

Über die vermutliche Struktur des Autoxydationsvorganges in unbelichtetem wäßrigem System.

Bemerkungen zum Mechanismus der Autoxydation von
Jodion und von Sulfit.

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 27. Jan. 1954.)

Es wird darauf hingewiesen, daß der in einer vorausgegangenen Publikation für die Autoxydation von Ferroion entwickelte Mechanismus nicht auf diesen speziellen Fall beschränkt sein dürfte, sondern daß ihm, soweit unbelichtete Systeme in Frage kommen, allgemeinere Bedeutung zuzukommen scheint. Dieser Autoxydationsmechanismus wird demgemäß an anderen Beispielen recht verschiedenartigen Charakters, der Autoxydation von Jodion und von Sulfit, erneut diskutiert.

Nicht ohne einiges Zögern gebe ich den nachfolgenden Ausführungen obige umfassende Überschrift. Läßt sich überhaupt Autoxydation in unbelichtetem System¹ in ihrer schier unbegrenzten Vielfältigkeit in die Enge einer allgemein gültigen Struktur zwingen? Folgt Oxydation mittels Sauerstoffs einer einheitlichen Gesetzmäßigkeit, trotz der großen Mannigfaltigkeit in Art und Chemismus des sich oxydierenden Partners? Kann ohne Rücksicht auf letzteren von „Mechanismus der Autoxydation“¹ — zumindest was wäßriges System betrifft — gesprochen werden?

Diese Fragen sind um so berechtigter, als quantitatives kinetisches Material über Autoxydationsprozesse, wie ich kürzlich gelegentlich meiner Bemerkungen zum Verlaufe der Ferroion-Autoxydation² näher ausführte, in überraschend spärlichem Ausmaße vorliegt, in eigenartigem Gegensatz zu der an qualitativen oder halb-quantitativen Beobachtungen

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

¹ Die vorliegenden Ausführungen beziehen sich, wie der Titel zum Ausdruck bringt, durchwegs allein auf Dunkelreaktionen; im folgenden wird dieser Hinweis der Kürze halber nicht zugesetzt.

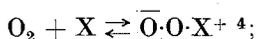
² Mh. Chem. 85, 227 (1954).

überaus reichen Literatur über diesen Gegenstand³. Überblicken wir aber diese spärlichen kinetischen Messungen, so scheint sich mir in der Tat ein Mechanismus zu eröffnen, dessen *Struktur* in seinen entscheidenden Schritten Unabhängigkeit aufweist von der Natur des Partners, mag dieser auch so verschiedenartig sein wie etwa Ferroion, Jodion, Sulfit.

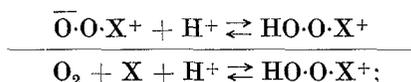
I.

Diese *Struktur* des Autoxydationsvorganges kennzeichnete ich in meiner oben angeführten Publikation dahin, daß *das oxydierende O₂-Molekül zum Elektron-Empfänger wird unter gleichzeitiger Anlagerung an den Elektron-Sender*.

Wird mit X dieser letztere bezeichnet, so wäre in Verfolg der hier vertretenen Anschauung der erste einsetzende Schritt der O₂-Reduktion:

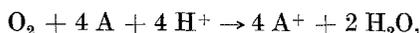


im Falle anschließender H⁺-Reaktion weiterhin:



hierbei möge das Doppelpfeilzeichen (\rightleftharpoons) alle Ausmaße der Links-Rechts-Reaktion symbolisieren, von praktisch ausschließlicher Einseitigkeit (\rightarrow) bis zu praktisch eingestelltem Gleichgewicht (\rightleftharpoons). Letzterenfalls wird lediglich die Folgereaktion geschwindigkeitbestimmend mit dem Partner $\overline{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{X}^+$ bzw. $\text{HO} \cdot \text{O} \cdot \text{X}^+$ in seiner Gleichgewichtskonzentration. Die zwischenzeitlich gebildeten Radikale O⁻, OH, eventuell auch O₂²⁻, HO₂ führen die Oxydation weiter und zu Ende.

