

Wird Autoxydation durch Chlorion katalysiert?

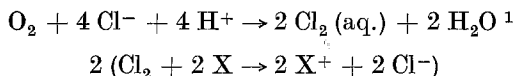
Von
E. Abel*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 18. März 1954.)

Die Frage, ob Autoxydation durch Chlorion im Wege zwischenzeitlicher Freisetzung von Chlor (außerordentlich geringer Konzentration) katalysiert wird, läßt sich zur Zeit nicht mit Sicherheit beantworten, doch scheint die Kinetik der Autoxydation von Zinnchlorür und von Titanchlorür auf solche Katalyse hinzuweisen; an Hand der Kinetik der erstgenannten Reaktion wird der Mechanismus dieser Wirkungsweise entwickelt.

Vom *thermodynamischen* Gesichtspunkt ist Chlorionkatalyse der Autoxydation von X:



an die Voraussetzung geknüpft, daß die sich in Zusammenhalt mit der Cl_2 -X-Reaktion einstellende stationäre Cl_2 (aq.)-Konzentration hinreichend geringfügig ist, um einen negativen Betrag von ΔF zu gewährleisten; diese Voraussetzung hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der Cl_2 und X miteinander reagieren. Ob *kinetisch* eine solche Katalyse in der Tat statthat, kann natürlich nur das Experiment entscheiden.

Nun ist, worauf ich schon gelegentlich hingewiesen habe, die Literatur zur Kinetik von Autoxydationen — speziell anorganischer Verbindungen — in wäßrigem System nicht sehr reichhaltig und insbesondere nicht

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

¹ $\Delta F_{25^\circ}^\circ = + 15648 \text{ cal}$ (G. N. Lewis und M. Randall, Thermodynamik und die freie Energie chemischer Substanzen; übersetzt von O. Redlich, Wien: J. Springer, 1927).

detailliert genug, um die im Titel gestellte Frage an Hand des vorliegenden experimentellen Materials mit Sicherheit beantworten zu können. Durchsicht der Literatur wies mir kaum mehr als zwei Fälle auf, in denen Oxydation mittels Sauerstoffes in Gegenwart von Chlorion kinetisch verfolgt worden ist — *Autoxydation von Zinn*.² und von *Titanchlorür*³ in salzsaurer Lösung; auch diese beiden kinetischen Untersuchungen⁴ sind bei weitem nicht hinreichend umfänglich und nicht systematisch genug durchgeführt, um eine klare Einsicht in das in Rede stehende Problem zu ermöglichen; immerhin sei in Hinblick auf die nicht unwichtige Rolle, die Chlorion im Autoxydationsvorgang spielen könnte, zusammengestellt, was die genannten Arbeiten zu der beregten Frage beizutragen vermögen.

Sie zeigen in bestimmter Richtung ein übereinstimmendes Verhalten, dessen Eigenartigkeit aus Tabelle 1⁵ und in graphischer Darstellung aus Abb. I unmittelbar hervorgeht⁶: mit *abnehmendem* Sn^{2+} ⁷ bzw. Ti^{3+} -Gehalt⁸ *wächst* unter sonst unveränderten Versuchsbedingungen

² *S. J. Lachman* und *F. C. Tompkins*, Trans. Faraday Soc. **40**, 130, 136 (1944); daselbst ausführliche Hinweise auf vorangegangene Literatur, die jedoch zu der hier beregten Frage Klärendes kaum beiträgt. Ähnliches gilt in bezug auf eine kürzlich erschienene Arbeit von *E. H. Baker*, Autoxydation of tin solutions; the action of inhibitors, J. Appl. Chem. London **3**, 323 (1953).

³ *H. A. E. Mackenzie* und *F. C. Tompkins*, Trans. Faraday Soc. **38**, 465 (1942). Siehe daselbst (S. 468) eine Bemerkung über die Schnelligkeit der Reaktion zwischen Chlor und Titanchlorür.

