

Über chemische Induktion*.

Von
E. Abel**.

(Eingelangt am 19. Februar 1954.)

Das Zustandekommen chemischer Induktion wird diskutiert und deren Mechanismus an Beispielen aus dem Gebiete der Autoxydation näher entwickelt.

Der Bestand chemischer Induktion, das ist wechselseitiger Beeinflussung von in analytischem Sinne unabhängigen Reaktionen¹, ist wohl der deutlichste Beweis — falls es noch eines Beweises bedürfte — fallweiser Zersplitterung chemischer Umsetzungen zu Stufenfolgen. Denn wenn auch die Literatur über chemische Induktion, soweit sie über deren analytisch-präparativen Inhalt hinausgeht, vom kinetischen Standpunkt nicht allzu aufschlußreich ist, so kann doch so viel mit Sicherheit gesagt werden, daß chemische Induktion auf *Koppelung* in gemeinsamem System ablaufender Reaktionen beruht: bei stattfindender Induktion liegt *Kreuzung* vor zwischen induzierendem und induziertem Reaktionsweg. Daß diese Kreuzung bruttogemäß verborgen bleibt, ist natürlich darauf zurückzuführen, daß das koppelnde Mol in den Reaktions-Bruttogleichungen nicht aufscheint, ein Sachverhalt, der wohl unmittelbar nahelegt, in dem jeweils verbindenden Glied ein Radikal zu vermuten,

* Seinem verehrten Kollegen, Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert*, zu dessen 60. Geburtstag. *E. Abel*.

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

¹ Der Ausdruck „chemische Induktion“ sollte auf diese, wenn auch nicht allzu scharf begrenzte Erscheinungsgruppe beschränkt sein. — Die in Frage stehende Beeinflussung ist primär eine kinetische, notwendig gefolgt von stöchiometrischen Verschiebungen. Diese kinetische Natur der Induktion schließt offenbar aus, daß letztere zu Ablauf von Reaktionen *entgegen* der Abnahme an freier Energie zu führen vermag; dies sei im Hinblick auf eine jüngst erschienene Arbeit von *K. Gleu* und *W. Katthän*, „Die Bildung von Periodat durch induzierte Oxydation“, Chem. Ber. 86, 1077 (1953), mit Nachdruck betont. Der gleiche Einwand ist gegen eine ältere Publikation ähnlichen Inhaltes, *R. Lang*, Z. anorg. Chem. 130, 141 (1923), zu erheben.

indifferenten, das heißt die Sonderheit der ins Spiel tretenden Reaktionen nicht verratender Zusammensetzung.

Die vorliegende Notiz will weder die reichhaltige, von einer sehr frühen Epoche ausgehende Geschichte der Beobachtungen „seltsamer Erscheinungen“ zusammenfassen, die wir heute dem Gebiete chemischer Induktion zuordnen, noch seien die Theorien besprochen, die diesen Erscheinungen gegolten haben; dies soll in anderem Zusammenhange geschehen.

Es waren Überlegungen zur Kinetik der Autoxydation von Sulfit, die mir im Rahmen der diesbezüglich vielgestaltigen Literatur die sorgfältigen, in quantitative Richtung erstreckten Versuche von *W. P. Jorissen*² über an Sulfitoxydation geknüpfte „Sauerstoffübertragung“ in homogenem wäßrigem System näherbrachten, Befunde, die dieser wohlbekannte, an Induktion besonders interessierte Autor³ vor mehr als einem halben Jahrhundert publizierte:

Arsenige Säure, zumindest unter den betreffenden Versuchsbedingungen durchaus luftbeständig⁴, wird im Wege von Induktion seitens sich an Luft oxydierenden Sulfits zu Arsensäure oxydiert. *Jorissen* fand, bei etwa 45° C, in einer Lösung der Zusammensetzung (Mol/l):

$$(\text{KHCO}_3) = 1,36; \quad (\text{AsO}_2^-)^5 = 0,039; \quad (\text{SO}_3^{2-}) = 0,0140$$

nach vollständiger Oxydation des Sulfits an Luft:

$$\frac{-\Delta(\text{AsO}_2^-)}{-\Delta(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{0,0138}{0,0140} = 1,00^6 \text{ (Induktionsfaktor } \varrho \text{),}$$

und stellte demgemäß fest, „daß Natriumsulfit bei seiner langsamen Oxydation gerade so viel Sauerstoff aktiviert, als es selbst aufnimmt“.

In qualitativer Hinsicht kann diese Feststellung als zutreffend bezeichnet werden, sofern — übersetzt in die wissenschaftliche Sprache unserer Zeit und in verallgemeinernder Fassung — unter „Sauerstoff-

² Z. physik. Chem. **23**, 667 (1897); daselbst Literatur über vorangehende Beobachtungen betreffend „induzierte Sauerstoffübertragung“. Siehe auch Z. physik. Chem. **22**, **34**, **54** (1897); Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1951 (1897); ferner *N. R. Dhar*, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **23**, 1074 (1921).

