

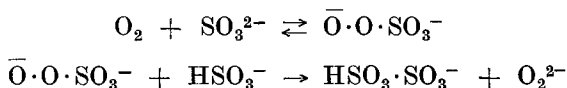
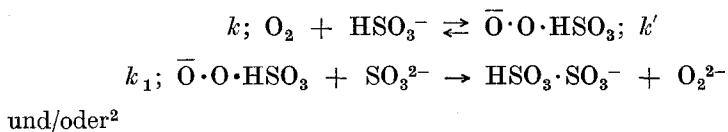
Über die thermische Autoxydation von Sulfit. Wirkungsweise negativer Katalysatoren.

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 5. April 1954.)

Der vom Verfasser angegebene Mechanismus des Autoxydationsvorganges in unbelichtetem wäßrigem System wird in erweitertem Umfang der Sulfitautoxydation zugrunde gelegt. In den Rahmen dieses Mechanismus ordnet sich, wie es scheint, auch die Wirkungsweise negativer Katalysatoren (Inhibitoren) ein.

In einer vorausgehenden Mitteilung¹ habe ich versucht, den Mechanismus der Autoxydation von Sulfit in unbelichtetem wäßrigem System jenem Typus einzugliedern, der auch für andere thermische Autoxydationen in saurer Lösung zu gelten scheint, und der diesfalls in den Reaktions-



* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Mh. Chem, 85, 722 (1954); siehe auch ebenda 85, 949 (1954).

² Die Koeffizienten k seien der an erster Stelle angeschriebenen Reaktion zugeordnet. — Ob beide Reaktionen parallel verlaufen, läßt sich zur Zeit mangels hinreichenden experimentellen Materials nicht entscheiden; ihr gleichzeitiger Bestand würde zu einer sehr erheblichen Komplikation der geltenden Geschwindigkeitsbeziehungen führen. — Der Koeffizient k_1 decke der Kürze halber auch die Geschwindigkeit bei Ersatz von $\bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3$ durch $\text{HO}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3$.

Tabelle I.

Autor	pH ⁶	Mol/L			10 ⁴	Mol/L · sec ⁻¹	10 ⁴	10 ⁴	10 ⁴	t° C
		[SO ₃ ²⁻] ₀	[HSO ₃ ⁻] ₀	[SO ₃ ²⁻] ₀ · [HSO ₃ ⁻] ₀						
R. u. V. ³	4,4	0,0..	100	0,0..	~ 0,003	2,1; 2,4	?	25°		
	5,5	2	98	0,02	0,03	1,5	?			
	5,7	3	97	0,03	0,04	1,5				
	8,0	100	13	0,11	(0,33)	(3)				
	6,4		86	0,12	0,12	1,0				
F. u. C. ⁴	5,79	174	162	0,19	0,5	4,4	4,41	25°		
R. u. V.	6,9	100	34	0,22	(0,15)	(0,7)	?			
F. u. C.	6,55	160	130	0,39	1,0	4,2	5,15			
	7,80	164	32	0,42	1,7	4,7	4,76			
	6,89	146	97	0,46	1,3	3,8	3,86			
	7,30	160	65	0,62	2,0	4,0	4,47			
B. ⁵	8,97	6000	100	59	3,9; 5,1	0,066; 0,086	179,5	20°		
	7,67	6000	2000	800	7,7	0,0096	170,0			

³ W. Reinders und S. I. Vles, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 249 (1925).

⁴ E. C. Fuller und R. H. Crist, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1644 (1941).

⁵ H. L. J. Bäckström, J. Amer. Chem. Soc. 49, 1460 (1927); Medd. Vetensk. Akad. Nobel Inst. 6, Nr. 15, 16, 17 (1927); Trans. Faraday Soc. 24, 601 (1928); Z. physik. Chem., Abt. B 25, 122 (1934); Naturwiss. 22, 170 (1934). — H. N. Abeya und H. J. L. Bäckström, J. Amer. Chem. Soc. 51, 90 (1929).

