

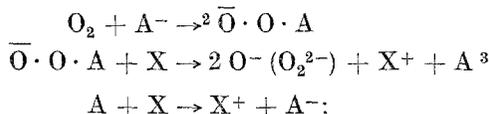
Zur Anionkatalyse der Autoxydation

Von
E. Abel*

(Eingelangt am 3. November 1955)

Soweit im Sinne des kürzlich entwickelten Autoxydationsmechanismus es ein Anion ist, das sein Elektron an das O_2 -Molekül unter gleichzeitiger Anlagerung überträgt, liegt als Bruttoergebnis Katalyse der Autoxydation seitens des betreffenden Anions vor; an Hand einer Reihe von (einwertigen) Anionen wird diese Anionkatalyse diskutiert.

Der kürzlich¹ entwickelte Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff in wäßrigem, unbelichtetem System birgt, soweit er durch die Erfahrung bestätigt wird, innerhalb eines weiten Bereiches einen Reaktionsvorgang, der nicht ohne Interesse sein mag: Anionkatalyse der Autoxydation. Denn ist, dem in Rede stehenden Mechanismus zufolge, A^- das Anion, das sein Elektron an das O_2 -Molekül unter gleichzeitiger Anlagerung überträgt, so lauten — in schematischer Darstellung — die entscheidenden Schritte der Oxydation von X durch O_2 :



die Oxydation verläuft somit unter Regenerierung von A^- , eine Reaktionsfolge, die füglich als A^- -Katalyse der Autoxydation zu be-

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

¹ E. Abel, *Mh. Chem.* **85**, 722 (1954); siehe auch ebenda **85**, 227, 1003 (1954); *Z. Elektrochem.* **59**, 903 (1955).

² Die Pfeile bedeuten hier wie im folgenden lediglich die Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf etwaige Gegenreaktionen oder Gleichgewichte.

³ Eine andere Darstellung wäre: $\rightarrow O_2^- + X^+ + A^-$, doch tritt die hier in Betracht zu ziehende oxydierende Funktion von O_2^- im allgemeinen hinter der reduzierenden zurück; der Gleichförmigkeit halber beibehalten wir die obige Darstellung in allen hier behandelten Fällen.

zeichnen ist. Von diesem Gesichtspunkte aus scheint es nicht unmöglich, daß unter Umständen in solcher Wirkungsweise ein bisher kaum erkanntes Mittel gelegen sein könnte, die im allgemeinen recht langsame Aufnahme von Sauerstoff durch Zusatz geeigneter ionisationsfähiger Molgattungen zu beschleunigen.

Zweck dieser Notiz ist es, auf diese Möglichkeit zu verweisen; die Literatur freilich gibt zur Zeit wenig auffällige Anhaltspunkte für solche Anionkatalyse, und das ist nicht zu verwundern: Gegenwart des katalysierenden Anions ist vielfach bereits durch die Wahl von Salz und Säure bestimmt, so daß dessen Funktion durch die Beschaffenheit des Substrats verdeckt sein mag⁴. Immerhin sei im folgenden versucht, solcher Anionbetätigung an Hand der Literatur nachzugehen. Diese läßt, wie vorweg bemerkt sei, hinsichtlich der Befähigung eines Anions, in genannter Richtung zu katalysieren, eine gewisse Beschränkung voraussehen: es scheint einwertiges Anion zu sein, das in bevorzugter Weise sein Elektron an das O₂-Molekül abzugeben vermag. Liegt zweiwertiges Anion vor, so ist es daher im allgemeinen dessen H⁺-Additionsprodukt HA⁻, das mit O₂ reagiert⁵. Für eine Anzahl von Anionen sei solche im Sinne des obigen Mechanismus vermutete katalytische Betätigung nachstehend diskutiert.