⁴ Untersuchungen von *A. M. Posner* über Autoxydation stark salzsaurer Ferrochloridlösungen [Trans. Faraday Soc. **49**, 382 (1953)] könnten in das hier behandelte Kapitel gehören, doch lassen sie sich in dieser Richtung nicht verwerten.

⁵ Siehe die in Anm. 2 zitierte Arbeit, S. 138, Tabelle 1, Serie D.

⁶ Bei Titanchlorür weisen die Verfasser auf diese auffällige Erscheinung hin: „At high concentrations of TiCl_3 , the initial velocity was approximately proportional to the concentration, but there was a large divergence in the more dilute solutions.“

⁷ Im folgenden seien insbesondere die Ergebnisse an *Zinnchlorürlösungen* herangezogen, die bei weitem umfangreicher und durchsichtiger sind als jene an *Titanchlorürlösungen*.

⁸ Dieser — analytische — Gehalt wird im folgenden mit (Sn^{2+}) bzw. (Ti^{3+}) bezeichnet. — Detaillierte Analyse der bekanntlich komplizierten und wenig geklärten Dissoziations- und Komplexverhältnisse dieser Salze [siehe ad Zinn *M. Prytz*, Z. anorg. Chem. **172**, 147 (1928); **174**, 333 (1928)] sowie Bloßlegung der bezüglichen Mechanismen, soweit das Metallsalz an sich geschwindigkeitbestimmend ist, liegt außerhalb des Rahmens vorliegender Ausführungen, die vorerst lediglich auf Beziehungen in Richtung abnehmenden Einflusses des Gehaltes an Metallsalz hinweisen wollen. Soviel aber sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß die von *Mackenzie* und *Tompkins* und von *Lachman* und *Tompkins* entwickelten Formulierungen für Mechanismus und Geschwindigkeit mir nicht zutreffend erscheinen.

das Verhältnis zwischen Reaktionsgeschwindigkeit⁹ (v) und Gehalt, und zwar in einer Weise, die in Anbetracht der Substratzusammensetzung

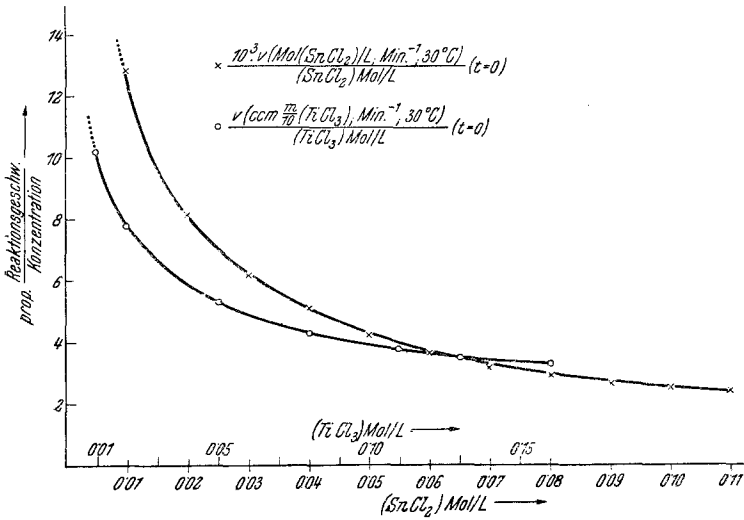


Abb. 1.

Tabelle 1^{10, 11}.

(SnCl ₂) Mol/l c	$\frac{v_0}{c} \cdot 10^3$ Min. ⁻¹	(TiCl ₃) Mol/l c	$\frac{v_0}{c}$ ccm $\frac{m}{10}$ TiCl ₃ · c ⁻¹ ; Min. ⁻¹
0,11	2,38	0,16	3,3
0,10	2,53	0,13	3,56
0,09	2,72	0,11	3,8
0,08	2,95	0,08	4,3
0,07	3,2	0,05	5,3
0,06	3,7	0,02	7,8
0,05	4,3	0,01	10,2
0,04	5,1	↓	↓
0,03	6,2	↓ limes (?)	↓
0,02	8,1	Null	∞
0,01	12,8		
↓ limes (?)	↓		
Null	∞		

⁹ Der — konstant gehaltene — Sauerstoffdruck (p_{O_2}) ist durchwegs in die nachfolgenden Beziehungen mit eingeschlossen. Daß die Reaktionsgeschwindigkeit dem Sauerstoffdruck proportional ist, wurde von *Mackenzie* und *Tompkins* experimentell erwiesen.