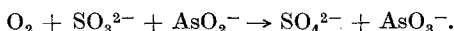
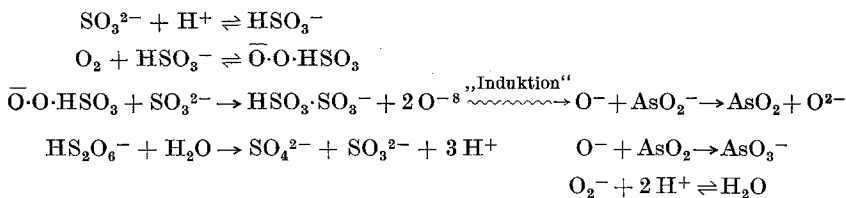
³ Siehe z. B. *W. P. Jorissen* und *A. H. Belinfante*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **48**, 711 (1929).

⁴ *W. Reinders* und *S. I. Vles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **49**, 29 (1924). — Siehe diesbezüglich auch *F. Reinthaler*, Chem.-Ztg. **36**, 713 (1912). — *N. A. Shilov* und *S. M. Pevzner*, J. Chem. Ind. (Moscow) **7**, 759 (1930). — Über Oxydation von Natriumarsenit unter hohen Drucken und bei hohen Temperaturen vgl. *V. S. Malinovskii* und *E. P. Lopatina*, J. Appl. Chem. (U. S. S. R.) **8**, 425 (1935).

⁵ Es sei, ohne Rücksichtnahme auf den tatsächlichen Molzustand, diese *Reinders*sche Schreibweise akzeptiert; in analoger Weise sei Arsensäure als AsO_3^- geschrieben.

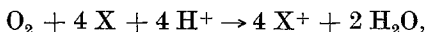
⁶ Vorausgehende vorläufige Versuche ergaben $\varrho = 1,14$; $\varrho = 1,09$.

aktivierung“ ein sich im Reaktionsgeschehen vollziehender „Übergang“ von O_2 in O-haltige Radikale verstanden wird. Was O_2 gegenüber arseniger Säure nicht bzw. nur ungeheuer langsam zu leisten vermag, leistet das dem O_2 -Molekül im SO_3^{2-} - O_2 -Umsatz entstammende Radikalion O^- (bzw. OH) ungeheuer schnell und täuscht auf diese Weise „Aktivierung von Sauerstoff“ vor, im Wege von Sauerstoffaufnahme durch Sulfit⁷:



In quantitativer Richtung ist indessen die Schlußfolgerung, daß Sulfit ebenso viel Sauerstoff „aktiviert“, als es selbst aufnimmt, offensichtlich zu allgemein; diese Aussage muß vielmehr zunächst auf arsenige Säure als Akzeptor (mit Sulfit als Induktor) beschränkt bleiben. Das Δ -Verhältnis ($= \rho$) ist notwendigerweise nicht nur von der Natur der induzierenden, sondern ebensowohl von der Natur der induzierten Reaktion abhängig, in deren Zusammenspiel numerisch bedingt durch die jeweils beiderseitig obwaltenden Geschwindigkeitsgrößen. Der Induktionsträger wird im allgemeinen Fall nicht, wie in obigem Beispiel, von der induzierten Reaktion quantitativ verbraucht werden, sondern wird *sich zwischen induzierender und induzierter Reaktion verteilen*, so daß ρ zu einer Funktion wird der in diese Verteilung eingehenden Geschwindigkeitskoeffizienten und der jeweiligen Systemzusammensetzung.

Es induziere, wieder im Gebiete der Autoxydation und mit Radikal O^- (bzw. OH) als koppelnder Molgattung, die Oxydation⁹

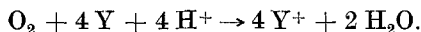


⁷ Der Sulfitoxydation sei der hierfür jüngst entwickelte Mechanismus [Mh. Chem. 85 (1954), im Druck] zugrunde gelegt, soweit dessen charakteristische Linien in Betracht kommen. Die Darstellung gibt, um die Koppelung zwischen induzierender und induzierter Reaktion hervortreten zu lassen, in schematischer Form lediglich die *Struktur* der Reaktionslinien, was insbesondere auch bezüglich der zwischengebildeten Dithionsäure bemerkt sei; letztere zerfällt übrigens in konzentrierter Lösung und bei höheren Temperaturen in der Tat in der angegebenen Weise.

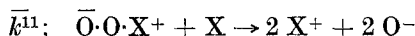
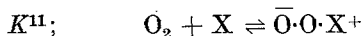
⁸ Im Hinblick auf eine frühere Mitteilung [Mh. Chem. 82, 815 (1951); Anm. 9] sei bemerkt, daß es nach vorliegendem Mechanismus die *Schaffung* und nicht die Konzentrationserhöhung des Induktionsträgers O^- bzw. OH ist, die die Induktion herbeiführt.

