

## Über den Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff.

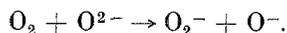
Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Trotz eines weiten und exakten Versuchsmaterials<sup>1</sup> und trotz vielfacher Bemühungen, der fallweise experimentell ermittelten Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff (Luft) einen das Gesamtbild der Erscheinungen umfassenden Mechanismus zugrunde zu legen, hat sich, scheint mir, ein solcher bisher nicht restlos aufstellen lassen. Die Frage mag berechtigt sein, ob aus diesem negativen Ergebnis nicht ein positiver Schluß gezogen werden kann, die — übrigens schon mehrfach diskutierte<sup>2</sup> — Folgerung, daß Oxydation durch Sauerstoff nur mittelbar erfolgt, über einen Weg, an dem die Molgattung  $O_2$  lediglich als Lieferant jener Molgattung beteiligt ist, die unmittelbar Oxydans ist. Ist dies der Fall, so muß in Hinblick auf die Rolle, die electron transfer bei Oxydationsvorgängen spielt, wohl als wahrscheinlich gelten, daß diese den Oxydationsschritt bewirkende Molgattung als Elektron-Empfänger zu fungieren vermag.

Auf Grund dieser Überlegungen habe ich kürzlich<sup>3</sup> gelegentlich einer Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat einen Mechanismus erwogen, dessen erster Schritt in Umsetzung zwischen  $O_2$  und  $O^{2-}$ -Ion besteht<sup>4</sup>:



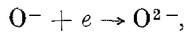
Von den solcherart gelieferten Molgattungen ist nun das Radikal  $O^-$  in der Tat Elektron-Empfänger:

<sup>1</sup> Aus älterer Zeit seien beispielsweise die Untersuchungen von *W. Reinders* und seiner Schule erwähnt [*W. Reinders* und *S. I. Vles*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **44**, 29, 249 (1925); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, *ibid.* **53**, 209, 231, 239 (1934)], aus neuerer Zeit die besonders sorgfältige Arbeit von *E. C. Fuller* und *R. H. Christ*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1644 (1941).

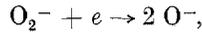
<sup>2</sup> Siehe hierüber die in Anm. 3 zitierte Arbeit.

<sup>3</sup> *Mh. Chem.* **80**, 771 (1949).

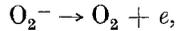
<sup>4</sup> Siehe u. a. *J. E. Lu Valle* und *A. Weissberger*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 1567 (1947); *M. J. Day* und *G. Stein*, *Nature* (London) **166**, 146 (1950).



das Radikal  $\text{O}_2^-$  aber sowohl Elektron-*Empfänger*:



als auch Elektron-*Sender*:



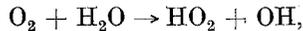
so daß hier der Schaffung *oxydierender* Agenzien die eines gleichzeitig *reduzierenden* Agens parallel geht. Es ist gerade dieser letztere zunächst wohl auffällige Tatbestand, der mir — wenigstens im Prinzip — für die Angemessenheit des angegebenen Mechanismus zu sprechen scheint, denn er vermag die vielfältigen Besonderheiten und insbesondere die oft geringen und selbst mangelnden Nutzeffekte zu deuten, die man bei Oxydationen durch Sauerstoff (Luft) vielfach beobachtet.

Die nachfolgenden Ausführungen gelten der Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff unter der Voraussetzung, daß der genannte erste Schritt in der Tat zutrifft. Soweit dies der Fall ist, wäre der Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff in seinen Hauptlinien unspezifisch; unter dieser Annahme sei der zu oxydierende Partner schlechthin mit X, seine Oxydationsstufe mit  $\text{X}^+$ , seine Reduktionsstufe mit  $\text{X}^-$  bezeichnet.

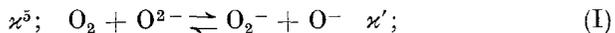
Ob den geschwindigkeitbestimmenden Schritten die Gleichgewichte



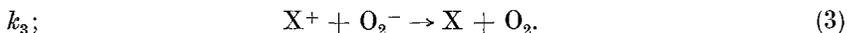
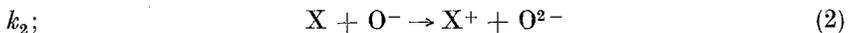
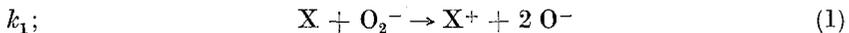
vorgelagert sind, die die Bildung der dann maßgeblichen Radikale bruttogemäß einer Art „Hydrolyse“ von  $\text{O}_2$  zuschreiben ließen,