⁶ Die pH-Werte sind, soweit sie sich auf die Arbeit von Reinders und Vles beziehen, ihren teils auf Phosphat-, teils auf Acetatpuffer beruhenden Angaben entnommen; die übrigen pH-Werte sind unter Zugrundelegung der Dissoziationskonstante von HSO₃⁻ berechnet: $K = 6,43 \cdot 10^{-8}$ (25°) [H. V. Tartter und H. H. Garretson, J. Amer. Chem. Soc. 63, 808 (1941)]. Abhängigkeit der „Konstanten“ von der ionalen Konzentration blieb, da kaum mit Sicherheit zu berechnen, unberücksichtigt.

⁷ Der Index 0 bedeutet $t = 0$; $(SO_3^{2-})_0 = [SO_3^{2-}]_0 + [HSO_3^-]_0$.

$$^8 v_0 = \left(\frac{d(SO_4^{2-})}{dt} \right)_{t=0} \quad (\text{Mol/L; sec.}^{-1}).$$

⁹ φ ist das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit v und dem der letzteren zugeordneten $[SO_3^{2-}] \cdot [HSO_3^-]$ -Produkt. — Eine gesonderte Berechnungsart für φ erforderten die Angaben von *Reinders* und *Vles*⁸: Diese Autoren bestimmten den Oxydationsgrad in einer Na_2SO_3 -Lösung der Konzentration (c) 0,01 molar nach 10 Minuten während der Einwirkung von Sauerstoff. Der in φ zum Ausdruck kommende Zusammenhang zwischen dem $[SO_3^{2-}] \cdot [HSO_3^-]$ -Produkt und der Oxydationsgeschwindigkeit v führt für jeweils konstantes $[H^+]$ unter Beachtung der während des Oxydationsfortschrittes wechselnden Substratzusammensetzung zu der Beziehung

$$v = \frac{dx}{dt} = \varphi \frac{K [H^+]}{(K + [H^+])^2} (c - x)^2 = \varphi \varrho (c - x)^2,$$

wenn x die dem Zeitpunkt t zugeordnete Konzentration an gebildetem Sulfat bedeutet, woraus sich für φ aus dem nach 10 Min. beobachteten prozentischen Oxydationsausmaß p

$$\varphi = \frac{1}{10 \cdot 60} \cdot \frac{p}{0,01 (1 - p) \varrho} \quad [(\text{Mol/L})^{-1}; \text{sec.}^{-1}]$$

berechnet. Die Werte für $pH > 8$ scheinen — wohl nicht ihrem Verlaufe, aber ihrem Betrage nach — entsteht zu sein; sie sind in der Tabelle nicht aufgenommen.

¹⁰ $j = \frac{1}{2} \sum c z^2$, die ionale Konzentration.

zum Ausdruck kommt; ich wies gleichzeitig darauf hin, daß in diesen Reaktionslinien wohl die *Struktur* des Vorganges zu erblicken wäre, das gesamte Reaktionsgeschehen sich aber in diesen Schritten offenbar nicht erschöpft.

In nebenstehender Tabelle 1 seien jene Ergebnisse zusammengefaßt, die den weiteren Ausführungen zunächst zugrunde liegen; hierbei beschränke ich mich notwendig auf solche Daten, die in unbelichteten, reinen, zusatzfreien Sulfit-Bisulfit-Lösungen unter — soweit ersichtlich — wohldefinierten Verhältnissen und bei möglichster Sorgfalt in Auswahl der Reagenzien und in Durchführung der Versuche erhalten worden sind.