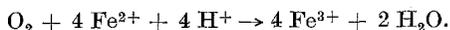
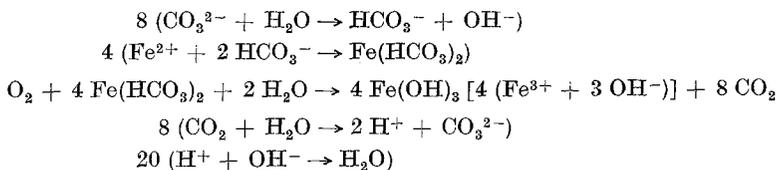
Hydroxylion, mag dieses in der Tat in analytischem Sinne vorliegen oder im Wege geeigneter Pufferung „verdeckt“ sein^{6, 7, 8}.

⁴ Die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit z. B. verschiedener Eisensalze mag hierfür ein Beleg sein; vgl. die obigen Ausführungen.

⁵ In Hinblick auf den letzten Endes sich vollziehenden Vorgang $O_2 \rightarrow 2 O^{2-}$ ($2 OH^-$) wäre diesfalls bei exakter Ausdrucksweise nicht HA⁻, sondern A²⁻ als Katalysator zu bezeichnen, doch soll dieser Unterschied im folgenden nicht besonders vermerkt werden.

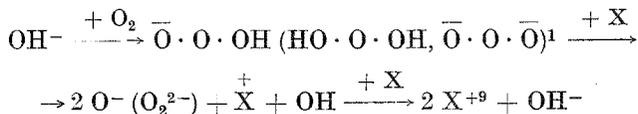
⁶ Siehe die vorstehende Anm. 5.

⁷ Diesfalls kann füglich auch das Anion der puffernden Säure als Katalysator bezeichnet werden, z. B. CO₃²⁻-Ion bei Autoxydation von in Wasser gelöstem Ferrobikarbonat [*G. Just*, Z. physik. Chem. 63, 385 (1908); Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3695 (1908)] gemäß der Formulierung:



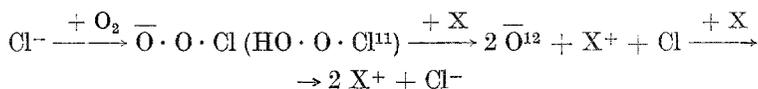
⁸ Ob nicht, insbesondere bei Einwertigkeit des Anions der puffernden Säure, dieses zum unmittelbaren Elektronsender werden kann, entzieht sich wohl der Entscheidung.

In der Reaktionsfolge



drückt sich die wohlbekannte Tatsache aus, daß Autoxydation besonders leicht bzw. besonders schnell in alkalischem Medium vor sich geht¹⁰.

Chlorion. Die Frage, ob Katalyse von Autoxydation durch Chlorion im Sinne der Folge



angenommen werden kann, glaubte ich bereits vor einiger Zeit bejahen zu sollen¹³. Inzwischen wurde ich gewahr, daß die zeitlich weit zurückliegenden Versuche von *J. W. McBain*¹⁴ eine solche Katalyse in der Tat sehr wahrscheinlich machen, sofern man die bei festgehaltenem FeCl_2 -Gehalt und variiertem HCl -Zusatz beobachteten Variationen der Autoxydationsgeschwindigkeit ausschließlich auf Rechnung der jeweiligen

⁹ Die in bekannter Weise weiterreagierende $2 \text{O}^- (\text{O}_2^{2-})$ -Gruppe wird hier, sowie bei den nachfolgenden Ansätzen, der Kürze halber hinter dem letzten Pfeilzeichen nicht wieder registriert.

¹⁰ Zum Beispiel erhöhte sich die Autoxydationsgeschwindigkeit einer FeCl_2 - NaCl -Lösung bei Variation von pH von 5 auf 9 auf das 5000fache [*D. L. Bond* und *G. G. Bernard*, *Ind. Eng. Chem.* **44**, 2435 (1952)]. — Bei Übergang von schwefelsaurem Ferrosulfat zu Ferropyrophosphat stieg — offenbar im Wege der Hydrolyse — die Autoxydationsgeschwindigkeit auf das 1000fache an [*A. B. Lamb* und *L. W. Elder jr.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 137 (1931)]; siehe auch *E. Abel*, *Mh. Chem.* **82**, 835 (1951)]. — Die vielseitigen Beobachtungen von *J. R. Pound* [*J. Physic. Chem.* **43**, 955 (1939)] an Eisen-salzen über deren Autoxydationsverlauf sind sicherlich vielfach auf OH^- -Ion-Katalyse zurückzuführen. — Aus organischem Gebiete sei etwa die durch Alkalizusatz außerordentlich beförderte Aufnahme von O_2 durch Ascorbinsäure erwähnt [*E. S. G. Barron*, *R. H. De Meio* und *F. W. Klemperer*, *J. Biol. Chem.* **112**, 625 (1936)].

