

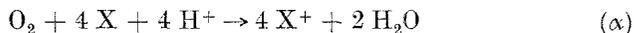
## Über einen mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff II.<sup>1</sup>

Von

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

(Eingelangt am 27. März 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

In Publikation I habe ich den Fall behandelt, daß die oxydative Wirksamkeit des Sauerstoffs lediglich auf Oxydation von X zu X<sup>+</sup> beschränkt sei<sup>2</sup>, daß also ausschließlich die Reaktion

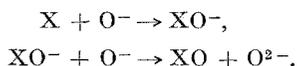


stattfinde. Wir wissen nun aber aus einer sehr umfangreichen, insbesondere älterer Zeit entstammenden Literatur, daß vielfach gleichzeitig

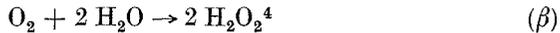
---

<sup>1</sup> Die kürzlich erschienene Publikation Mh. Chem. 82, 39 (1951) sei als I bezeichnet. Man wird aus deren Inhalt erkannt haben, daß daselbst nicht über „den“, sondern über „einen“ mutmaßlichen Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff berichtet wird, dessen Gestaltung dort zuzutreffen scheint, wo die Oxydationsgeschwindigkeit mit zunehmender Alkalität ansteigt. Aus Versehen wurde die beabsichtigte Abänderung der Überschrift von I unterlassen. — Wie ich an anderer Stelle ausführe, ist kaum zu erwarten, daß bei der Weite der möglichen Versuchsbedingungen die Geschwindigkeit der Aufnahme von Sauerstoff einer einheitlichen Formulierung fähig ist; erfolgt diese Aufnahme nicht geradezu über Parallellinien, von denen bald die eine, bald die andere hervortreten vermag, so dürfte sie über einen so stark verästelten Mechanismus vor sich gehen, daß das wechselnde Ausmaß der Aufteilungen des gesamten Reaktionsablaufes längs seiner Zweige jeweils einen scheinbaren Wechsel des Mechanismus vorzutauschen vermag. Die Literatur weist Fälle auf, in denen es steigende Azidität ist, die Sauerstoffaufnahme begünstigt. Ich beabsichtige, auf diesen Punkt in anderem Zusammenhange zurückzukommen.

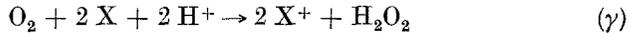
<sup>2</sup> Die Formulierung X → X<sup>+</sup> bedeutet natürlich keineswegs eine Einschränkung in der Zusammensetzung des tatsächlichen Oxydationsprodukts; läge z. B. Anlagerung eines O-Atoms vor, so würde gemäß der angenommenen Schreibweise der betreffende Oxydationsschritt lauten:



Wasserstoffsuperoxyd bzw. Peroxydbildung<sup>3</sup> eintritt. Soweit dies der Fall ist, liegen stöchiometrisch zwei Parallelreaktionen vor, die wir entweder als ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ):



oder als ( $\alpha$ ) und ( $\gamma$ ):



anschreiben können; während unabhängig von der Art der Beschreibung

$$\frac{d(\text{X}^+)}{dt} = - \frac{d(\text{X})}{dt} = - \frac{d(\text{H}^+)}{dt},$$

gilt dies nicht für die Sauerstoff-Stöchiometrie:

$$- \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{1}{4} \left( \frac{d(\text{X}^+)}{dt} \right)_{(\alpha)} + \frac{1}{2} \left( \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\beta)} = \frac{1}{4} \left( \frac{d(\text{X}^+)}{dt} \right)_{(\alpha)} + \left( \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{(\gamma)}.$$

In Hinblick auf das vorausgesetzte Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd fügt sich den in I erörterten Teilschritten (1), (2), (3) noch ein vierter Teilschritt an:



und dem dort gegebenen Ausdruck für  $\frac{d(\text{X}^+)}{dt}$  gesellt sich zu:

$$\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k_4 [\text{O}^-]^2.$$

Bezeichnen wir wieder die (quasi-) stationären Konzentrationen von  $\text{O}_2^-$  und  $\text{O}^-$  mit  $\zeta$  und  $\eta$ , so lauten nunmehr die Stationaritätsbedingungen:

$$\text{für } \zeta: \quad \kappa p [\text{O}^{2-}] = \{\kappa' \eta + k_1 [\text{X}] + k_3 [\text{X}^+]\} \zeta,$$

$$\text{für } \eta: \quad \kappa p [\text{O}^{2-}] + 2 k_1 [\text{X}] \zeta = \{\kappa' \zeta + k_2 [\text{X}] + k_4 \eta\} \eta,$$

die nun nicht mehr zu Proportionalität zwischen  $\zeta$  und  $\eta$ , sondern zu dem Zusammenhang

$$\eta = \frac{\gamma_2}{2 k_4} \left[ \sqrt{4 k_4 \frac{3 \gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2^2} \zeta + 1} - 1 \right]$$

führen; die weitere Rechnung ist durchführbar, ist aber so kompliziert, daß durchsichtige Ausdrücke für  $\zeta$  und  $\eta$  und in weiterer Folge für die Geschwindigkeiten von ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) nicht erhalten werden.

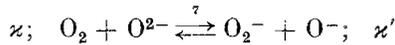
<sup>3</sup> Die weiteren Ausführungen behandeln lediglich Bildung und Bestand von Wasserstoffsuperoxyd.

<sup>4</sup> Die an Zunahme von freier Energie gebundene Reaktion ( $\beta$ ) bietet sich formal naturgemäß nur unter der Voraussetzung dar, daß Reaktion ( $\gamma$ ) unter Abnahme an freier Energie zu verlaufen vermag. Über  $\text{H}_2\text{O}_2$  führende Weiterbildung von Peroxyd bringt einen weiteren Abfall an freier Energie mit sich.

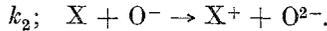
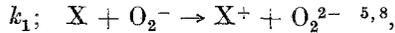
<sup>5</sup>



Liegt ( $\gamma$ ) allein vor, so teilt sich der Sauerstoff zu gleichen Äquivalenten zwischen  $X^+$  und  $H_2O_2$  auf. Unterbleibt Rückreduktion<sup>6</sup>, so folgen dem Primärschritte



die Teilschritte



Für die Geschwindigkeit der nunmehr voraussetzungsgemäß isolierten Reaktion ( $\gamma$ ) folgt daher

$$\frac{d(X^+)}{dt} = [X] \{k_1 [O_2^-] + k_2 [O^-]\}.$$

Bezeichnen wir wieder die stationären Konzentrationen von  $O_2^-$  und  $O^-$  mit  $\zeta$  und  $\eta$ , so gilt die Stationaritätsbedingung:

$$\kappa p [O^{2-}] = \{\kappa' \eta + k_1 [X]\} \zeta = \{\kappa' \zeta + k_2 [X]\} \eta,$$

demnach

$$\eta = \frac{k_1}{k_2} \zeta = \rho \zeta$$

und weiterhin

$$\kappa p [O^{2-}] = A = \kappa' \rho \zeta^2 + k_1 [X] \zeta;$$

hieraus erhalten wir

$$\zeta, (\eta) = \frac{k_2(k_1)}{2\kappa'} [X] \left\{ \sqrt{\frac{4\kappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} + 1} - 1 \right\}$$

und für die Oxydationsgeschwindigkeit

$$\frac{d(X^+)}{dt} = 2 \frac{d(H_2O_2)}{dt} = \frac{k_1 k_2}{\kappa'} [X]^2 \left\{ \sqrt{\frac{4\kappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} + 1} - 1 \right\}.$$

<sup>6</sup> Also unter Fortfall des Teilschrittes (3); (siehe I). Ein solcher ist wohl erstmalig von *F. Haber* erwogen worden, wie mir erst nachträglich bekannt geworden ist; siehe *J. Weiß*, *Naturwiss.* **23**, 64 (1935); *Trans Faraday Soc.* **31**, 668 (1935). — Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß das Radikal-Ion  $O_2^-$  bereits in einer aus dem *Haberschen* Karlsruher Institut stammenden Arbeit von *G. Just*, *Z. physik. Chem.* **63**, 385 (1908), das Radikal-Ion  $O^-$  bereits im Kreise *G. Bredigs* von *H. T. Calvert*, *Z. physik. Chem.* **38**, 513 (1902), diskutiert worden ist.

<sup>7</sup> Der Doppelpfeil  $\rightleftharpoons$  bedeutet maßgeblichen Bestand der Gegenreaktion. In Publikation I ist dieses Zeichen verdruckt; an Stelle von  $\rightleftharpoons$  ist  $\longleftrightarrow$  zu setzen.

<sup>8</sup> Bei lediglich intermediärer Zwischenbildung von  $O_2^{2-}$  zugunsten der Oxydation einer zweiten, durch Sauerstoff praktisch nicht oxydablen Molgattung liegt sogenannte Sauerstoffaktivierung vor unter Aufteilung des oxydierenden Sauerstoffs zu gleichen Teilen zwischen beiden Molgattungen.

Extreme:

$$\frac{4 \kappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} \ll 1, \quad \frac{d(X^+)}{dt} = 2 A = 2 \kappa^* \frac{p}{[H^+]^2};$$

$$\frac{4 \kappa' A}{k_1 k_2 [X]^2} \gg 1, \quad \frac{d(X^+)}{dt} = 2 \sqrt{\frac{\kappa^*}{\kappa'} k_1 k_2} \frac{[X]}{[H^+]} \sqrt{p}.$$

### Zusammenfassung.

In Verfolg der Publikation I wird Mechanismus und Kinetik für Oxydation durch Sauerstoff unter Wasserstoffsuperoxyd-Bildung entwickelt.