⁹ Die Oxydationsstufe von X bzw. Y sei mit X^+ bzw. Y^+ bezeichnet.

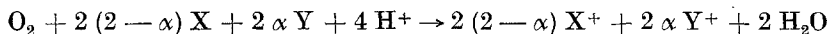
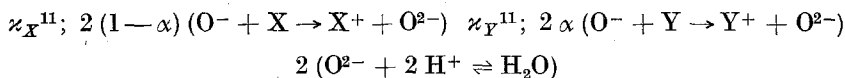
deren Mechanismus dem der Sulfitoxydation entsprechen mag, die an und für sich praktisch unoxydable Molekulation Y in Richtung des Verlaufes:



Vom in den primären Schritten der X-Reaktion¹⁰



gebildeten O⁻-Radikal werde seitens der Y-Reaktion *lediglich der Bruchteil* α verbraucht:



$$-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \bar{k}[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{X}^+][\text{X}] = k p_{\text{O}_2}[\text{X}]^2; \quad k = K \bar{k}.$$

Stationaritätsbedingung (s):

$$2k p_{\text{O}_2}[\text{X}]^2 = \{\kappa_X[\text{X}] + \kappa_Y[\text{Y}]\}[\text{O}^-]_s$$

$$^{12} \Delta[\text{X}^+] = 2k p_{\text{O}_2}[\text{X}]^2 + \kappa_X[\text{X}][\text{O}^-]_s$$

$$= 2k p_{\text{O}_2}[\text{X}]^2 \frac{2\kappa_X[\text{X}] + \kappa_Y[\text{Y}]}{\kappa_X[\text{X}] + \kappa_Y[\text{Y}]}$$

$$= 2(2-\alpha)(-\Delta(\text{O}_2))$$

$$\Delta[\text{Y}^+] = \kappa_Y[\text{Y}][\text{O}^-]_s = 2k p_{\text{O}_2}[\text{X}]^2 \frac{\kappa_Y[\text{Y}]}{\kappa_X[\text{X}] + \kappa_Y[\text{Y}]}$$

$$= 2\alpha(-\Delta(\text{O}_2)).$$

$$\varrho = \frac{\kappa_Y[\text{Y}]}{2\kappa_X[\text{X}] + \kappa_Y[\text{Y}]}$$

Der (naturgemäß vom Reaktionsfortschritt abhängige) Induktionsfaktor ϱ , das ist das Verhältnis der differentialen Ausbeuten an durch Sauerstoff oxydiertem X und oxydiertem Y, hängt im vorliegenden Falle mit der (jeweiligen) Aufteilung des Radikals O⁻ zwischen diesen beiden Molekulationen X und Y in der Weise zusammen, daß

¹⁰ Auch dieses Beispiel sei in rein schematischer Form wiedergegeben; siehe Anm. 7.

¹¹ K, Gleichgewichtskonstante; \bar{k} , Geschwindigkeitskoeffizient der geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinie; κ_X und κ_Y , die Geschwindigkeitskoeffizienten der Parallelreaktionen, in welche sich das Radikal O⁻ aufteilt.

¹² Die Δ 's beziehen sich auf die Zeiteinheit.

$$\rho = \frac{\alpha}{2 - \alpha}.$$

Nur im Falle $\kappa_Y [Y] \gg 2 \kappa_X [X]$, was wohl im allgemeinen gleichbedeutend ist mit $\kappa_Y \gg \kappa_X$, wird ρ von der Zeit (vom Reaktionsfortschritt) unabhängig, mit dem Ergebnis

$$\rho = 1 = \alpha.$$

Dieser Sonderfall ist es, der in der induzierten Arsenigsäure-Autoxydation, mit Sulfit als Induktor, gefunden wurde; in dem diskutierten Versuche war mithin $3,9 \kappa_{AsO_2^-} \gg 2 \cdot 1,4 \kappa_{SO_3^{2-}}$, also ist

$$\kappa_{AsO_2^-} \gg \kappa_{SO_3^{2-}};$$

in Konkurrenz zwischen Sulfit und arseniger Säure (von gegenüber Sulfit nicht allzu geringer Konzentration) reagiert das Radikal O^- (bzw. OH) praktisch ausschließlich mit letzterer.

Auf der anderen Seite wird man in der in Rede stehenden Induktion eine Stütze des jüngst entwickelten und hier übernommenen Mechanismus der Sulfitautoxydation zu erblicken haben; denn die im Ausbeuteverhältnis $\rho = 1$ zum Ausdruck kommende Aufteilung des Mols O_2 in je ein Atom O zugunsten jeder der gekoppelten Oxydationen weist wohl recht deutlich darauf hin, daß sich der Gesamtmechanismus der SO_3^{2-} -Autoxydation in zwei verschiedenartige, je an zwei Wertigkeiten gebundene Teilmechanismen aufspaltet; in schematischer Darstellung:

