

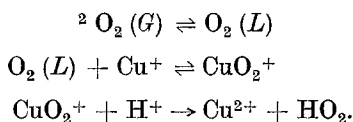
Mechanismus und Kinetik der Autoxydation von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung

Von
E. Abel*

(Eingelangt am 14. Dezember 1955)

Im Rahmen der kürzlich angegebenen allgemeinen Struktur des Autoxydationsvorganges wird der Mechanismus der Autoxydation von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung entwickelt und an Hand einer jüngst erschienenen Experimentalarbeit geprüft, die den Ergebnissen einen andersartigen, von vornherein kaum wahrscheinlichen Mechanismus zugrunde gelegt hat. Die aus dem entwickelten Mechanismus abgeleitete Kinetik findet in den vorliegenden Versuchen ihre Bestätigung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von *H. Nord*¹ über die Kinetik der Autoxydation von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung wird dieser Reaktion der nachfolgende, wohl wenig wahrscheinliche Mechanismus zugrunde gelegt:



Indessen, vom Standpunkte der entwickelten allgemeinen Struktur des Autoxydationsvorganges³, insbesondere im Sinne der jüngst erörterten Anionkatalyse⁴ der Autoxydation, wäre ihr

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

¹ Acta Chem. Scand. 9, 430 (1955); siehe auch ebenda 9, 438 (1955).

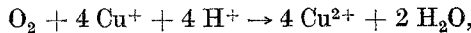
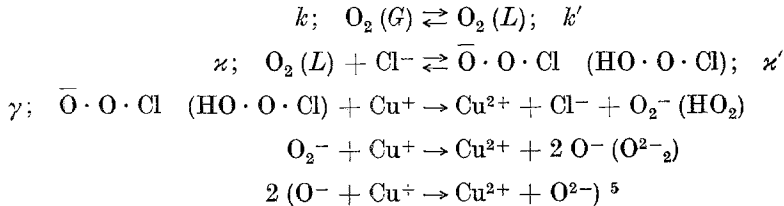
² Die Klammerbezeichnungen *G* und *L* beziehen sich auf den Zustand des Sauerstoffs als Gas und in Lösung; die betreffenden Größen als Sauerstoffpartialdrucke werden im folgenden mit *P* und *p* bezeichnet.

³ Mh. Chem. 85, 227, 722, 1003 (1955); Z. Elektrochem., 59, 903 (1955).

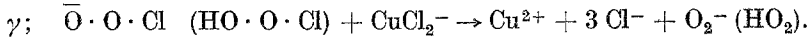
⁴ Mh. Chem. 87, 113 (1956).

Mechanismus

wie folgt zu formulieren:



wobei, da Cuproion in dieser Lösung, wie der Autor hervorhebt⁶, wesentlich als CuCl_2^- vorliegt, Cu^+ durch diesen Komplex zu ersetzen ist, so daß insbesondere die γ -Reaktion lautet:



Der Autoxydationsverlauf ist so schnell, daß dieser, wie die erste Zeile in Einklang mit der Formulierung des Autors anzeigt, zu Einstellung der $\text{O}_2(L)$ -Konzentration auf ein durch die Versuchsbedingungen definiertes stationäres Konzentrationsniveau führt. Der Zusatz $(\text{HO} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl})$ in obigem Ansatz weist von vorneherein auf die Möglichkeit eines dieser Formulierung entstammenden H^+ -Ion-Einflusses hin, der im Zuge der nachfolgenden Darstellung, die der Kürze halber sich lediglich auf $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}$ bezieht, in H^+ -Ion-Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten γ seinen Ausdruck fände.

Der entwickelte Mechanismus führt zu folgender

Kinetik der Autoxydation:

$$\begin{aligned}
 &7, 8 \quad p = \frac{k P + \varkappa' [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}]}{k' + \varkappa [\text{Cl}^-]} \\
 &8 \quad [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}] = \frac{\varkappa p [\text{Cl}^-]}{\varkappa' + \gamma [\text{Cu}^+]} = \frac{k \varkappa P [\text{Cl}^-]}{\gamma (\text{Cu}^+) \{k' + \varkappa [\text{Cl}^-]\} + k' \varkappa'}.
 \end{aligned}$$

Mit der γ -Umsetzung als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt erhalten wir demnach:

$$- \frac{d(\text{Cu}^+)}{dt} = 4 \gamma (\text{Cu}^+) [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{Cl}] = P \frac{(\text{Cu}^+) [\text{Cl}^-]}{(\text{Cu}^+) \frac{k' + \varkappa [\text{Cl}^-]}{4 k \varkappa} + \frac{k' \varkappa'}{4 \gamma k \varkappa}} =$$

⁵ Die Formulierung beabsichtigt, die Reduktionsstufen von O_2 möglichst hervortreten zu lassen.

⁶ Unveröffentlichte Ergebnisse von *J. Bjerrum, L. Maltesen* und *H. Nord*.

⁷ Die Gesamtkonzentration an Cuprosalz wird im folgenden mit (Cu^+) bezeichnet.

