der Reaktionsprodukte und den Mechanismus des Kettenwachstums wesentlich ändert.

Die Reihenfolge der Bildung von Oxidationsprodukten in Gegenwart homogener Katalysatoren wurde mit der Technik des „offenen Systems“ ermittelt. Dabei werden die Reagentien kontinuierlich in ein Reaktionsgefäß eingeführt, sehr gut und sehr schnell vermischt und nach unvollständiger Reaktion fortlaufend abgezogen. Die reagierende Mischung ist also überall im Reaktionsgefäß gleich zusammengesetzt. Das Erreichen stationärer Konzentrationen an Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukten ist charakteristisch für ein solches System.

Bei einer einfachen Folgereaktion



sind die stationären Konzentrationen an Ausgangs- $[\bar{\text{A}}_i]$  und Zwischenprodukt  $[\bar{\text{B}}_i]$  durch Gl. (27) verknüpft.

$$k_1 [\bar{\text{A}}_i]^n - k_2 [\bar{\text{B}}_i]^{n_1} - v_i [\bar{\text{B}}_i]/V = 0 \quad (27)$$

$v_i$  ist die Fließgeschwindigkeit, bezogen auf das Volumen,  $V$  das Reaktorvolumen. Durch Ausführung der Reaktion mit verschiedenen Fließgeschwindigkeiten können  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $n$  und  $n_1$  bestimmt werden<sup>[41]</sup>. Für

[41] K. G. Denbigh u. F. M. Page, Discuss. Faraday Soc. Nr. 17, 145 (1954).

[37] F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 80, 2465 (1958).

[38] E. A. Blyumberg u. P. I. Valov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1966, 1334.

[39] E. A. Blyumberg, P. I. Valov, Yu. D. Norikov u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 167, 579 (1966).

[40] E. A. Blyumberg, M. G. Bulygin u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 166, 353 (1966).

komplizierte Kettenreaktionen, an denen Radikale beteiligt sind, kann Gl. (27) folgendermaßen geschrieben werden:

$$k_1 [R]_i [A]_i - k_2 [R]_i [B]_i - v_i [B]_i / V = 0 \quad (27')$$

Da eine Änderung von  $v_i$  eine Änderung der Radikalkonzentration bewirkt, scheint die Bestimmung von  $k_1$  und  $k_2$  hier nicht möglich.

Um die Geschwindigkeiten der Bildung und des Verbrauchs einer Verbindung in solch einem System zu messen, ist es notwendig, eine konstante Radikalkonzentration, d.h. eine konstante Konzentration des Radikalbildners A, aufrechtzuerhalten und gleichzeitig die stationäre Konzentration des Zwischenproduktes B zu ändern<sup>[42]</sup>. Dies kann erreicht werden, wenn man dem System neben A auch B zuführt. Wenn  $v_i$  konstant bleibt, werden die Konzentrationen von A und R ebenfalls konstant sein. Die Konzentration von B im stationären Zustand bei Experimenten mit und ohne Zugabe von B folgt Gl. (28) bzw. (29). Daraus läßt sich  $k_2$  nach Gl. (30) berechnen.

$$k_1 [R] [\bar{A}] - k_2 [R] [\bar{B}] - v [\bar{B}] / V = 0 \quad (28)$$

$$k_1 [R] [\bar{A}] - k_2 [R] [\bar{B}]_1 - v [\bar{B}]_1 / V + v [\bar{B}]_0 / V = 0 \quad (29)$$

$$1 + V k_2 [R] / v = [\bar{B}]_0 / ([\bar{B}]_1 - [\bar{B}]) \quad (30)$$

Bei Reaktionen erster Ordnung, bezogen auf B, können daher der  $k_2[R]$ -Wert und folglich die Geschwindigkeit des Verbrauchs der Zwischenprodukte aus der Steigung der Kurve  $[\bar{B}]_0$  gegen  $([\bar{B}]_1 - [\bar{B}])$  berechnet werden. Wenn B nach n-ter Ordnung verbraucht wird, gilt Gl. (31).

$$k_2 [R] V / v = ([\bar{B}]_0 + [\bar{B}]^n - [\bar{B}]_1^n) / ([\bar{B}]_1 - [\bar{B}]) \quad (31)$$