Soweit X unmittelbarer Bruttopartner des betreffenden Autoxydationsvorganges ist (X = A):

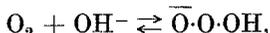


liegt ersichtlicherweise bereits im einsetzenden Schritt dessen — zumindest partielle — Oxydation vor. Bevorzugt indessen — um diesen

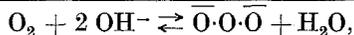
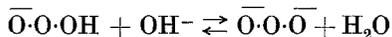
³ Diese Bemerkung soll selbstverständlich in keinerlei Weise die Bedeutung berühmter Arbeiten verringern, die nunmehr vor bald einem Vierteljahrhundert über Autoxydation erschienen sind; man denke vor allem an *F. Habers* Vortrag, Naturwiss. **19**, 450 (1931), und an den in wissenschaftlicher und experimenteller Richtung nachhaltigen Impuls, der von diesen Überlegungen ausgegangen ist.

⁴ Die Art der Eingliederung des Sauerstoffes erinnert an jene, die insbesondere von *H. J. L. Bäckström* unter Annahme des Bestandes thermischer Kettenreaktionen entwickelt worden ist [J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1960 (1927); **51**, 90 (1929); 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)].

etwas losen Ausdruck zu gebrauchen — gegenüber A in Reaktion mit O_2 scheint recht allgemein *Hydroxybion* zu sein ($X = OH^-$), *sofern dessen Konzentration nicht allzu gering ist*. Seine Umsetzung mit O_2 schaltet der Oxydation von A die Reaktionslinie vor:

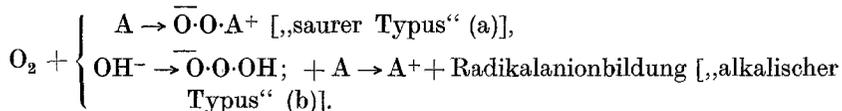


fallweise gefolgt von weiterer OH^- -Einwirkung:



wobei bezüglich des Doppelpfeilzeichens das vorhin Gesagte gleicherweise gilt. Erst ein *Folgeschritt* oxydiert A; führt die OH^- -Umsetzung zu Gleichgewichten (K , bzw K'), so ist allein dieser Folgeschritt geschwindigkeitbestimmend, mit dem Gleichgewichtsprodukt — der Konzentration $K p_{O_2} [OH^-]$ bzw. $K' p_{O_2} [OH^-]^2$ — als Partner⁵.

In *allgemeiner* Fassung werden mithin in wäßrigem unbelichteten System Parallelwege der Autoxydation vorliegen:



Der letztgenannte Weg ist in weitem Bereiche der vorherrschende; er kennzeichnet sich in dem wohlbekanntem Autoxydationsbestreben oxydabler *schwach* saurer, neutraler oder alkalischer wäßriger Systeme; in Autoxydation von Ferroion scheinen, allerdings unter sehr verschiedenen Aciditätsbedingungen, beide Wege vorzuliegen, in seinem Effekte hervortretend ist der „*alkalische* Typus“; zwei Beispiele von vorherrschend „*sauerem* Typus“ — (a) — seien im folgenden etwas ausführlicher behandelt, Oxydation durch Sauerstoff von Jodion und von Sulfid.

II.

Über den Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff von Jodion zu Jod.

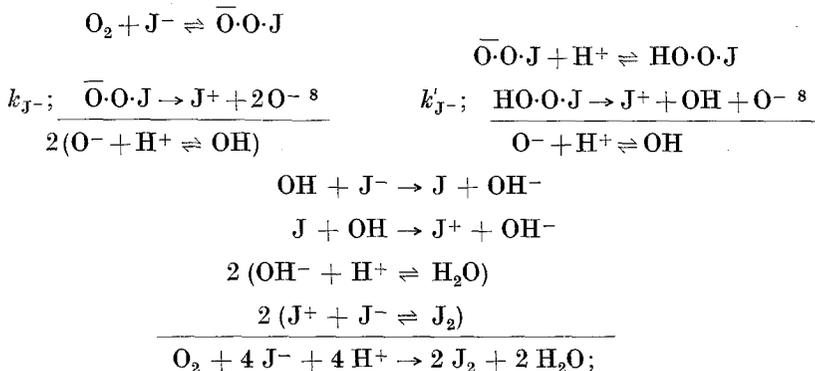
Solcher Mechanismus hat an maßgeblichen Forderungen den Bedingungen zu entsprechen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Acidität ansteigt und die Oxydation durch das Oxydationsprodukt Jod — proportional der Wurzel aus seiner (tatsächlichen) Konzentration — autokatalytisch beschleunigt wird.