⁸ Unter der Voraussetzung der Einstellung auf stationäres Niveau.

$$= P [\text{Cl}^-] \frac{(\text{Cu}^+)}{(\text{Cu}^+) (p + q [\text{Cl}^-]) + r};$$

$$p = \frac{k'}{4 k \kappa}; \quad q = \frac{1}{4 k}; \quad r = \frac{k' \kappa'}{4 \gamma k \kappa}.$$

Im Falle konstant gehaltener Cl-Ion-Konzentration ergibt sich:

$$-\frac{d(\text{Cu}^+)}{dt} = P \frac{(\text{Cu}^+)}{\sigma (\text{Cu}^+) + \varrho};$$

$$\sigma = \frac{p}{[\text{Cl}^-]} + q; \quad \varrho = \frac{r}{[\text{Cl}^-]}.$$

Ist a die Anfangskonzentration an Kupferchlorür, x die dem Zeitpunkt t zugeordnete Abnahme seiner Konzentration infolge Oxydation zu Kupferchlorid, so führt $[\text{Cl}^-] = \text{konst.}$ — die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = P \frac{a - x}{\sigma (a - x) + \varrho}$$

unter Einführung *Briggsscher* Logarithmen zu der Beziehung:

$$t = \frac{1}{P} \left(\sigma x + \bar{\varrho} \log \frac{a}{a - x} \right).^9$$

H. Nord teilt in seiner eingangs zitierten Publikation zwei Versuchsreihen mit unter nachfolgenden Versuchsanfangsbedingungen:

Mol/l:	(NaCl)	(HCl)	$[\text{Cl}^-]^{10}$	$[\text{H}^+]^{10}$	P (Atm.)	CuCl (= a)
¹¹ Tabelle 1:	0,900	0,100	1,00	0,100	0,208	$8,01 \cdot 10^{-3}$
¹¹ Tabelle 2:	0,600	0,400	1,00	0,400	0,0405	$7,80 \cdot 10^{-3}$.

Unter Berechnung der Konstanten σ und ϱ etwa je aus der zeitlich zweiten und zeitlich vorletzten der Bestimmungen, die der Autor in

⁹ Unter Einbeziehung der Abhängigkeit von $[\text{H}^+]$ gelangt *H. Nord*¹ zu einer dreikonstantigen Gleichung zwischen x und t , deren Gültigkeit jedoch auf den Bereich $[\text{H}^+] \geq 0,1$ m, also sehr wesentlich eingeschränkt wird. Unter der weiteren Voraussetzung, daß $[\text{H}^+]$ während der Oxydation von Cupro- zu Cuprichlorid nicht variiert, daß also $[\text{H}^+]_0 \geq 0,1 \gg (\text{Cu})_0$, resultiert eine Beziehung ähnlicher Gestaltung wie die obiger Formel; die Koeffizienten zu x und \log sind hierin Funktionen von $[\text{H}^+]_0$ und $(\text{Cu}^+)_0$, doch tritt in Beachtung der genannten Gültigkeitsgrenzen die $[\text{H}^+]_0$ -Abhängigkeit praktisch nur im Koeffizienten zu \log hervor, während die $(\text{Cu}^+)_0$ -Abhängigkeit an Hand der allein geprüften vereinfachten Gleichung infolge der obwaltenden Größenverhältnisse — 0,008 subtraktiv gegenüber 0,1 bzw. 0,4 — so gut wie überhaupt verschwindend ist; man erkennt, wie lose der Zusammenhang ist zwischen Experiment und dem von *H. Nord* entwickelten Mechanismus bzw. der hieraus abgeleiteten Kinetik. — Man vergleiche hierzu Ann. 13.

¹⁰ Bei dem vorliegenden großen Überschuß der Cl- und H⁺-Ionen gegenüber dem Kupferchloridgehalt kann tatsächliche und analytische Konzentration identifiziert werden.

¹¹ L. c., S. 435.

Verfolgung des Autoxydationsverlaufes durchgeführt hat, gelangt man zu nachfolgenden Zahlenreihen:

Tabelle 1

 $\sigma = 20,3$ (Min.); $\bar{q} = 0,370$ (Mol/l; Min.); P (Atm.); 25°C

t' Min.	$a-x$ 10^3	x 10^3	$\log \frac{a}{a-x}$	σx 10^3	$\bar{q} \log \frac{a}{a-x}$ 10^3	$P t$	t' ber. Min.
0	8,01	—	—	—	—	—	—
0,25	6,78	1,23	0,0724	25,0	26,8	0,0518	0,25
0,50	5,65	2,36	0,1516	—	—	—	—
0,75	4,70	3,31	0,2315	67,2	85,6	0,1528	0,74
1,00	3,80	4,21	0,3238	85,5	119,8	0,2053	0,99
1,50	2,30	5,71	0,5419	115,9	200,5	0,3164	1,52
2,00	1,51	6,50	0,7246	131,9	268,1	0,4000	1,92
2,50	0,82	7,19	0,9898	145,9	366,2	0,5121	2,46
3,00	0,43	7,58	1,2702	—	—	—	—
3,50	0,24	7,77	1,5234	157,7	563,6	0,7213	3,47