Wenn sich mehrere Isomere von B bilden, erlaubt diese Technik, die Geschwindigkeit des Verbrauchs jedes Isomeren getrennt zu bestimmen, indem man nur die Summe der gebildeten Isomeren analysiert<sup>[36]</sup>. Mit der oben beschriebenen Technik wurde der 2-Decanolverbrauch bei der Oxidation von n-Decan in Gegenwart von Kobaltstearat bestimmt<sup>[43]</sup>. Im stationären Zustand blieb die Konzentration des Hydroperoxids und damit die der  $RO_2$ -Radikale in allen Experimenten gleich (Abb. 8a). Die Geschwindigkeit und die effektive Geschwindigkeitskonstante des Alkoholverbrauchs wurden aus den Alkoholkonzentrationen berechnet, die sich im stationären Zustand bei Versuchen mit unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Alkohol einstellten (Abb. 8b). Die Geschwindigkeit der Alkoholbildung ergab sich aus der Geschwindigkeit seiner Anhäufung und seines Verbrauchs zu  $W_b^{ROH} = 0,14 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  [\*].

Um den Mechanismus der Alkoholbildung aufzuklären, wurden die Geschwindigkeiten der Alkohol-

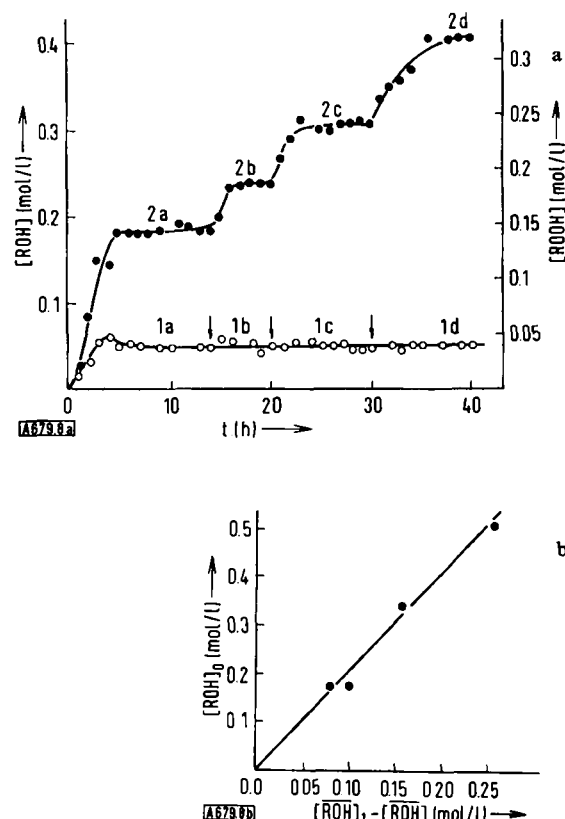


Abb. 8. a) Kinetische Kurven der Anhäufung von Hydroperoxiden (1) und Alkoholen (2) bei der kobaltstearatkatalysierten Oxidation von n-Decan im offenen System nach sukzessiver Zugabe von (a) reinem n-Decan; (b) 0,17 mol/l 2-Decanol in n-Decan; (c) 0,34 mol/l 2-Decanol in n-Decan; (d) 0,51 mol/l 2-Decanol in n-Decan; b)  $[\bar{ROH}]_1 - [\bar{ROH}]$  als Funktion von  $[\bar{ROH}]_0$ .  $[CoSt_2]_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  in der dem Reaktor zugeführten Lösung;  $T = 130^\circ \text{C}$ .

bildung und des Hydroperoxidverbrauchs verglichen, der nach Gl. (32) mit den bekannten Werten für  $k_4$  und  $K$  berechnet wurde.

$$W_v^{ROOH} = k_4 K [CoSt_2]^2 [ROOH] / (1 + K [ROOH])^2 \quad (32)$$

Die Zerfallsgeschwindigkeit des Hydroperoxids beträgt  $W_v^{ROOH} \leq 0,03 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , was etwa 25% der Bildungsgeschwindigkeit des Alkohols entspricht. Dies scheint zu beweisen, daß der Hauptanteil an Alkohol direkt aus  $RO_2$  gebildet wurde. Um eine weitere Bestätigung zu erhalten, wurde die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffverbrauchs  $W_v^{RH}$  gemessen und mit der der ROOH-Bildung verglichen:

$$W_b^{ROOH} = W_{\text{anhäuft}}^{ROOH} - W_v^{ROOH} \quad (33)$$

Bei  $W_v^{RH} = 0,27 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  beträgt  $W_b^{ROOH}$   $0,044 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , d.h. der Kohlenwasserstoff wird viel schneller verbraucht als sich Hydroperoxid bildet. Weiterhin gilt  $W_b^{ROOH} + W_b^{ROH} < W_v^{RH}$ . Das beweist, daß nicht nur Alkohol, sondern auch andere Produkte aus  $RO_2$  gebildet werden.