Es war der erstgenannte Effekt, der mich seinerzeit⁶ mit einigem Widerstreben nötigte, dem Mechanismus eine *trimolare* Reaktion —

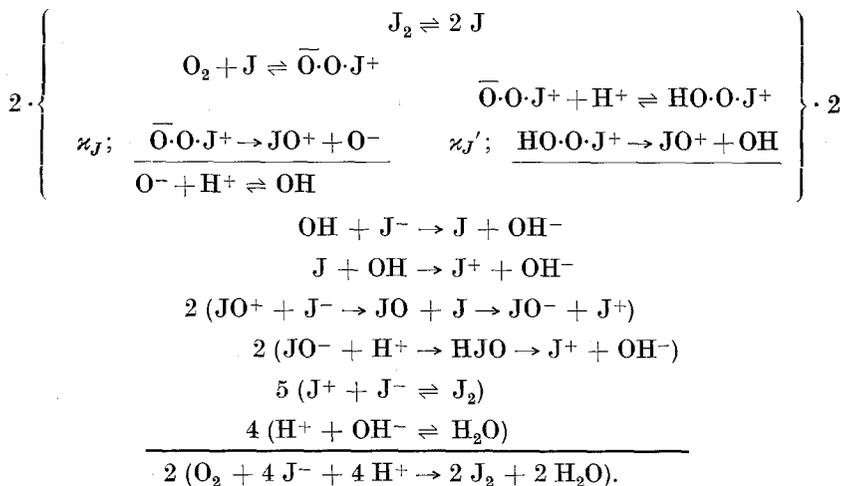
⁵ Siehe die in Anm. 2 zitierte Abhandlung.

⁶ Mh. Chem. 83, 818 (1952).

$O_2 + J^- + H^+ \rightarrow J + HO_2$ — einzuverleiben⁷, die als solche wohl möglich, aber gewiß nicht sehr wahrscheinlich ist. Legt man indessen dem Mechanismus die vorhin erörterten Oxydationswege zugrunde, und zwar — in Hinblick auf die hier in Betracht kommende Oxydation in erheblich stark saurerer Lösung — den Typus (a), so schließt dieser — fallweise — beschleunigenden Einfluß von H^+ -Ion ein, so daß Zuflucht zu trimolarer Umsetzung entfällt. Ich stelle im folgenden die Reaktionslinien nach Typus (a) zusammen:



hierzu der Parallelweg⁹:



⁷ Siehe meine bezüglichen Ausführungen l. c., S. 824. — Bei dieser Gelegenheit sei ein Versehen richtiggestellt; auf S. 820 ist in k_2 der Faktor $(J_2)^{1/2}$, der ersichtlicherweise in der vorausgehenden Zeile herausgehoben ist, wegzulassen.

⁸ Die geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinien sind unterstrichen.

⁹ In der Entwicklung der Details ist naturgemäß eine gewisse Willkür nicht vermeidlich.

Zusammenziehung der Gleichgewichtskonstanten und Geschwindigkeitskoeffizienten führt, wie man leicht erkennt, zu der in ihren Hauptzügen empirisch bestätigten Geschwindigkeitsbeziehung:

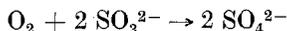
$$-\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = p_{\text{O}_2} \left\{ (k_1 + k_2 [\text{H}^+]) [\text{J}^-] + (\kappa_1 + \kappa_2 [\text{H}^+]) \sqrt{\frac{(\text{J}_2)}{[\text{J}^-]}} \right\}^{10}.$$

Bei hinreichender Acidität ist k_1 gegenüber k_2 zu vernachlässigen¹¹, und Gleiches mag auch für κ_1 gegenüber κ_2 gelten, doch liegt diesbezüglich nicht hinreichendes Versuchsmaterial vor.

III.

Über die vermutliche Struktur des Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff von Sulfit zu Sulfat.