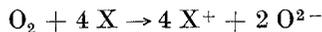
läßt sich kinetisch nicht entscheiden. Die vorliegende Darstellung läßt dem Primärschritt



unmittelbar die nachstehenden Teilschritte folgen:



Mithin ergibt sich für die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion  $[2 \cdot (\text{I}) + 1 \cdot (\text{I}) + 4 \cdot (\text{2}) + 1 \cdot (\text{3})]$




---

<sup>5</sup> Die den Reaktionen vorangesetzten  $\kappa$ ,  $\kappa'$  und  $k$ 's bezeichnen die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen auf die Zahl der „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit;  $\kappa'$  ist der im Rahmen des Primärschritts ( $\rightarrow$ ) gegenläufigen Umsetzung ( $\leftarrow$ ) zugeordnet.

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{X}^+)}{dt} &= -\frac{d(\text{X})}{dt} = 4\left(-\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right) = \\ &= k_1[\text{X}][\text{O}_2^-] + k_2[\text{X}][\text{O}^-] - k_3[\text{X}^+][\text{O}_2^-] = \\ &= \{k_1[\text{X}] - k_3[\text{X}^+]\}[\text{O}_2^-] + k_2[\text{X}][\text{O}^-]^6. \end{aligned}$$

Bildung und Verbrauch der Radikale führt zu (praktisch sofortiger) Einstellung eines (quasi-)stationären Gleichgewichtes (st), in welchem die Konzentration von  $\text{O}_2^-$  mit  $\zeta$  ( $= [\text{O}_2^-]_{\text{st}}$ ), jene von  $\text{O}^-$  mit  $\eta$  ( $= [\text{O}^-]_{\text{st}}$ ) bezeichnet sei. Dann gelten, wenn  $p$  der Sauerstoffdruck ist, die Stationaritätsbedingungen:

$$\text{für } \zeta: \quad \varkappa p [\text{O}_2^-] = \{\varkappa' \eta + k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\} \zeta,$$

$$\text{für } \eta: \quad \varkappa p [\text{O}_2^-] + 2 k_1[\text{X}] \zeta = \{\varkappa' \zeta + k_2[\text{X}]\} \eta.$$

Mit den Bezeichnungen:

$$\varkappa p [\text{O}_2^-] = A; \quad k_1[\text{X}] = \gamma_1; \quad k_2[\text{X}] = \gamma_2; \quad k_3[\text{X}^+] = \gamma_3$$

erhält man

$$\eta = \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2} \zeta$$

und weiterhin

$$\varkappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2} \zeta^2 + (\gamma_1 + \gamma_3) \zeta - A = 0,$$

woraus

$$\begin{aligned} \zeta = [\text{O}_2^-]_{\text{st}} &= \frac{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)}{2 \varkappa' (3 \gamma_1 + \gamma_3)} \left\{ \sqrt{1 + 4 A \varkappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)^2}} - 1 \right\} \\ &= \frac{k_2}{2 \varkappa'} \frac{[\text{X}] \{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\}}{3 k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]} \cdot P \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} \eta = [\text{O}^-]_{\text{st}} &= \frac{\gamma_1 + \gamma_3}{2 \varkappa'} \left\{ \sqrt{1 + 4 A \varkappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)^2}} - 1 \right\} \\ &= \frac{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]}{2 \varkappa'} \cdot P \end{aligned}$$

folgt, wo, wenn  $\frac{4 A \varkappa'}{k_2} = \frac{4 \varkappa' p [\text{O}_2^-]}{k_2} = K_1 \frac{p}{[\text{H}^+]^2}$  gesetzt wird,

$$P = \sqrt{1 + K_1 \frac{p}{[\text{H}^+]^2} \frac{3 k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]}{[\text{X}] \{k_1[\text{X}] + k_3[\text{X}^+]\}^2}} - 1.$$

Somit ergibt sich für die Oxydationsgeschwindigkeit:

$$\frac{d(\text{X}^+)}{dt} = (\gamma_1 - \gamma_3) \zeta + \gamma_2 \eta$$

<sup>6</sup> Mit eckiger Klammerung ist die bezügliche tatsächliche Konzentration bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 &= \frac{2 \gamma_1 \gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)}{\kappa' (3 \gamma_1 + \gamma_3)} \left\{ \sqrt{1 + 4 A \kappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)^2}} - 1 \right\} \\
 &= \frac{2 k_1 k_2}{\kappa'} \frac{[\text{X}]^2 \{k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]\}}{3 k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]} \cdot P.
 \end{aligned}$$