Die Bildungsgeschwindigkeiten von Ketonen und Säuren konnten aus den Konzentrationen dieser Produkte im stationären Zustand bei Experimenten mit und ohne Zugabe verschiedener Mengen 2-Decanol berechnet werden (Abb. 9).

[42] I. P. Skibida, Z. K. Maizus u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 144, 170 (1962).

[43] I. P. Skibida, Z. K. Maizus, S. K. Ivanov u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 167, 1105 (1966).

[\*] Die Indices b bzw. v bedeuten Bildung bzw. Verbrauch.



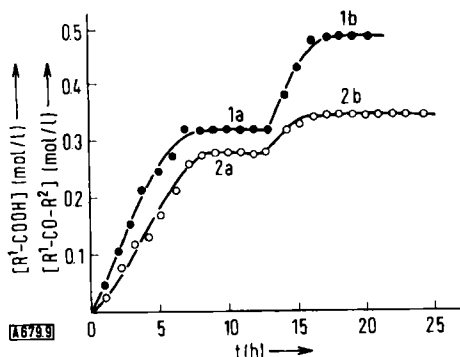


Abb. 9. Kinetische Kurven der Anhäufung von Ketonen (1) und Säuren (2) bei der kobaltstearatkatalysierten Oxidation von n-Decan im offenen System nach sukzessiver Zugabe von (a) reinem n-Decan; (b) 0,51 mol/l 2-Decanol in n-Decan.  $[\text{CoSt}_2]_0 = 6 \cdot 10^{-3}$  mol/l in der dem Reaktor zugeführten Lösung;  $T = 130^\circ\text{C}$ .

Da hier Säuren als einzige Endprodukte entstehen, kann die Gesamtgeschwindigkeit ihrer Bildung aus ihrer Konzentration im stationären Zustand bei Zugabe reinen n-Decans berechnet werden; sie beträgt  $W_b^{\text{Säure}} = 0,095 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Die Bildungsgeschwindigkeit der Säuren aus Ketonen kann aus der Differenz ihrer Konzentrationen im stationären Zustand nach Zugabe reinen und alkoholhaltigen Decans ermittelt werden.

$$(W_b^{\text{Säure}})_1 = K_{\text{Säure}} [\text{RO}_2] [\bar{\text{B}}]$$

$$= \frac{(v/V) ([\bar{\text{A}}]_1 - [\bar{\text{A}}])}{[\text{B}]_1 - [\bar{\text{B}}]} = 0,026 \text{ mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Hierin sind  $[\bar{\text{A}}]_1$  und  $[\bar{\text{B}}]_1$  die Konzentrationen der Säuren und Ketone bei Experimenten mit Alkoholzusatz und  $[\bar{\text{A}}]$  und  $[\bar{\text{B}}]$  die Konzentrationen bei Zugabe reinen n-Decans. Man erkennt, daß  $(W_b^{\text{Säure}})_1 < W_b^{\text{Säure}}$  ist.

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Ketone aus Alkohol und  $\text{RO}_2$  wurden ähnlich berechnet, wobei angenommen wurde, daß die Ketone ausschließlich zu Säuren oxidiert werden.

Tabelle 2. Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten der Produkte bei der kobaltstearatkatalysierten Oxidation von n-Decan (alle Angaben in  $\text{mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , Bedingungen wie in Abb. 9).