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß ungeachtet einer H^+ -Ion-Variation im Verhältnis von etwa 1000:1 die *Oxydationsgeschwindigkeit* bei einem zwischen 0,01 und 0,02 Mol/l gelegenen Gesamtsulfitgehalt mit dem *Konzentrationsprodukt* $[SO_3^{2-}] \cdot [HSO_3^-]$ — abgesehen von einigen offenbar

zufälligen Ausnahmen — *ansteigt*, und zwar derart, daß das Verhältnis φ zwischen diesen beiden Größen nicht allzu inkonstant ist; man beachte, daß lediglich bei Einstellung des Primärschrittes ins Gleichgewicht Konstanz zu erwarten wäre¹¹; auch bedenke man in Zusammenhang beider Versuchsgruppen (*R.* u. *V.* und *F.* u. *C.*) die völlige Verschiedenheit in den Materialien, in Versuchsanordnung, in Beobachtungsart, die immerhin bestehende Unsicherheit in der Berechnung auf der einen Seite, die Schnelligkeit des Reaktionsablaufes auf der anderen Seite.

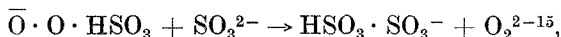
Andererseits aber zeigt Tabelle I, daß bei stark erhöhtem Gesamtsulfidgehalt (0,6 Mol/l)¹² sich die eben genannte Beziehung *nicht* erfüllt zeigt, und daß in diesem Bereiche die Oxydationsgeschwindigkeit, wenn überhaupt¹³, so nur eine sehr geringe Bisulfidabhängigkeit aufweist.

Daß das in Tabelle I herangezogene Versuchsmaterial nicht ausreichend ist, um den obwaltenden Reaktionsmechanismus im Detail zu entwickeln, ist naheliegend. Immerhin aber scheinen mir

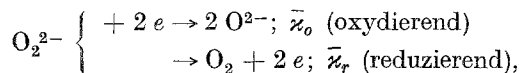
Folgerungen aus der angegebenen Autoxydationsstruktur, die insbesondere im Falle der Sulfitautoxydation maßgeblich werden können, zur Vervollkommnung des gesamten Reaktionsbildes beizutragen.

I.

Das tiefe Aziditätsniveau, auf dem sich unvermeidlicher Weise die Sulfitautoxydation abspielt, wird fallweise, anschließend an das Reaktionsprodukt O_2^{2-} ¹⁴ der Umsetzung



zu einer *Reaktionsgabelung* führen, in schematischer Darstellung:



¹¹ Siehe übrigens auch Anm. 2.

¹² Sämtliche Untersuchungen *Bäckströms* beziehen sich ausschließlich auf diese — und noch dazu recht hohe — Konzentration.

¹³ *H. J. L. Bäckström*, Z. physik. Chem., Abt. B **25**, 122 (1934), S. 130.

¹⁴ Siehe auch *E. Abel*, „Über chemische Induktion.“, Mh. Chem. **85**, 467 (1954).

¹⁵ Gegenüber einigen, wie ich glaube, unangemessenen Formulierungen [*T. Rigg*, *G. Stein* und *J. Weiss*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **211**, 375 (1952); *M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. London **1953**, 3956] möchte ich bemerken, daß H_2O_2 und seine Dissoziationsprodukte nur unter der Voraussetzung als Radikale im Sinne *unmittelbarer* Einstellung auf ihr stationäres Niveau angesprochen werden dürfen, wenn *nachweislich* keine irgendwie maßgebliche zeitliche Anreicherung dieser Molekülkategorien statthat. Im vorliegenden Falle ist diese Voraussetzung erfüllt.

und zwar — etwa in Form von Wasserstoffsuperoxyd¹⁶ angeschrieben — als H_2O_2 in oxydativer, als HO_2^- in reduktiver Richtung; die Aufteilung auf diese beiden Wege in Reaktion mit halboxydiertem, also sowohl der Weiteroxydation als der Rückreduktion fähigem „Sulfit“ ($HSO_3^- \cdot SO_3^{2-}$) erfolgt im Verhältnisse

$$\frac{\bar{\kappa}_o [O_2^{2-}]_s [H^+]^2}{\bar{\kappa}_r [O_2^{2-}]_s [H^+]} = \frac{\bar{\kappa}_o}{\bar{\kappa}_r} [H^+] = \frac{\kappa_o [HSO_3^-]}{\kappa_r [SO_3^{2-}]}, \quad 17$$