Zu diesem Gegenstand hatte ich vor einiger Zeit Überlegungen publiziert¹², welche versuchten, an Hand der, wie es scheint, sehr sorgfältigen, wenn auch recht spärlichen Ergebnisse, die *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*¹³ in ihren kinetischen Untersuchungen erhalten hatten, dem Problem näher zu kommen, welcher Weg es nun wäre, auf dem sich die in ihrer Bruttoform so einfache Umsetzung



vollziehe, ein Problem, das trotz der ungewöhnlich reichen Literatur auf diesem Gebiete¹⁴ der Lösung in der Zukunft harrt: Gewinnung kinetischer Beziehungen, die in diesem merkwürdigen System hinreichend weite Gebiete der Konzentration und Zusammensetzung umfassen, ist zur Zeit durchaus nicht erreicht, und auch in vorliegender Notiz kann höchstens ein Schritt in der angedeuteten Richtung erblickt werden; in einer folgenden Publikation wird gezeigt werden, ob und wie weit dieser Schritt den Beobachtungen gerecht zu werden vermag.

Ausgehend von einem Mechanismus¹⁵, der mir den Verlauf der Oxydation durch Sauerstoff zu kennzeichnen schien, gelangte ich damals zu Zusammenhängen, die sich mit den *Fuller-Crist*schen Daten gut vereinbar zeigten, allerdings unter der Voraussetzung, daß die „Ord-

¹⁰ Unter der Voraussetzung der Gegenwart dauernd überschüssigen Jodids, so daß $[\text{J}_2] \doteq \text{prop.} \frac{(\text{J}_2)}{[\text{J}^-]}$, wobei (J_2) die analytische Konzentration von Jod bedeutet. — Eckige Klammerung bedeutet hier wie im folgenden die tatsächliche Konzentration.

¹¹ Siehe Abb. 2 der zitierten Publikation.

¹² Mh. Chem. **82**, 815 (1951).

¹³ J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1644 (1941).

¹⁴ Ich zähle weit über 100 einschlägige Arbeiten innerhalb eines Zeitraumes von etwa 55 Jahren; siehe die Literaturübersicht I. c., Anm. 1.

¹⁵ Mh. Chem. **82**, 39, 547 (1951).

nung“ in bezug auf p_{O_2} zwischen 1 und 0,5 gelegen sei¹⁶, also Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Sauerstoffdruck nicht vorläge. In bezug auf diese Frage ließ mich die Literatur zunächst im Stiche, schließlich aber konnte ich in eine japanische Arbeit¹⁷ Einsicht nehmen, aus der auf solche Proportionalität wohl geschlossen werden kann¹⁸. Andererseits machte in dieser Richtung eine inzwischen versuchte Verfeinerung des mutmaßlichen O_2 -Oxydationsmechanismus¹⁹ den Weg frei, und so seien diesem wichtigen Prozesse der Überführung von Sulfit zu Sulfat durch Sauerstoff, dem seinerzeit insbesondere *Haber* und seine Schule weitgehendes Interesse entgegenbrachten, nochmals einige Überlegungen gewidmet.

Das wohl eigenartigste Kennzeichen dieser Oxydation ist der experimentell sichergestellte Befund, daß bei konstanter Gesamtkonzentration — $(SO_3^{2-}) + (HSO_3^-)$ — an „Sulfit“ ihre Geschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Acidität ein *Maximum* aufweist. Es sei daran erinnert, daß dieses Maximum nicht etwa eine seichte Erhebung einer mehr oder minder flach verlaufenden $[H^+]$ - v -Kurve ist, sondern der Scheitelpunkt einer die Reaktionsgeschwindigkeit v als Funktion von $[H^+]$ wiedergebenden Kurve, die beiderseits, sowohl für große als für kleine Beträge von $[H^+]$, gegen Reaktionsgeschwindigkeit null konvergiert. Dies ist besonders scharf aus Versuchsreihen *Reinders*²⁰, dieses ausgezeichneten Experimentators, zu ersehen, die in Hinblick auf ihre charakteristischen Ergebnisse hier reproduziert seien²¹ (Tabelle 1).

Ein solch merkwürdiger Verlauf²² gibt der Vermutung Raum, daß hier eine Geschwindigkeitsbeziehung vorwaltet, der zufolge gewissermaßen das *Produkt* „aus gleichzeitiger Azidität und Alkalität“, das heißt das *Produkt* $[SO_3^{2-}][HSO_3^-]$ maßgeblich ist.

¹⁶ Siehe Fußnote 10a in der in Anm. 12 zitierten Arbeit.