	Säuren	Ketone	Alkohole	Peroxide	Kohlenwasserstoffe
Gesamtbildungsgeschwindigkeit	0,095	0,12	0,12	0,044	—
Bildungsgeschwindigkeit aus $\text{RO}_2$	0,07	0,03	0,10	0,044	—
Verbrauchsgeschwindigkeit	—	0,026	0,07	0,03	0,27

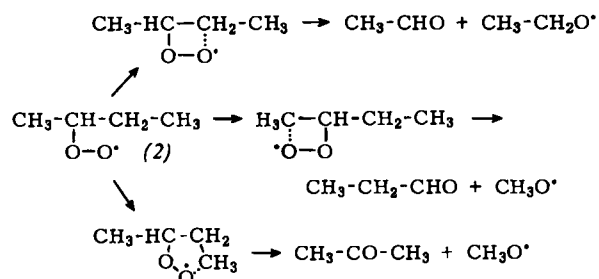
Wie Tabelle 2 zeigt, bilden sich Säuren, Alkohole und Peroxide hauptsächlich aus dem Peroxyl-Radikal  $\text{RO}_2$ . Daß die Hauptmengen an Alkoholen, Ketonen und anderen Oxidationsprodukten in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen direkt aus  $\text{RO}_2$  entstehen, wurde schon in [44–46] postuliert.

[44] E. T. Denisov, *Ž. fiz. Chim.* 32, 1269 (1958).

[45] P. A. S. Ravens, *Trans. Faraday Soc.* 55, 1768 (1959).

Auch heterogene Katalysatoren können zur Kettenfortpflanzung bei der Flüssigphasen-Oxidation beitragen [47]. Das Peroxyl-Radikal kann auf der Oberfläche von Feststoffen isomerisieren und anschließend unter Spaltung der C–C- oder C–H-Bindungen zerfallen. Das gleiche gilt für die Gasphasen-Oxidation [1, 48].

Der Zerfall von Peroxyl-Radikalen bei der Oxidation von n-Butan wurde in einem Metallreaktor bei 50 atm Druck zwischen 100 und  $200^\circ\text{C}$  verfolgt. Dabei entstanden auch niedermolekulare Verbindungen mit weniger als vier Kohlenstoffatomen. Da 2-Butylhydroperoxid nicht in Produkte mit weniger als vier Kohlenstoffatomen zerfällt, müssen die niedermolekularen Oxidationsprodukte wie Methanol, Äthanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und  $\text{CO}_2$  direkt aus dem 2-Butylhydroperoxyl-Radikal (2) gebildet werden, das vor dem Zerfall isomerisiert. Die  $\text{CH}_3\text{O}^{\cdot}$ -



und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{\cdot}$ -Radikale setzen die Kette durch Reaktion mit dem Ausgangsprodukt (Butan) unter Bildung von Alkoholen und  $\text{C}_4\text{H}_9$ -Radikalen fort. Unter diesen Bedingungen zerfallen die Radikale  $\text{RO}_2$  nur durch die Wirkung der Metalloberfläche (hier rostfreier Stahl).

Zu 10- bis 15-mal höheren Konzentrationen an 2-Butylhydroperoxid als im Metallreaktor kommt man in Glasgefäßen. Daneben entstehen Methyläthylketon und sek.-Butanol.

Die Zerfallsprodukte des 2-Butylperoxyl-Radikals werden bei allen diesen Reaktionen in weniger als 1-proz. Ausbeute gebildet (bezogen auf umgesetztes Butan). Am geringsten ist die Ausbeute in Glasgefäßen; beim Arbeiten in Stahlreaktoren nimmt sie zu. Eine Vergrößerung der Oberfläche des Reaktors durch Beschicken mit Fallkörpern aus rostfreiem Stahl erhöht die Ausbeute an Zerfallsprodukten nochmals.

Homogene und heterogene Katalysatoren scheinen gleichfalls eine wichtige Rolle bei der Bildung von Epoxiden aus Olefinen zu spielen [49]. Zum Beispiel beschleunigt Kobaltstearat die Entstehung von Propenoxid bei der gemeinsamen Oxidation von Propen und Acetaldehyd. Eine vielversprechende Synthese von Propenoxid beruht auf der Einwirkung von Äthyl-

[46] I. V. Berezin, E. T. Denisov u. N. M. Emanuel: *Oxidation of Cyclohexane* (englische Übersetzung). Pergamon Press, London 1966.

[47] E. A. Blyumberg, Yu. D. Norikov u. N. M. Emanuel, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 151, 1117 (1963).