¹¹ Die Zwischenverbindung ist isomer mit „chloriger Säure“ $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \right)$.

¹² Der allfällige Parallelverlauf über $\text{O}_2^{2-} (\text{H}_2\text{O}_2)$ wird hier und im allgemeinen auch im folgenden der Kürze halber nicht gesondert vermerkt; bezüglich der Variante $\text{O}_2^- + \text{X}^+ + \text{Cl}^-$ siehe Anm. 3.

¹³ *Mh. Chem.* **85**, 951 (1954).

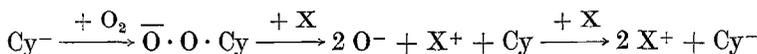
¹⁴ *J. Physic. Chem.* **5**, 623 (1901).

Cl⁻-Ion- (und nicht bzw. nicht auch auf Rechnung der H⁺-Ion-) Konzentration setzt¹⁵ (Tabelle 1).

Tabelle 1

Formelgewicht pro Liter				k^{16}	$\frac{k}{(\text{FeCl}_2)}$
(FeCl ₂)	(HCl)	(KCl)	(Cl ⁻)		
0,045	0,02	—	0,11	0,0023	0,051
	0,1	—	0,19	0,0028	0,062
	1,0	—	1,09	0,014	0,31
	0,02	1,0	1,11	0,0094	0,21
0,01	0,02	—	0,04	0,00032	0,032
	0,1	—	0,12	0,00043	0,043
	1,0	—	1,02	0,0024	0,24

Cyanion. Seine katalytische Wirksamkeit gemäß der Umsetzung



mit X = Au wurde bereits gesondert vermerkt¹⁷. Auf gleichartigen

¹⁵ Zugunsten der genannten Zuordnung lassen sich Gründe anführen: Es wäre nicht leicht, einen Mechanismus zu finden, der für die Geschwindigkeitsvariation mit veränderlichem H⁺-Ion-Gehalt verantwortlich zu machen wäre; weiterhin ist für salzsaure Ferrochloridlösungen in Gegensatz zu schwefelsauren Ferrosulfatlösungen die Autoxydationsgeschwindigkeit nicht proportional dem Quadrate des Ferrosalzgehaltes, wie dies bei letzteren Lösungen der Fall ist, sondern sie weist, wie Tabelle 1 zeigt, einen Gang auf, der sich bei weitem mehr der ersten Potenz nähert als der zweiten Potenz, im Einklang mit dem vermuteten Katalysemechanismus. — Der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Cl⁻-Konzentration ist allerdings recht unklar; Proportionalität liegt keineswegs vor; es wäre denkbar, daß an dieser Sachlage das Gleichgewicht $\overline{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HO} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ beteiligt ist, indem die mit Fe²⁺ reagierenden Molgattungen in jeweils wechselndem Ausmaß der Dissociation von HO·O·Cl entstammen; möglicherweise ist der Befund, wonach sich bei pH = 7 NaCl-Zusatz als praktisch einflußlos erwies (*D. L. Bond* und *G. G. Bernard*, l. c.), hiermit in Zusammenhang. — Daß die außerordentlich schnelle Autoxydation von Ferrosalz in konz. HCl (4 bis 8 n) [*A. M. Posner*, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 328 (1953)] auf Cl⁻-Katalyse zurückzuführen ist, dürfte wohl wahrscheinlich sein, bedarf aber noch näherer Untersuchung. Ähnliches gilt für die Beschleunigung der Autoxydation von Stannosalz durch HCl [siehe z. B. *G. W. Filson* und *J. H. Walton*, *J. Physic. Chem.* **26**, 741 (1932)], wie es denn überhaupt schwierig sein dürfte, die Anteile voneinander zu trennen, die in der Beschleunigung jedem der beiden Ionen Cl⁻ und H⁺ zukommen.