¹⁰ Über die näheren Versuchsbedingungen siehe Tabelle 2.

¹¹ Sämtliche Versuche beziehen sich auf 30° C; $v_0 = v_{t=0}$.

kaum auf Veränderung der Metallchlorür-, „Konfiguration“ zurückgeführt werden kann.

Solches Verhalten läßt sich — zunächst in rein empirischer Formulierung — wohl am einfachsten dahin deuten, daß mit *abnehmender* Substratkonzentration im Rahmen der Geschwindigkeitsbeziehung ein *additiver Term zunehmend* in Erscheinung tritt. Solcherart wäre die Reaktionsgeschwindigkeit in die Form

$$v = v_{\text{Substrat} \rightarrow 0} + f(c_{\text{Substrat}})$$

zu kleiden, so daß bei Extrapolation auf die Substratkonzentration null der erste Term mit der Reaktionsgeschwindigkeit zusammenfielen.

Eine Versuchsreihe (Tabelle 2; $(\text{Cl}^-) = 0,844$, $(\text{H}^+)_m = 0,68$), die in Hinblick auf Zinnchlorür bereits in Tabelle 1, Abb. 1, Verwertung gefunden hat, läßt in der Tat einen solchen Zusammenhang vermuten:

Tabelle 2.
(Cl^-) = 0,844.

(SnCl ₂) Mol/l <i>c</i>	10 ⁴ · <i>v</i> Mol/l; Min. ⁻¹	(HCl)	(HCl) _{<i>m</i>}	10 ⁴ ·			
				λ <i>c</i>	ρ	(ρ) _{<i>m</i>}	<i>v</i> rück- gerechnet
		Mol/l					
0,11	2,62	0,623	} 0,68	0,95	1,67	} 1,69	—
0,10	2,54	0,643		0,86	1,68		—
0,09	2,46	0,663		0,78	1,68		—
0,08	2,36	0,683		0,69	1,67		—
0,07	2,28	0,703		0,605	1,67		—
0,06	2,23	0,723		0,52	1,71		—
0,05	2,15	0,745		0,433	1,72		—
0,04	2,04	0,766		0,346	1,69		2,04
0,03	1,86	0,785		0,26	1,60		1,95
0,02	1,64	0,805		0,173	1,47		1,86
0,01 ¹²	1,28	0,823	0,086	1,19	(1,78)		

Zerfallung der Reaktionsgeschwindigkeit in zwei Terme, deren erster konstant (= ρ) ist, während der zweite sich proportional (λ) der (SnCl₂)-Konzentration (*c*) erweist¹³:

$$v = \rho + \lambda c,$$

¹² Man beachte, daß einer Konzentrationsveränderung im Verhältnisse 1:11 eine Geschwindigkeitsveränderung im Verhältnisse von nur 1:2 entspricht, ein Sachverhalt, der natürlich nur ein anderer Ausdruck für die hier obwaltenden Verhältnisse ist.

