

Über selbsttätige Autoxydationshemmung*

Von
E. Abel**

(Eingegangen am 14. Februar 1957)

Es wird an einem der Literatur entnommenen Beispiel gezeigt, wie Autoxydationshemmung durch Erweiterung des Umfanges der der Sauerstoffaufnahme entgegenwirkenden Rückreaktion zustande kommen kann; im vorliegenden Falle ist diese Hemmung eine selbsttätige, nämlich eine durch den Autoxydationsverlauf selbst bedingte.

In Verfolg des mehrfach diskutierten Mechanismus negativer Katalyse¹ im Wege erweiterten Umfanges der der Sauerstoffaufnahme entgegenwirkenden Rückreaktion ist die Möglichkeit ins Auge zu fassen, gelegentlich auch *selbsttätiger* Autoxydationshemmung zu begegnen, das ist einer solchen, die „Zusatz“-frei, dank des spezifischen Autoxydationsverlaufes, zu solcher Art bewirkter Eindämmung, Hemmung des Autoxydationsfortschrittes führt. Diese Möglichkeit ist aus den Schritten ableitbar, über die der Autoxydationsmechanismus führt; dieser vollzieht sich primär über die „ $\bar{O} \cdot O$ -Gruppe“; die Fähigkeit der ihr entstammenden Sauerstoffanionen nicht nur zu Elektronempfang, sondern auch zu Elektronensendung vermag in dieser letzteren Funktion dem Oxydationsvorgang *reduktiv* entgegenzuwirken, ein Verhalten, das gleichbedeutend ist mit Verzögerung der O_2 -Aufnahme durch selbsttätig erweitertes Ausmaß der (rechtsseitigen) O_2 -Gegenreaktion.

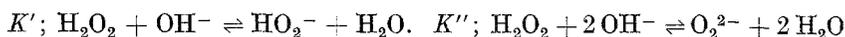
Von den nach dem entwickelten Autoxydationsmechanismus auf seinem Wege fallweise liegenden Zwischenstoffen wird es — analytisch

* Herrn Prof. Dr. F. Wessely zu seinem 60. Geburtstag in herzlicher Gesinnung zugeeignet.

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

¹ Siehe etwa Z. Elektrochem. 59, 903 (1955). — „Advances in Catalysis and related Fields“, IX (1957), im Erscheinen (Vortrag, International Congress on Catalysis, Philadelphia, Sept. 1956).

gesprochen — in erster Linie offenbar Wasserstoffsuperoxyd sein, das in seiner Einstellung auf stationäre Konzentration^{2a} unter geeigneten Bedingungen reduktiv zu wirken vermag, sei es bei nachweislichem Gehalt an diesem Zwischenstoff, sei es bei bloß spurenweiser Gegenwart an letzterem, entstammend der Bilanz von Lieferung und weitgehendem Verbräuche. Vielseitige Erfahrungen an Wasserstoffsuperoxyd lehren, daß sich solche geeignete Bedingungen insbesondere bei hinreichender Rechtslage der Gleichgewichte



ergeben, so daß, H_2O_2 -Bildung auf dem Autoxydationswege vorausgesetzt, in *alkalischem* Medium^{2b} die in Rede stehende Autoxydationshemmung vorzugsweise anzutreffen sein wird.

Nun ist aber andererseits alkalisches Medium autoxydationsfördernd, dank der besonders reaktiven Partnerschaft von OH^- -Ion in dem hier einsetzenden geschwindigkeit-(mit)bestimmenden Primärschritt:



Dieser kann somit durch Hydroxylion in doppelter Weise beeinflußt sein, *beschleunigt nicht nur in seiner links \rightarrow rechts-Richtung, sondern auch in seiner rechts \rightarrow links-Richtung*, welch letzterer Einfluß sich notwendig als Autoxydationsverzögerung auswirkt.

Solche Superposition gegensätzlichen Verhaltens wird im Zuge der Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der OH^- -Ionenkonzentration zu Extremwerten der Autoxydationsgeschwindigkeit führen, zu Geschwindigkeits*maxima*, und man wird nicht fehlgehen, in deren Vorliegen ein Kennzeichen der hier in Rede stehenden Autoxydationshemmung durch erweitertes Ausmaß der O_2 -Gegenreaktion zu erblicken.