Ist  $\gamma_3 = k_3 [\text{X}^+] \doteq 0$ , mithin wenn entweder  $[\text{X}^+] \doteq 0$ , oder wenn  $k_3 \doteq 0$ , also  $\text{X}^+$  praktisch nicht befähigt ist, durch  $\text{O}_2^-$  ( $\text{HO}_2$ ) reduziert zu werden, so wird

$$\begin{aligned}
 \zeta_{\gamma_3 \doteq 0} &\doteq \frac{\gamma_2}{6 \kappa'} \left\{ \sqrt{1 + \frac{12 A \kappa'}{\gamma_1 \gamma_2}} - 1 \right\}, \\
 \eta_{\gamma_3 \doteq 0} &\doteq \frac{\gamma_1}{2 \kappa'} \left\{ \sqrt{1 + \frac{12 A \kappa'}{\gamma_1 \gamma_2}} - 1 \right\}
 \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
 \left( \frac{d(\text{X}^+)}{dt} \right)_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^7 = 0) &\doteq \frac{2}{3 \kappa'} \gamma_1 \gamma_2 \left\{ \sqrt{1 + K_2 \frac{p}{[\text{H}^+]^2 [\text{X}]^2}} - 1 \right\} \\
 &\doteq K_3 [\text{X}]^2 \left\{ \sqrt{1 + K_2 \frac{p}{[\text{H}^+]^2 [\text{X}]^2}} - 1 \right\}.
 \end{aligned}$$

Die Zusammenhänge vereinfachen sich, wenn *Extremfälle* vorliegen.

Ist

$$4 A \kappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)^2}, \text{ also } \sim \frac{k_2 k_1}{3} \frac{p}{[\text{H}^+]^2 [\text{X}] \{k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]\}} \ll 1,$$

so wird

$$\begin{aligned}
 \zeta &\doteq \frac{A}{\gamma_1 + \gamma_3}, \quad \eta \doteq A \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)}, \\
 \frac{d(\text{X}^+)}{dt} &\doteq 4 A \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_3} \doteq K_4 \frac{p}{[\text{H}^+]^2} \frac{[\text{X}]}{k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]}; \\
 \left( \frac{d(\text{X}^+)}{dt} \right)_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^7 = 0) &\doteq 4 A \doteq K_5 \frac{p}{[\text{H}^+]^2},
 \end{aligned}$$

eine Beziehung, die auch unmittelbar hätte angeschrieben werden können (Geschwindigkeit der Gegenreaktion,  $\kappa' \zeta \eta$ , verschwindend).

Ist

$$4 A \kappa' \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 (\gamma_1 + \gamma_3)^2} \gg 1,$$

so wird

$$\begin{aligned}
 \zeta &\doteq \sqrt{\frac{A}{\kappa'} \frac{\gamma_2}{3 \gamma_1 + \gamma_3}}, \quad \eta \doteq \sqrt{\frac{A}{\kappa'} \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2}}, \\
 \frac{d(\text{X}^+)}{dt} &\doteq 4 \gamma_1 \sqrt{\frac{A}{\kappa'} \frac{\gamma_2}{3 \gamma_1 + \gamma_3}} \doteq K_5^8 \frac{[\text{X}]}{[\text{H}^+]} \sqrt{p \frac{k_2 [\text{X}]}{3 k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]}}; \\
 \left( \frac{d(\text{X}^+)}{dt} \right)_{\gamma_3 \doteq 0} (= v_t^7 = 0) &\doteq K_6 \frac{[\text{X}]}{[\text{H}^+]} \sqrt{p},
 \end{aligned}$$

<sup>7</sup> Sofern  $[\text{X}^+]_{t=0} = 0$ .

<sup>8</sup> In  $K_5$  ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $\text{O}_2 + \text{O}_2^- \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{O}^-$  enthalten.

welch letztere Beziehung sich gleichfalls unmittelbar ergibt (vorgelegertes Gleichgewicht  $O_2 + O^{2-} \rightleftharpoons O_2^- + O^-$ ).

Man erkennt, wie wenig durchsichtig die Zusammenhänge zunächst erscheinen mögen, die die experimentell ermittelten Daten — Oxydationsgeschwindigkeit, Sauerstoffdruck, Säuregehalt, Substratkonzentration, Reaktionsausmaß — darbieten, sofern die Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff dem hier diskutierten Mechanismus entspricht.

### Zusammenfassung.

In Diskussion des vor kurzem dargelegten Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff werden die sich aus diesem ergebenden Beziehungen für die Oxydationsgeschwindigkeit entwickelt.