¹³ Diese — annähernde — Proportionalität scheint darauf hinzuweisen, daß innerhalb des Versuchsbereiches trotz der sehr erheblichen (SnCl₂)-Variation eine maßgebliche Veränderung der SnCl₂-, „Konfiguration“ nicht

wobei bei der den Versuchen Tabelle 2 zugeordneten Substratzusammensetzung:

$$\rho = 1,69 \cdot 10^{-4} \text{ (Mol/l; Min.}^{-1}; 30^\circ \text{ C); } \lambda = 8,65 \cdot 10^{-4} \text{ (Min.}^{-1}; 30^\circ \text{ C).}$$

In Hinblick auf solchen Geschwindigkeitsverlauf wird man im Sinne der aufgeworfenen Fragestellung wohl kaum in der Annahme fehlgehen, daß in ρ der (Sn^{2+})-unabhängige Anteil der Autoxydationsgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt, der der — (Sn^{2+})-unabhängigen — Chlorionkatalyse der Autoxydation entspricht.

Daß diese Katalyse proportional der Chlorion-Konzentration ist, kann wohl von vornherein erwartet werden¹⁴; was andererseits den H^+ -Ionen-Einfluß betrifft, so scheint das vorliegende experimentelle Material — wieder unter Versuchsverhältnissen, die vorzugsweise bloß den Betrag von ρ zu beeinflussen vermögen, — dahin diskutiert werden zu können, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit um so ausgeprägter H^+ -Ionen-abhängig ist, je geringer die Azidität ist, derart, daß mit Anstieg der letzteren diese Abhängigkeit in wachsendem Ausmaß zurücktritt¹⁵. Dieser Tatbestand, zusammengehalten mit der Cl^- -Ionen-Funktion, läßt vermuten, daß dem Zusammenhang zwischen ρ , (H^+) und (Cl^-) die Form

$$\rho = \kappa_1 (\text{Cl}^-) \frac{(\text{H}^+)}{1 + \kappa_2 (\text{H}^+)}$$

zukunft, wobei die Koeffizienten κ_1 und κ_2 einerseits aus der der Tabelle 2 zu entnehmenden Beziehung

$$\rho = 1,69 \cdot 10^{-4} = \kappa_1 0,844 \frac{0,68}{1 + \kappa_2 0,68}$$

zu bestimmen sind, andererseits etwa aus dem experimentellen Befund¹⁶:

statthat, was in Hinblick auf den großen Überschuß an Cl^- - und H^+ -Ionen gewiß nicht auffallend ist. Andererseits unterstützt dieses Verhalten die Annahme des Vorliegens eines zinn-salzunabhängigen Geschwindigkeitsanteiles.

¹⁴ Zwei von den Verfassern im Wege des Zusatzes von KCl bzw. von HCl bis zu einer Cl^- -Konzentration von 3,0 m bzw. 7,0 m durchgeführte — der hier angegebenen Berechnung allerdings nicht zugängliche — Versuchsreihen (siehe Anm. 13 und 15) weisen auf einen sehr erheblichen Einfluß von Cl^- -Ionen hin, so daß mir in Zusammenhalt mit den hierbei vorliegenden Versuchsbedingungen auch von dieser Seite her die Deutung des Bestandes einer Cl^- -Ionen-Katalyse nahegerückt erscheint.

¹⁵ Bei außerordentlichem Überschuß an HCl (l. c., S. 141, Tabelle VI) steigt die Geschwindigkeit ungefähr proportional der Gesamtkonzentration von HCl an, so daß offenbar bloß Cl^- -Ionen-, nicht aber auch H^+ -Ionen-Einfluß vorliegt (siehe die vorausgehende Anmerkung).

¹⁶ L. c., S. 138, Tabelle I, Serie E. Die Auswahl unter den experimentellen Daten ist so getroffen, daß der H^+ -Ionen-Effekt deutlich in Erscheinung tritt, ohne daß eventuelle kleine Versuchsungenauigkeiten allzu sehr hervortreten vermögen.