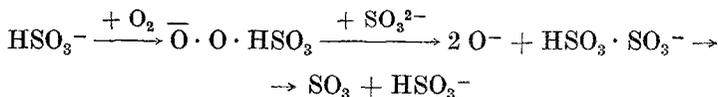
¹⁶ Geschwindigkeitskoeffizient, gerechnet monomolar in bezug auf FeCl₂.

¹⁷ *Mh. Chem.* **86**, 536 (1955).

Effekt ist wohl zweifellos auch der gemeinschaftliche Angriff von Sauerstoff und Cy⁻-Ion auf Silber zurückzuführen^{18, 19}.

HS⁻-Ion scheint sich gleichfalls katalysierend betätigen zu können, doch sind hier die Verhältnisse noch zu wenig geklärt²⁰.

Bisulfition. Die katalytische Wirksamkeit von HSO₃⁻ bei Autoxydation von Sulfidlösungen ist in der Literatur weithin diskutiert und wurde kürzlich¹ dem Mechanismus (in schematischer Darstellung)



zugeschrieben. Gemäß den vorliegenden Ausführungen dürfte die von vornherein gleichfalls mögliche Variante $\text{O}_2 + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3^-$ kaum in Betracht zu ziehen sein.

Bisulfation. Ob — in Analogie zu HSO₃⁻ — auch HSO₄⁻ mit O₂ zu $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{HSO}_4^-$ zusammentritt und auf diesem Wege Autoxydation katalysiert, ist aus der Literatur nicht mit Sicherheit zu entnehmen. Wohl beschleunigt H₂SO₄ die Autoxydation von FeSO₄ im Bereiche ihrer Abhängigkeit von [Fe²⁺]², doch läßt sich die Zuordnung dieser Beschleunigung zur Zeit kaum gesichert übersehen; jedenfalls dürfte der katalytische Einfluß recht gering sein²¹.

Bithiosulfation. Vor vielen Jahren²² hatte ich das Altern von Thio-sulfatlösungen auf Gegenwart von Kupferspuren zurückgeführt, wie solche leichthin in gewöhnlichem destilliertem Wasser vorhanden sein können. Solches Altern könnte sich aber auch allein bei Einwirkung von CO₂ aus der Atmosphäre unter Schaffung von HS₂O₃⁻ vollziehen, beschleunigt eingeleitet durch dieses Anion, gemäß der Folge²³:

¹⁸ G. A. Deitz und J. Halpern, J. Metals 5, Trans. 197, 1109 (1953).

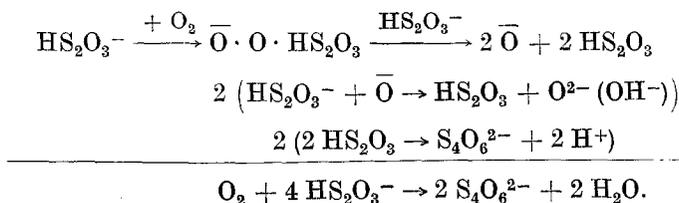
¹⁹ Daß Cy⁻-Ion durch Wegfangung eines positiven Katalysators auch autoxydationshemmend wirken kann [A. O. Dikker und R. G. Dickenson, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2165 (1940)], sowie dessen Wirkungslosigkeit in Form von HCy, berührt natürlich in keiner Weise dessen katalysierende Wirksamkeit.

²⁰ S. A. Shchukarev und E. M. Kireeva Tuzulakhova, J. Gen. Chem. (USSR) 1, Nr. 8—9, 1125 (1931); Chem. Abstr. 26, 4764 (1932).

²¹ Im Bereich 0,012 m bis 3,0 m H₂SO₄ wächst die Geschwindigkeit etwa im Verhältnis 1:2 (A. B. Lamb und L. W. Elder jr., l. c.).