So reich nun die Literatur über Autoxydation in homogenem, wäßrigem, unbelichtetem System ist — nur dieses sei hier in Betracht gezogen —, vom exakt kinetischen Standpunkt aus gesehen ist sie, wie ich bereits an anderer Stelle bemerkt habe, bei weitem nicht so aufschlußreich wie die Fülle der Beobachtungen es erwarten ließe. Es mag daher nicht überraschend sein, daß ich bei Durchsicht der Literatur vorerst nur auf eine einzige Arbeit gestoßen bin, bei welcher solch ein Geschwindig-

^{2a} Die nachfolgenden Ausführungen gelten lediglich unter dieser Voraussetzung.

^{2b} Der jeweilige Gehalt an Alkali mag nicht im Sinne eines „Zusatzes“ sprachlich zum Ausdruck gelangen.

keitsmaximum bei Variation der Alkalinität mit aller Deutlichkeit beobachtet und graphisch belegt wurde: es ist jene Arbeit von *E. C. Gilbert*³ über Autoxydation von alkalischer Hydrazinlösung⁴, die ich bereits in meinen Ausführungen über die Chemie des NH_2 -Radikals⁵ genannt habe, damals aber noch nicht im Sinne des erst später entwickelten Autoxydationsmechanismus diskutieren konnte.

An zahlenmäßigen Angaben ist die genannte Arbeit nicht sehr reichhaltig. Das uns hier interessierende Autoxydationsgeschwindigkeitsmaximum wird — bei Variation der NaOH-Konzentration zwischen 0,012 und 0,46 n — festgestellt als gelegen zwischen 0,01 und 0,03 n OH^- (25° C); die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme bei konstantem $[\text{OH}^-]$ ergab sich ungefähr proportional der Wurzel aus der Hydrazinkonzentration, wobei letztere zwischen 0,672 und 2,646 molar variiert wurde; in allen Fällen konnte Bildung von Wasserstoffsuperoxyd⁶ quantitativ nachgewiesen werden.

Wenn nun auch diese Angaben zu Aufstellung eines Mechanismus nicht gerade reichlich sind, so soll dennoch im folgenden versucht werden, einen solchen zu skizzieren, um an diesem Beispiel, unbeschadet unvermeidlicher Willkür in der Fassung gewisser Einzelschritte, darzulegen, wie Autoxydationsverzögerung („Stabilisierung“¹) durch „negative Katalyse“ im Wege erweiterten Umfanges der der O_2 -Aufnahme entgegenwirkenden Rückreaktion zustande kommen mag; in vorliegendem Beispiel erfolgt allerdings Hemmung, ohne daß ein negativer Katalysator beabsichtigt *zugesetzt*^{2b} wäre. Im genannten Sinne sei im folgenden der

Mechanismus

der Autoxydation von Hydrazin in alkalischer Lösung entwickelt (S. 424).

Auf Grund des nachstehenden Mechanismus ergäbe sich nachfolgende Kinetik der alkalischen Autoxydation von Hydrazin⁷.