¹⁷ *Susumu Miyamoto, Tetsuo Kaya und Akira Nakata*, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A 1, Nr. 2, 125 (1931).

¹⁸ Beobachtungen, wonach sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Sulfitoxydation innerhalb gewisser Grenzen vom Sauerstoffdruck wenig oder nicht abhängig erwies [siehe z. B. *A. Titoff*, Z. physik. Chem. 45, 641 (1903)], ließen in der Tat zunächst einen mit der Variation von p_{O_2} nicht Schritt haltenden Gang der Oxydationsgeschwindigkeit vermuten, doch scheinen solche Beobachtungen auf Gegenwart von Inhibitoren (*F. Haber*, l. c.) und Katalysatoren beschränkt zu sein und dürften für reine Sulfitlösungen außer Betracht bleiben können.

¹⁹ Mh. Chem. 85, 227 (1954).

²⁰ *W. Reinders und S. I. Vles*, Rec. trav. chim. Pays-Bas 44, 249 (1925)

²¹ Die vorausgehend zitierte Publikation, S. 255 u. 256, Tabelle 5 u. 6, Abb. 1 und 2; auf Abwesenheit jeglicher Verunreinigungen wurde mit besonderer Sorgfalt geachtet.

²² Dieser hat auch im Lichte der Annahme eines thermischen Kettenmechanismus im Sinne der Voraussetzung der Beteiligung von HSO_3^- und

Tabelle 12³.
 $p_{O_2} = 1 \text{ Atm.}; 25^\circ \text{ C.}$

Phosphatpuffer		Azetatpuffer		Katalysatoren			
				Cu ²⁺ -Spuren ²⁴ plus KCN ²⁵		Cu ²⁺ -Spuren ²⁴ plus Glycerin	
pH	π ²⁶	pH	π	pH	π	pH	π
4,4	2,0	4,4	2,5	3,3	0,5	4,4	12
6,4	41,5	5,5	15	4,4	28	6,0	44
6,9	47,0	5,7	21	6,0	80	6,4	59
8,0	63,5	8,4	70	6,4	88	6,9	53
10,9	76,5	12,5	4	6,9	81	7,4	27
11,4	54,5			7,4	63	8,0	17
12	2,0			7,6	50		
				8,0	27,5		
				9,6	4,6		

Nun führt der Mechanismus der Oxydation (Autoxydation) durch Sauerstoff, wie er sub I dieser Ausführungen entwickelt ist, und wie ein solcher sich an Ferroion in bikarbonathaltigem und wohl auch in saurem System bewährt hat — zu letzterem System ist die Analogie besonders auffallend —, in der Tat zu der vermuteten Produktbeziehung²⁷, und zwar bei Ansatz gemäß Autoxydationstypus (a):

SO₃²⁻ am Reaktionsgeschehen die Diskussion erheblich beeinflusst (*H. J. L. Bäckström*). Späterhin schienen indessen empirische Ergebnisse — infolge irrümlicher Auffassung dieser letzteren (siehe *E. Abel*, l. c.) — dieser Ansicht so sehr zu widersprechen, daß geradezu der gegenteilige Standpunkt vertreten wurde (*E. C. Fuller* und *R. H. Crist*, l. c.), Bisulfit (HSO₃⁻-Ion) sei durch Sauerstoff überhaupt nicht oxydabel.

²³ In Kurvenform werden die betreffenden Daten auch von *H. J. L. Bäckström* (l. c.) herangezogen.

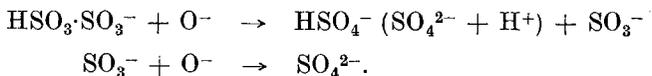
²⁴ Um die verzögernde Wirkung der negativen Katalysatoren Zyankalium und Glycerin zu kompensieren, wurde sonst verwendetes „Leitfähigkeitswasser“ mit gewöhnlichem destilliertem Wasser vermischt, wobei letzteres nach bekannter Erfahrung dem System offenbar minimale Kupferspuren zuführte.