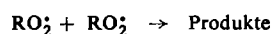
[48] Yu. D. Norikov u. E. A. Blyumberg, *Izvest. Akad. Nauk SSSR*, 1962, 1357; E. A. Blyumberg, A. V. Bobolev u. Yu. D. Norikov, *ibid.*, Ser. chim. 1964, 826.

[49] E. A. Blyumberg u. T. V. Filippova, *Neftechimija* 6, 863 (1966).

phenylhydroperoxid auf Propen<sup>[50]</sup>. Ein Zusatz von Molybdänsalzen und Salzen anderer Metalle erhöht die Ausbeute beträchtlich.

#### 4. Kettenabbruch

Der Kettenabbruch bei der Flüssigphasen-Autoxidation tritt durch Rekombination von Radikalen ein:



Diese Reaktion kann sowohl Peroxide (ROOR) und Sauerstoff als auch Alkohole, Ketone und O<sub>2</sub> liefern. Ähnliche Reaktionen wurden auch für den Kettenabbruch bei der katalytischen Oxidation vorgeschlagen. In Gegenwart von Übergangsmetallsalzen können stabile Produkte aber auch durch Wechselwirkung der Radikale mit den Metallionen in einem niedrigen Wertigkeitszustand entstehen; darauf scheint die hemmende Wirkung von Übergangsmetallsalzen zu beruhen. Ein derartiges Salz kann also eine Kette durch Reaktion mit Hydroperoxiden einleiten und durch Reaktion mit Peroxyl-Radikalen abbrechen.

In einigen Fällen konnte die hemmende Wirkung von Kobalt-, Kupfer- und Mangansalzen beobachtet werden<sup>[2, 51–54]</sup>. Die Möglichkeit der Hemmung und Beschleunigung von Reaktionen durch Übergangsmetallsalze führt zu einem sehr eigentümlichen Effekt, nämlich dem plötzlichen Übergang von Selbstbeschleunigung zu stationärem Verhalten bei sehr geringer Änderung der Metallionenkonzentration. Wenn z.B. n-Decan in Gegenwart steigender Mengen Kupferstearat oxidiert wird, sinkt die Induktionsperiode zunächst ab und nimmt dann allmählich zu, bis zu einer Kupferstearatkonzentration von 0,06 Mol-%. Bei 0,065 Mol-% CuSt<sub>2</sub> wächst die Induktionsperiode plötzlich von 30–40 min auf 15 Std.<sup>[55]</sup> Ähnliche Erscheinungen treten bei der Oxidation von n-Decan in Gegenwart von Manganstearat auf<sup>[56]</sup>.

Diese Phänomene werden der Teilnahme des Metallsalzes sowohl beim Start als auch beim Abbruch der Ketten zugeschrieben. Die hemmende Wirkung der Übergangsmetallverbindung scheint nicht nur vom Metallion, sondern auch vom Anion oder Liganden abzuhängen. Der Beitrag des Anions zur Oxidation von n-Decan wurde für Kupferstearat, -acetylacetonat und Bis(trioctylamin)kupfer(II)-chlorid bei 140 °C in Gegenwart von 20% Chlorbenzol (zur Verbesserung der Löslichkeit) nachgewiesen. Abbildung 10 zeigt, daß beim Acetylacetonat der Übergang nicht so plötz-

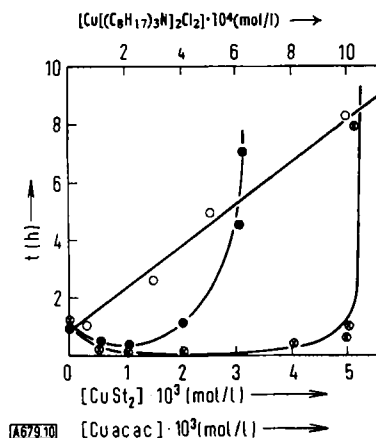
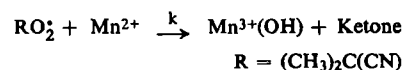


Abb. 10. Induktionsperiode der Oxidation von n-Decan/Chlorbenzol (4:1) als Funktion der Katalysatorkonzentration. Katalysatoren: (●) Kupferstearat; (●) Kupferacetylacetonat; (○) Bis(trioctylamin)-kupfer(II)-chlorid.

lich erfolgt und die kritische Kupferkonzentration etwas niedriger als beim Kupferstearat liegt.

$Cu[(C_8H_{17})_3N]_2Cl_2$  war unter den experimentellen Bedingungen katalytisch inaktiv. Die Induktionsperiode steigt linear mit der Konzentration, d.h. diese Verbindung hemmt die Oxidation.

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Reaktion



wurde mit der Chemolumineszenz-Technik bestimmt<sup>[57, 58]</sup>. Dazu ließ man Azodiisobutyronitril in Chlorbenzol als Lösungsmittel zwischen 60 und 80 °C mit strömendem Sauerstoff reagieren. Nach Erreichen einer stationären Radikalkonzentration wurde eine Manganstearatlösung in das Reaktionsgefäß eingeführt. Die Chemolumineszenz sank zuerst sprunghaft und stieg dann wieder mit dem Verbrauch an Mangan.  $k/k_7$  wurde aus der Zunahme der Chemolumineszenz ermittelt und  $k$  aus dem bekannten Wert für  $k_7$  bestimmt:  $k = 2,8 \cdot 10^8 \exp(-(4800 \pm 600)/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert kommt den Werten für die Rekombination der Peroxyl-Radikale nahe. Die Reaktion scheint über die intermediäre Bildung von  $St_2Mn-O-O-CHR^1R^2$  zu verlaufen, die in  $St_2Mn(OH)$  und  $R^1-CO-R^2$  zerfallen. Es entsteht tatsächlich ein basisches Mangan(III)-Salz; Ketone und  $Mn^{3+}$  bilden sich in äquimolaren Mengen.

Die entsprechende Konstante für Kobaltacetylacetonat wurde aus der Abnahme an  $Co^{2+}$  bestimmt<sup>[59]</sup>:  $k = 2,0 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des Acetylacetonats mit einem Styrolperoxyl-Radikal in Styrol beträgt  $k = 2,9 \cdot 10^9 \exp(-(7800 \pm 1500)/RT) \text{ l mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

Ferrocen in Konzentration unter  $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  hemmt die Oxidation<sup>[60]</sup>. Auch Kupfer-Amin-Kom-

[50] R. Landau, D. Brown, J. L. Russell u. J. Kollar, 7th int. Petroleum Congress, Preprints P.D. 18, S. 141.

[51] E. T. Denisov u. N. M. Emanuel, Usp. Chim. 27, 365 (1958).

[52] K. Ingold, Usp. Chim. 33, 1107 (1964).

[53] A. S. Kuz'minskii, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 4, 1682 (1962).

[54] A. T. Betts u. N. Uri, Makromolekulare Chem. 95, 22 (1966).

[55] L. G. Chuchukina, D. G. Knorre u. N. M. Emanuel, Ž. fiz. Chim. 33, 877 (1959).

[56] V. M. Goldberg, L. K. Obukhova u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 136, 1130 (1962); Neftechimija 2, 229 (1962).

[57] V. M. Goldberg u. L. K. Obukhova, Doklady Akad. Nauk SSSR 165, 860 (1965).

[58] K. C. Kooyman, J. Catalysis 4, 626 (1965).

[59] V. P. Shcheredin u. E. T. Denisov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1967, 1428.

[60] L. M. Postnikov, E. M. Tochina u. V. Ya. Shlyapintokh, Doklady. Akad. Nauk SSSR 172, 651 (1967).

plexe sind starke Inhibitoren. Wenn n-Decan in Gegenwart von Kupferstearat und *N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin oxidiert wird, kommt die Reaktion erst lange nach dem vollständigen Verschwinden des Inhibitors über die Induktionsperiode hinaus<sup>[61]</sup>. Bei Ausgangskonzentrationen von  $[\text{CuSt}_2]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$  mol/l und  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHC}_6\text{H}_5]_0 = 0,95 \cdot 10^{-3}$  mol/l wird der Inhibitor innerhalb von zwei Std. vollständig ver-

braucht, wogegen die Induktionsperiode ungefähr 16 Std. dauert. Ähnliche Effekte wurden bei Mischungen von Kupferacetylacetonat und Bis(trioctylamin)kupfer(II)-chlorid mit *N*-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin beobachtet.

Aus den hier beschriebenen Befunden geht hervor, daß die Salze und Komplexverbindungen der Übergangsmetalle in alle Oxidationsschritte eingreifen.