$$(\text{Sn}^{2+}) = 0,04; \quad (\text{Cl}^-) = 0,844; \quad (\text{H}^+) = 0,180; \quad v = 0,944 \cdot 10^{-4};$$

$$0,944 \cdot 10^{-4} = \kappa_1 0,844 \frac{0,180}{1 + \kappa_2 0,180} + 8,65 \cdot 10^{-4} \cdot 0,04;$$

mit den sich aus diesen beiden Gleichungen ergebenden Werten

$$\kappa_1 = 4,47 \cdot 10^{-4} [(\text{Mol/l})^{-1}; \text{Min.}^{-1}; 30^\circ \text{C}]; \quad \kappa_2 = 0,76 [(\text{Mol/l})^{-1}; 30^\circ \text{C}]$$

sind die Autoxydationsgeschwindigkeiten

$$v \cdot 10^{+4} = 4,47 (\text{Cl}^-) \frac{(\text{H}^+)}{1 + 0,76 (\text{H}^+)} + 8,65 c$$

einer Versuchsreihe berechnet (Tabelle 3), die von *Lachman* und *Tompkins* unter gleicher Variation der SnCl_2 -Konzentration wie ad Tabelle 2, aber unter variabler H^+ -Konzentration durchgeführt wurde¹⁷. Die Über-

Tabelle 3.
(Cl^-) = 0,844.

(SnCl ₂) Mol/l	(H ⁺) Mol/l	10 ⁴ v Mol/l; Min. ⁻¹	
		gefunden	berechnet
0,11	0,496	2,48	2,30
0,10	0,451	2,22	2,14
0,09	0,406	1,99	1,96
0,08	0,361	1,76	1,86
0,07	0,316	1,53	1,56
0,06	0,271	1,34	1,37
0,05	0,226	1,15	1,16
0,04	0,180	0,945	(0,945)
0,03	0,135	0,72	0,73
0,02	0,090	0,50	0,495
0,01	0,045	0,266	0,25

einstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten darf wohl, bei einer Variation des SnCl_2 -Gehaltes im Verhältnis 1:11, des H^+ -Ion-(HCl)-Gehaltes 1:11, der Reaktionsgeschwindigkeit 1:9, als eine vorzügliche bezeichnet werden.

Ähnliche Übereinstimmung ist bei festgehaltener H^+ - und *variierter* Cl^- -Konzentration *nicht* vorhanden¹⁸; naheliegenderweise geht im Gebiete nicht allzu hohen Cl^- -Gehaltes seiner Veränderung, im Gegensatz zu der von H^+ -Ion, erheblich Geschwindigkeit beeinflussender Wechsel der Sn^{2+} - Cl^- -Dissoziations- und Komplexverhältnisse parallel, der sich in beiden Summanden der aufgestellten Geschwindigkeits-

¹⁷ L. c., S. 138, Tabelle I, Serie E; die Zahlen weisen in der 5. Kol. zwei Druckfehler auf, wie an Hand der Tabelle V, S. 140, zu ersehen ist.

¹⁸ Gleiches gilt in Gegenwart von HCl plus HClO_3 (l. c., S. 141, Tabelle VII).

beziehung notwendig sehr empfindlich auswirken wird. Analoge Versuche wie ad Tabellen I bis 3, aber bei festgehaltener H^+ - und variierter Cl^- -Konzentration, liegen leider nicht vor.

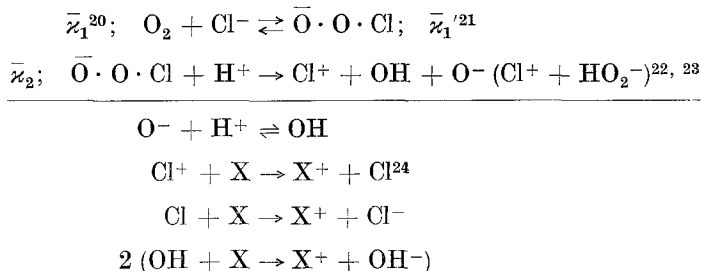
Zusammenfassend¹⁹ kann gesagt werden, daß trotz *starken Hinweises auf Chlorionkatalyse in chlorionhaltigen, der Autoxydation unterworfenen Systemen* das vorliegende Versuchsmaterial dennoch *nicht hinreichend* ist, um die im Titel gestellte Frage zur Zeit *völlig zweifelsfrei* beantworten zu können. Jedenfalls aber scheint es von Interesse, zu versuchen, dem *Mechanismus* nachzugehen, der zu der die Chlorionkatalyse betreffenden Formulierung von ρ führen könnte; der

Mechanismus der Chlorionkatalyse bei Autoxydation

ist naturgemäß identisch mit dem

Mechanismus der Autoxydation von Chlorion

unter der Voraussetzung hinreichend schneller Wegfangung des Oxydationsproduktes Chlor durch das sich autoxydierende Substrat X.