Tabelle 2

 $\sigma = 19,1$ (Min.); $\bar{q} = 0,134$ (Mol/l; Min.); P (Atm.); 25°C

t' Min.	$a-x$ 10^3	x 10^3	$\log \frac{a}{a-x}$	σx 10^3	$\bar{q} \log \frac{a}{a-x}$ 10^3	$P t$	t' ber. Min.
0	7,80	—	—	—	—	—	—
0,5	7,05	0,75	0,0439	14,32	5,88	0,0202	0,50
1,0	6,32	1,48	0,0921	—	—	—	—
1,5	5,67	2,13	0,1385	40,68	18,55	0,0592	1,46
2,0	4,95	2,85	0,1975	54,43	26,46	0,0809	2,00
3,0	3,70	4,10	0,8239	78,31	43,40	0,1217	3,00
4,0	2,60	5,20	0,4971	99,32	66,61	0,1659	4,09
5,0	1,74	6,06	0,6515	—	—	—	—
6,0	1,14	6,66	0,8352	127,21	111,92	0,2391	5,90

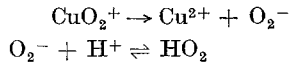
Die *Übereinstimmung* zwischen t und $t_{\text{ber.}}$ in beiden Tabellen ist so gut als nur irgend erwartet werden kann¹²; die größte zeitliche Differenz zwischen Beobachtung und Berechnung ist 6 Sek. bei einer Versuchsdauer von 6 Min. Eine willkommene Stütze der hier durchgeführten Ansätze ist weiterhin darin zu erblicken, daß trotz der Variation der H^+ -Ion-Konzentration im Verhältnisse 1 : 4, des O_2 -Druckes im Verhältnisse 1 : 5 die σ -Werte sich praktisch identisch ergeben (20,3 bzw. 19,1).

¹² Die Übereinstimmung ist sogar eine noch bessere, als dies bei den Berechnungen von *H. Nord* der Fall ist, doch möchte ich auf dieses doch wohl nur zufällige Rechenergebnis wenig Wert legen.

Die Abnahme des Betrages von $\bar{\rho}$ mit steigendem H^+ -Ion-Gehalt ist auf Rechnung der Zunahme des Geschwindigkeitskoeffizienten γ zu setzen, und dies bedeutet im Sinne unserer Darstellung¹³, daß die Autoxydationsgeschwindigkeit mit wachsender Azidität zunimmt, wie dies auch experimentell gefunden wurde, und zwar langsamer als proportional; für eine detaillierte Angabe dieses Zusammenhanges reichen die Versuche nicht hin. Die abgeleitete Kinetik an Hand der Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Gehalt an „katalysierendem“ Cl^- -Ion zu prüfen, wäre wichtig, doch liegt diesbezüglich kein Versuchsmaterial vor¹⁴.

Zusammenfassend kann wohl gesagt werden, daß der im Rahmen des allgemeinen Autoxydationsverlaufes entwickelte Mechanismus der Autoxydation von Kupferchlorür in salzsaurer Lösung dem vorliegenden, wenn auch recht unvollständigen¹⁴ experimentellen Material in befriedigender Weise gerecht wird. Es dürfte kaum zweifelhaft sein, daß der von *H. Nord* ad hoc entwickelte Mechanismus den tatsächlichen Reaktionschritten nicht entspricht.

¹³ Wohl im Sinne von Parallelschaltung der Schritte mit $\bar{O} \cdot O \cdot Cl$ und $HO \cdot O \cdot Cl$, unter Einführung des Dissoziationsgleichgewichtes $HO \cdot O \cdot Cl \rightleftharpoons \bar{O} \cdot O \cdot Cl + H^+$. — Natürlich könnte der H^+ -Ion-Einfluß auch aus anderer Quelle, z. B. von $HCl-CuCl$ -Komplexbildungen, stammen. — *H. Nord* sieht die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Azidität in einem Schritte, der mit Rücksicht auf das $H^+ + O_2^- \rightleftharpoons HO_2^-$ -Dissoziationsgleichgewicht die Zerlegung in



nahelegt, so daß von dieser Seite her für H^+ -Ion-Einfluß kaum Raum wäre.

¹⁴ Die Tatsache, daß die Kinetik, abgeleitet aus dem von *H. Nord* aufgestellten Mechanismus, in Zusammenhalt mit den Versuchsergebnissen des Autors gleichfalls zu Übereinstimmungen (siehe aber Anm. 9) führt, mahnt zur Vorsicht bei Entwicklung von Reaktionsmechanismen; dies gilt natürlich ebenso für die oben dargelegten Zusammenhänge. Es darf nicht vergessen werden und ist wiederholt betont worden, daß Erzielung konstanter bzw. übereinstimmender Werte *innerhalb* des zeitlichen Ablaufes eines Versuches bei weitem weniger ausschlaggebend und entscheidend ist als Erreichung durchsichtiger Beziehungen *unter möglichst weit abgeänderten* Versuchsbedingungen. Die Literatur zeigt, daß dieses schon von *W. Ostwald* betonte Erfordernis durchaus nicht stets beachtet wird.