²⁵ Es scheint mir durchaus möglich, daß die verzögernde Wirkung von KCN im Sinne vorliegender Ausführungen durch die HSO₃⁻ aufbrauchende Umsetzung HSO₃⁻ + CN⁻ → SO₃²⁻ + HCN bedingt sein könnte, indem HCN eine etwa 100mal schwächere Säure ist als HSO₃⁻ [$K_{HCN} = 4,79 \cdot 10^{-10}$ (18° C); *H. T. S. Britton* und *R. A. Robinson*, *Trans. Faraday Soc.* **28**, 531 (1932)]; HSO₃⁻ in „neutraler“ Sulfitlösung mag von Hydrolyse und/oder sonstigen azidifizierenden Einflüssen (CO₂) herrühren.

²⁶ π ist der Prozentsatz an Sulfit, oxydiert während der ersten 10 Minuten; die Sulfitkonzentration ist an der betreffenden Stelle nicht angegeben, doch ist der vorangehenden Beschreibung zu entnehmen, daß der Gehalt an Sulfit 0,01 molar gewesen war.

²⁷ Bei gleichzeitiger Proportionalität zu p_{O_2} .

$k_1: \text{O}_2 + \text{HSO}_3^- (\text{SO}_3^{2-}) \rightleftharpoons \bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3 (\bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3^-); \quad k_1'^{28}$
 $k_2: \bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3 (\bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3^-) + \text{SO}_3^{2-} (\text{HSO}_3^-) \rightarrow \text{HSO}_3\cdot\text{SO}_3^- + \text{O}_2^{2-} (2\text{O}^-),$
 „unendlich schnell“ gefolgt — in *schematischer* Darstellung und bei Ausschluß weiterer, Geschwindigkeit mitbestimmender Schritte — von den Umsetzungen:



Unter Beschränkung der Anschrift lediglich auf Umsetzung zwischen den „ungeklammerten“ Molgattungen führt dieser Ansatz zur Geschwindigkeit der Autoxydation:

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} &= 2k_2 [\bar{\text{O}}\cdot\text{O}\cdot\text{HSO}_3] [\text{SO}_3^{2-}] \\ &= 2k_2 \frac{k_1 p_{\text{O}_2} [\text{HSO}_3^-] [\text{SO}_3^{2-}]}{k_1' + k_2 [\text{SO}_3^{2-}]}, \end{aligned}$$

mit dem Produkt $[\text{HSO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]$ als wesentlich bestimmende Größe.

Es sei betont, daß, wie demnächst näher dargelegt werden soll, die angeführten Reaktionslinien das *Gesamtbild* der Autoxydation von Sulfit *nicht* erschöpfend wiederzugeben erlauben, diese aber gewissermaßen den Kern des Reaktionsgeschehens darstellen dürften.

Eine wesentliche Stütze der entwickelten Struktur scheint mir darin zu liegen, daß sie unmittelbar über *Dithionsäure* — bzw. eines ihrer Dissoziationsprodukte — führt, über jene Säure, die bei Oxydation von SO_2 (Sulfit, Bisulfit, schwefelige Säure) durch nahezu jedes Oxydationsmittel — mit oder ohne begleitende Schwefelsäurebildung — primär entsteht²⁹, und die bekanntlich auch in der Kettentheorie *Habers* — im Rahmen des Chemismus des Kettenträgers — eine erhebliche Rolle gespielt hat. Auch gibt diese Formulierung eine Deutung für die vielen verschiedenartigen und oft einander widersprechenden Befunde, die die Literatur über Sulfitoxydation durch Sauerstoff aufweist; im Hinblick auf die Rolle von HSO_3^- sind reproduzierbare Verhältnisse auf diesem Gebiete offenbar bloß unter besonderen Voraussetzungen zu erreichen: entweder unter genauest bekannten und verifizierten Aziditätsbedingungen oder aber bei sorgfältigem Ausschluß aller azidifizierenden Faktoren; „reine, neutrale“ Sulfitlösungen dürften schon allein mit Rücksicht auf ihre Hydrolyse kein geeignetes Objekt sein zur Bloßlegung des Autoxydationsverlaufes.

Eine ergänzende Diskussion ist in Vorbereitung.

²⁸ Die k 's mögen sich auf die Reaktionen zwischen den „ungeklammerten“ Molgattungen beziehen.

²⁹ Siehe hierüber z. B. *Don M. Yost* und *H. Russell jr.*, *Systematic Inorganic Chemistry*, S. 358. New York: Prentice-Hall, Inc. 1944.