so daß der den tatsächlichen Sauerstoffverbrauch anzeigenden Geschwindigkeitsbeziehung der Faktor ψ

$$\psi = \frac{\kappa_o \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]}}{\kappa_o \frac{[HSO_3^-]}{[SO_3^{2-}]} + \kappa_r} = \frac{\kappa_o [HSO_3^-]}{\kappa_o [HSO_3^-] + \kappa_r [SO_3^{2-}]}$$

anzugliedern ist.

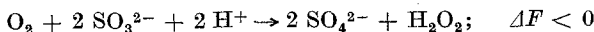
Die Breite des κ_r -Weges nimmt sohin mit steigendem SO_3^{2-} -Gehalt zu, und diesem Umstande mag die überraschend geringe Autoxydationsgeschwindigkeit in konzentrierter — 0,6 molarer — Sulfitlösung, wie diese in der vorletzten Reihe der Tabelle I zum Ausdruck kommt, zuzuschreiben sein; wieso es jedoch in solcher Lösung zu bloß geringfügiger Geschwindigkeitserhöhung bei erheblicher Erhöhung des HSO_3^- -Gehaltes kommt, ist zur Zeit schwer zu verstehen, es sei denn, daß in bezug auf die Größe des $\frac{\kappa_o}{\kappa_r}$ -Verhältnisses der Betrag der ionalen Konzentration (Tabelle I, vorletzte Kol.) eine Rolle spielt; selbst geringe Veränderung dieses Verhältnisses wird sich im Bruttoausmaß der Autoxydationsgeschwindigkeit merklich auswirken können.

II.

Mechanismus negativer Katalyse.

Ein typisches Merkmal sich autoxydierender Systeme ist ihr merkwürdiges Verhalten gegenüber mannigfachen Substanzen sehr verschiedener chemischer Beschaffenheit, deren Zusatz in oft äußerst geringer Konzentration die Autoxydationsgeschwindigkeit in hohem Grade zu vermindern vermag. Die Wirkungsweise solcher sogenannter *negativer Katalysatoren* oder *Inhibitoren* hat die Literatur insbesondere seit den Arbeiten von *S. L. Bigelow*¹⁸ und *A. Titoff*¹⁹ in umfangreicher Weise

¹⁶ Einer Konzentration, die der thermodynamischen Voraussetzung



entspricht.

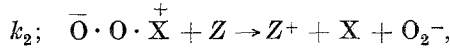
¹⁷ Die κ 's enthalten die bezüglichen Dissoziationskonstanten. Der Index *s* bei $[O_2^{2-}]$ bedeutet Konzentration in eingestelltem stationärem Zustande.

¹⁸ Z. physik. Chem. **26**, 493 (1898).

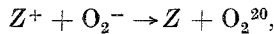
¹⁹ Z. physik. Chem. **45**, 641 (1903).

beschäftigt. Es scheint mir, daß der hier in Rede stehende Mechanismus auch in dieser Richtung Rechenschaft gibt.

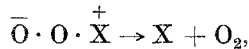
Reagiert ein Zusatz Z mit $\bar{O} \cdot O \cdot \overset{+}{X}$, in vorliegendem Falle mit $\bar{O} \cdot O \cdot \text{HSO}_3$, in der Richtung:



gefolgt von der — insbesondere durch schwache Azidität geförderten — Reaktion

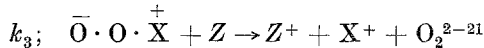


so resultiert infolge „nutzlosen“, seine (stationäre) Konzentration herabsetzenden Verbrauches von $\bar{O} \cdot O \cdot \overset{+}{X}$, an dessen Wirksamkeit der Autoxydationsvorgang geknüpft ist, Verminderung der Autoxydationsgeschwindigkeit, also *negative Katalyse*, dem Effekte nach im Wege *scheinbarer* Beschleunigung der Rückreaktion



als deren „Katalysator“ der Zusatz Z *bruttogemäß* wirkt.