¹⁹ Bei dieser Gelegenheit seien einige Unebenheiten in den beiden zitierten Publikationen richtiggestellt. Zu der $TiCl_3$ -Arbeit teilt mir Dr. *Mackenzie* freundlicherweise mit, daß die Zahlen der letzten Reihe in Tabelle III (l. c., S. 496) mit 0,715 zu multiplizieren seien; dies ändert entsprechend auch Tabelle IV (S. 470), die aber auch sonst entstellt zu sein scheint. In der $SnCl_2$ -Arbeit muß es S. 135, Serie A, B, C statt $SnCl_2$ — 0,711 M jedesmal $SnCl_2$ — 0,0711 M heißen; außerdem ist an gleicher Stelle 0,45 durch 4,5 zu ersetzen (siehe Tabellen I und V, S. 138 und 140). Der Zusatz „[total]“ am Kopf der Tabellen III und VII (S. 140 und 141) ist zu streichen, Korrekturen, denen Dr. *C. F. Tompkins* zugestimmt hat.

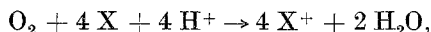
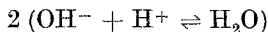
²⁰ Die κ 's seien die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten.

²¹ Es wird der von mir jüngst [Mh. Chem. 85, 722 (1954)] entwickelte Mechanismus der Autoxydation auch für den vorliegenden Fall zugrunde gelegt.

²² Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

²³ Spuren von Peroxyd konnten bei der Sn^{2+} -Autoxydation nachgewiesen werden; siehe den in Anm. 2 enthaltenen Hinweis auf die Literatur.

²⁴ Ist $X = Sn^{2+}$, so lauten diese — unvermeidlicherweise nicht ohne Willkür zu formulierenden — „unendlich schnellen“ Reaktionslinien etwa



ein Mechanismus, der für die

Kinetik der Chlorionkatalyse bei Autoxydation zu der Formulierung führt:

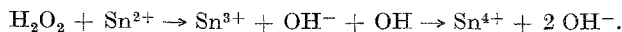
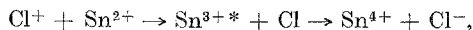
$$v_{\text{Cl}^-} = \bar{\kappa}_2 [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}] [\text{H}^+],$$

$$[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}] = \frac{\bar{\kappa}_1 p_{\text{O}_2} [\text{Cl}^-]}{\bar{\kappa}_1' + \bar{\kappa}_2 [\text{H}^+]}$$

$$v_{\text{Cl}^-} = \bar{\kappa}_1 \bar{\kappa}_2 p_{\text{O}_2} [\text{Cl}^-] \frac{[\text{H}^+]}{\bar{\kappa}_1' + \bar{\kappa}_2 [\text{H}^+]} = \kappa_1 [\text{Cl}^-] \frac{[\text{H}^+]}{1 + \kappa_2 [\text{H}^+]},$$

identisch mit dem Sn^{2+} -unabhängigen Geschwindigkeitsanteil q der Autoxydation von Zinnchlorür.

im Falle zwischengebildeten und sich praktisch nicht anreichernden Wasserstoffsperoxyds:



* Auf eine Arbeit von *T. R. Ball*, *W. Wulf Kuehler* und *R. E. Wingard* über Zwischenstufen bei Oxydation von SnCl_2 [*J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1729 (1935)] sei verwiesen.