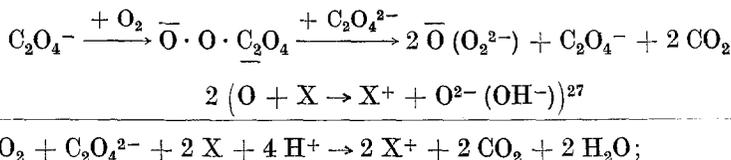
²² Ber. dtsh. chem. Ges. 56, 1076 (1921).

²³ HS₂O₃⁻-Ion ist hier nicht eigentlich Katalysator, sondern wird verbraucht (Abschluß von Thiosulfat-Titerlösungen gegen Luft!).



Phosphorsäureion. Die Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff von Ferroion in phosphorsaurer Lösung²⁴ läßt, wie bereits in einer kurzen Mitteilung dargelegt wurde²⁵, katalytische Mitwirkung von H_2PO_4^- -Ion vermuten.

*Oxalatoion*²⁶. Wo immer sich durch oxydative Einwirkung irgendwelcher Art aus Oxalation $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ das Radikal C_2O_4^- zu bilden vermag, betätigt sich dieses als Sauerstoffüberträger, etwa gemäß der Reaktionsfolge:



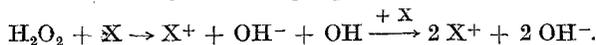
wenn $\text{X} = \frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,²⁸ so resultiert Luftunbeständigkeit von Oxal-säure- (Titer-) Lösungen; wenn $\text{X} = \text{Mn}^{2+}$ ²⁹ — Schaffung dieser Sachlage in der Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat unter Luftzutritt —, so kommt es leichthin auf dem geschilderten Wege zu Autoxydation $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, trotz sonstiger Luftbeständigkeit von Manganion in saurer Lösung.

²⁴ M. Cher und N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. 77, 793 (1955).

²⁵ Mh. Chem. 86, 1036 (1955).

²⁶ Siehe E. Abel und H. Schmid, Naturwiss. 23, 501 (1935). Es ist das Radikal C_2O_4^- , dessen Bildung die Existenz von „aktiver Oxalsäure“ vorgetauscht hatte [E. Abel, Mh. Chem. 83, 695 (1952); siehe auch Naturwiss. 40, 246 (1953); Z. analyt. Chem. 138, 257 (1953)].

²⁷ Bei Zwischenbildung von $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{O}_2^{2-})$:



²⁸ Siehe etwa auch I. Sano, Bull. Chem. Soc. Japan 15, 196 (1940).

²⁹ H. F. Launer, J. Amer. Chem. Soc. 55, 865 (1933). — K. v. Baczko und E. Schröer, Z. Elektrochem. 47, 801 (1941). — S. J. Adler und K. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2036 (1955); in Anschluß an H. F. Launer (l. c.) zersplittern die Autoren das C_2O_4^- -Radikal in CO_2^- -Radikal und CO_2 , doch liegt meines Erachtens hierfür kein Grund vor.

Überblicken wir das Gesamtbild, so scheint es in der Tat, daß es unter den Anionen insbesondere einwertige³⁰ — A⁻ — sind, die im Wege der Zwischenbildung von $\bar{O} \cdot O \cdot A$ Autoxydation katalysieren, und daß diese intermediäre, wasserstoffsuperoxydartige Molgattung den Weg weist, über welchen innerhalb eines weiten Bereiches Autoxydation vor sich geht.

³⁰ Ein Beleg hierfür könnte vielleicht auch in dem interessanten Befund von *S. J. Adler* und *K. M. Noyes* (l. c.) gesehen werden, wonach es in Lösungen des einwertigen Manganioxalations $Mn(C_2O_4)_2^-$, offenbar auf dem Wege

$$Mn(C_2O_4)_2^- \xrightarrow{O_2} \bar{O} \cdot O \cdot Mn(C_2O_4)_2 \rightarrow 2 O^- (O_2^{2-}) + Mn^{3+} + C_2O_4^{2-} + 2 CO_2,$$
 sehr viel schneller zu Bildung von Peroxyd — in unserer Darstellung zu Bildung von O^- bzw. $O_2^{2-} (H_2O_2)$ — kommt, als in Lösungen des dreiwertigen Komplexions $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$.