Liegt gleichzeitige parallele Umsetzung in Richtung:



vor, so ist diese negative Katalyse begleitet von — induzierter — Z -Oxydation.

Solchem Mechanismus würde im vorliegenden Falle der Autoxydation von Sulfit unter Voraussetzung gleichzeitigen Bestandes beider $\bar{O} \cdot O \cdot \overset{+}{X}$ - Z -Reaktionen ($X^+ = \text{HSO}_3$) nachstehende

Kinetik negativer Katalyse

entsprechen:

$$[\bar{O} \cdot O \cdot \text{HSO}_3] = \frac{k p_{O_2} [\text{HSO}_3^-]}{k' + k_1 [\text{SO}_3^{2-}] + (k_2 + k_3) [Z]}$$

$$v = \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = 2 k_1 [\bar{O} \cdot O \cdot \text{HSO}_3] [\text{SO}_3^{2-}] \cdot \psi^{22}$$

²⁰ Solch „rückentwickelter Sauerstoff“ würde etwa auch bei nachstehendem Gedankenexperiment auftreten: Oxydation von H_2O zu H_2O_2 durch Sauerstoff des energetisch erforderlichen Druckes in Gegenwart von Ferriion (Ferriionkatalyse).

²¹ Von eventueller Aufteilung in α_0 - und α_r -Wege (vgl. oben) sei an dieser Stelle abgesehen.

²² Unter Vernachlässigung des stets sehr geringfügigen Oxydationsanteiles, der, in Verfolg der k_3 -Reaktion, der Brutto-Umsetzung $X \rightarrow X^+$ (d. i. $\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_3$) entspricht. — Bezüglich ψ siehe die obigen Ausführungen.

$$(v)_{k_2} = \left(\frac{d(O_2)}{dt} \right)_{\text{„rückentw.“}} = k_2 [\bar{O} \cdot O \cdot HSO_3] [Z]$$

$$(v)_{k_3} = \frac{d(Z^+)}{dt} = 3 k_3 [\bar{O} \cdot O \cdot HSO_3] [Z]^{23}.$$

Bei unverändert gehaltenen Substratbedingungen, lediglich als Funktion von Z , ist daher

$$v = \frac{\gamma_1}{\bar{k} + k^* [Z]}^{24}$$

$$(v)_{k_2} = \frac{\gamma_2 [Z]}{\bar{k} + k^* [Z]} = \text{prop. } v [Z]$$

$$(v)_{k_3} = \frac{\gamma_3 [Z]}{\bar{k} + k^* [Z]} = \text{prop.}' v [Z].$$

Unter sonst unveränderten Bedingungen wird daher innerhalb eines gegebenen Zeitraumes das Ausmaß an oxydiertem negativem Katalysator dem Produkte $v [Z]$ aus (verzögerter) Autoxydationsgeschwindigkeit und Inhibitorkonzentration proportional sein und zunächst mit $[Z]$ ansteigen. Das gleiche gilt für das Ausmaß des innerhalb einer gegebenen Zeit „rückentwickelten“ Sauerstoffes.

Wird bei wachsendem $[Z]$

$$k^* [Z] \gg \bar{k},$$

so wird die Autoxydationsgeschwindigkeit verkehrt proportional der Inhibitorkonzentration und wird während gegebener Zeit das Ausmaß an oxydiertem Inhibitor (seine Oxydationsgeschwindigkeit $(v)_{k_3}$) unabhängig von der Konzentration des letzteren.

Dies aber sind die gleichen Beziehungen^{25, 26} und die gleichen Folgerungen, zu denen *H. L. J. Bäckström* auf halbempirischem Wege im Rahmen der Reaktionskettenauffassung gelangt ist, und die er — teilweise im Verein mit *H. N. Alyea* — in einer großen Reihe geradezu kunstvoll durchgeführter, sehr exakter Messungen vollauf bestätigt gefunden hat.