[61] V. N. Vetchinkina, Z. K. Maizus, I. P. Skibida u. N. M. Emanuel, Doklady Akad. Nauk SSSR 177, 625 (1967).

Eingegangen am 1. April 1968 [A 679]  
Übersetzt von Dr. C. Lafrenz, Burg/Fehmarn

## Elektrokristallisation von Metallen unter idealen und realen Bedingungen

Von Hellmuth Fischer[\*]

*Ideale Bedingungen bei der Elektrokristallisation – die sich nur angenähert realisieren lassen – würden zu einem fehlerlosen Einkristall führen, während unter realen Bedingungen ein von zahlreichen Baufehlern durchsetzter mono- oder polykristalliner Körper wächst. Für die elektrolytische Herstellung quasi-idealer Einkristalle muß man eine Überspannung zulassen, die mindestens die Aktivierungsenergie zur Bildung zweidimensionaler Keime aufbringt; andernfalls entsteht durch Wachstum über Schraubenversetzungen ein Realkristall. Die Potentialabweichung bei der Elektrokristallisation unter realen Bedingungen ist durch elektrochemische und/oder Kristallisationsüberspannung gegeben, die getrennt bestimmt werden können. Die Erforschung der Elektrokristallisation bietet auch gute Möglichkeiten für ein systematisches Studium der Entstehung von Fehlstrukturen in Realkristallen.*

### 1. Realkristall und Idealkristall

Die Frage nach der Entstehung der festen kristallisierten Materie ist ein sehr altes und fundamentales Problem. Anfang der Zwanzigerjahre glaubte man noch mit Volmer<sup>[1]</sup>, Becker und Döring<sup>[2]</sup>, Kossel und Stranski<sup>[3]</sup> – um nur einige der bekanntesten Forscher zu nennen – Kristalle könnten nur über eine ständig wiederholte Bildung zweidimensionaler Flächenkeime wachsen. Die Bildung zweidimensionaler Keime verlangt aber eine relativ hohe Aktivierungsenergie. Wird sie nicht aufgebracht, so müßte das Kristallwachstum bereits nach Auswachsen der ersten Netzebene aufhören.

Die Natur bringt es aber immer wieder fertig, Kristalle ohne einen solchen Aufwand an Keimbildungsarbeit wachsen zu lassen. Erst 1949 gelang Burton, Frank und Cabrera<sup>[4]</sup> mit ihrer Versetzungstheorie eine plausible

Erklärung dafür. Grundlage der Theorie ist das Vorhandensein von Schraubenversetzungen, die ein ständiges Weiterwachsen des Kristalls bei vernachlässigbar geringer Übersättigung erlauben.

In Abbildung 1 sei an dieses Wachstumsprinzip erinnert. Unter fortgesetzter Anlagerung von Gitterbausteinen schraubt sich die Versetzung mit einer Gang-

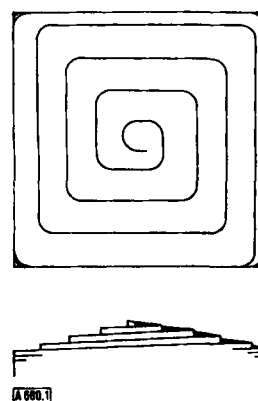


Abb. 1. Schema einer Schraubenversetzung (nach Frank et al. [4]).

[\*] Prof. Dr. Hellmuth Fischer  
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
der Universität  
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

[1] M. Volmer: Kinetik der Phasenbildung. Steinkopf, Dresden 1939.

[2] R. Becker u. W. Döring, Ann. Physik (5) 24, 719 (1935).

[3] a) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl. 1927, 135; b) J. N. Stranski, Z. physik. Chem. 136, 239 (1928).

[4] W. K. Burton, N. Cabrera u. F. C. Frank, Nature (London) 163, 398 (1949).

höhe von einem Atomabstand aus der Gitterebene heraus. So können z. B. Pyramiden entstehen. Das Wachstum einer solchen Schraubenversetzung spielt sich folgendermaßen ab<sup>[5]</sup>: Ausgehend vom Durchstoßpunkt

[5] R. Kaischew, E. Budewski u. J. Malinowski, Z. physik. Chem. 204, 348 (1955).