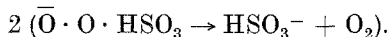
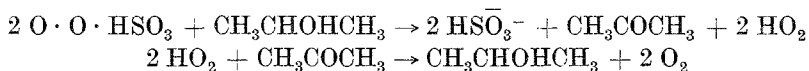
Ist Z etwa Isopropylalkohol, an dem *Bäckström* unter anderem seine Bestimmungen durchführte, so ist Z^+ Aceton und die Inhibitorwirkung des genannten Alkohols ist bedingt durch die Bruttoreaktionsfolge:

²³ Der Faktor 3 entstammt der anschließenden Oxydation weiterer 2 Mole Z durch O_2^{2-} ; siehe Anm. 21.

²⁴ $k^* = k_2 + k_3$. Die γ 's sind Proportionalitätsfaktoren.

²⁵ Siehe vor allem z. B. *J. Amer. Chem. Soc.* **51**, 90 (1929), speziell S. 91, 92.

²⁶ *Bäckströms* Befund, daß die Inhibitorwirksamkeit im Dunkelsystem um so schwächer wird, je höher die Azidität des Systems ist, liegt durchaus im Sinne der hier entwickelten Theorie; dieser Befund konnte nach der Reaktionskettentheorie *nicht* eigentlich gedeutet werden.



So vermag denn, soweit ich sehe, der hier entwickelte Mechanismus der negativen Katalyse die Reaktionskettenauffassung zu ersetzen; letztere scheint mir bei *thermischen* Autoxydationsvorgängen kaum aufrecht gehalten werden zu können²⁷, ungeachtet des Umstandes, daß negative Katalyse für Vorliegen von Kettenreaktionen — in Zusammenhang mit Kettenabbruch — geradezu als charakteristisch, ja als beweisend angesehen worden ist²⁸.

Rückblickend wird man erkennen, wie außerordentlich verschlungen das Reaktionenspiel ist, das Autoxydationsvorgänge aufweisen; wenn auch die vorstehend entwickelte Theorie an Erfahrungen am Sauerstoff-Sulfit-System recht gut gestützt erscheint, so wird diese doch erst bei starker Erweiterung des experimentellen Materials im erforderlichen Umfange geprüft werden können.

Über zwei neue Peptid-Alkaloide aus Mutterkorn.

(Kurze Mitteilung.)

Von

M. Pöhm.

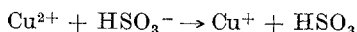
Aus dem Chemischen Laboratorium der pharm.-chem. Fabrik A. v. Waldheim, Wien.

(Eingelangt am 6. Mai 1954.)

In den Sklerotien von *Claviceps lit.* KAW. konnten zwei neue Alkaloide papierchromatographisch aufgefunden und für sie eine den bekannten Peptidalkaloiden des Mutterkorns analoge Konstitution wahrscheinlich gemacht werden.

Das handelsübliche Mutterkorn wird von dem Pilz *Claviceps purp.* TUL. parasitisch auf Roggen gebildet. Es enthält neben den sogenannten

²⁷ Ist z. B. in Gegenwart von Cu^{2+} -Ionen



die einleitende Reaktion, was sehr wahrscheinlich ist, so kann, wie gelegentlich diskutiert wurde, im gleichen System die Gegenreaktion für Kettenabbruch offenbar nicht verantwortlich gemacht werden.

²⁸ Siehe z. B. *R. C. Haring* und *J. H. Walton*, *J. Physic. Chem.* **37**, 133 (1933); *E. H. Baker*, *J. Appl. Chem. London* **3**, 323 (1953); diese Arbeiten betreffen Autoxydation von Stannosalz und zwar insbesondere auch das Ausmaß der verzögernden Wirksamkeit zugesetzter Fremdstoffe (Inhibitoren).