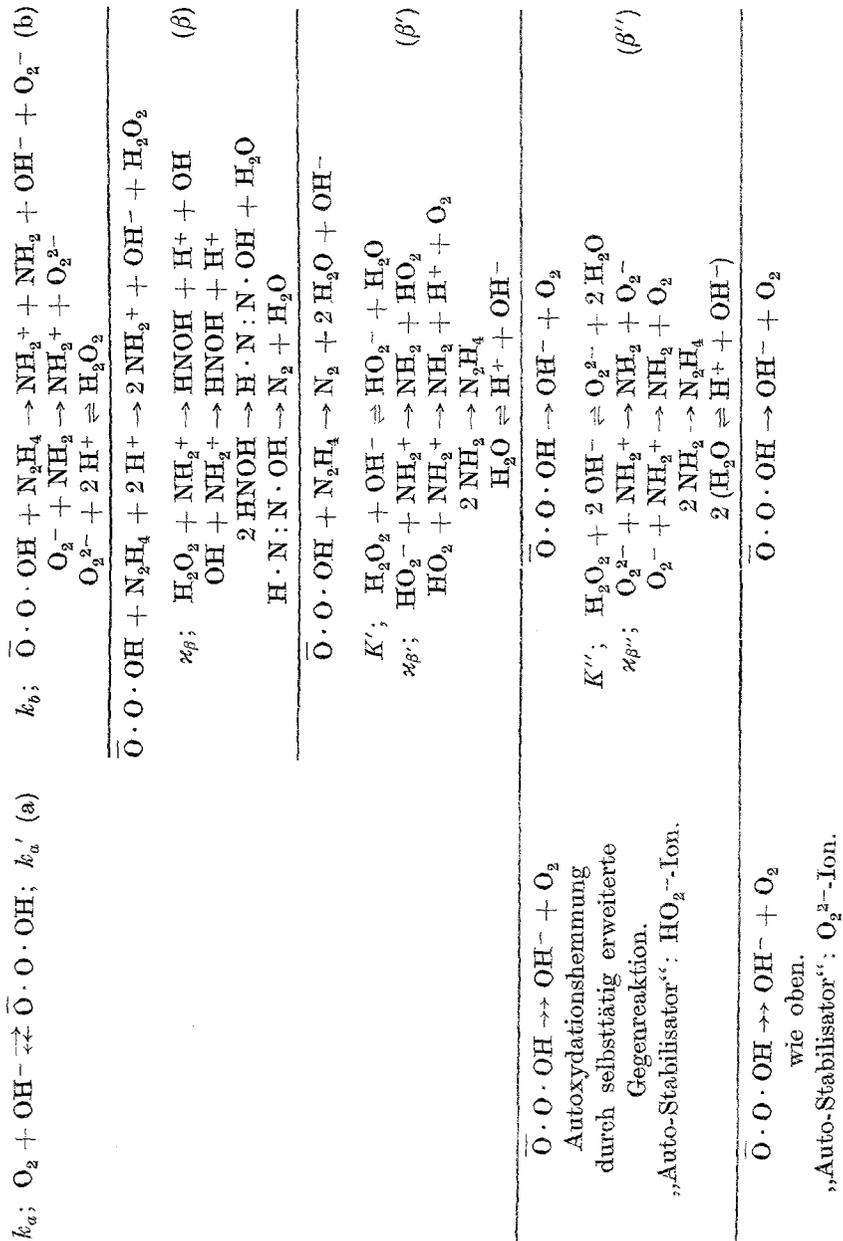
³ J. Amer. Chem. Soc. 51, 2744 (1929).

⁴ Luftunbeständigkeit von Hydrazin wurde erstmalig von *W. C. Bray* und *E. J. Cuy* beobachtet; J. Amer. Chem. Soc. 46, 858 (1924).

⁵ Mh. Chem. 84, 527 (1955).

⁶ Die Arbeit von *D. P. Graham* [J. Amer. Chem. Soc. 52, 3035 (1930)] über Oxydation von Hydrazin im Wege katalytischer Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd trägt zu unserem Thema wenig bei. — Über Oxydation von Hydrazin in der Dampfphase siehe *E. J. Bowen* und *A. W. Birley*, Trans. Faraday Soc. 47, 580 (1951).

⁷ Für die Zwischenverbindungen wird durchwegs stationäre Konzentration vorausgesetzt; der Kürze halber ist der Index *s* fortgelassen.



Bezeichnet φ_b die Geschwindigkeit der Umsetzung (b) der primär in (a) gebildeten wasserstoffsperoxydartigen Zwischenverbindung $\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$ mit N_2H_4 :

$$\varphi_b = k_b [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}] [\text{N}_2\text{H}_4],$$

und sind die Geschwindigkeiten, in die sich φ_b teilt, beziehungsweise φ_β (ad (β)), $\varphi_{\beta'}$ (ad (β')), $\varphi_{\beta''}$ (ad (β'')),

$$\varphi_b = \varphi_\beta + \varphi_{\beta'} + \varphi_{\beta''},$$

so ergeben sich diese Teilgeschwindigkeiten⁸ zu

$$\varphi_\beta = \kappa_\beta [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{NH}_2^+] = \varphi_b \frac{\kappa_\beta}{R},$$

$$\varphi_{\beta'} = \kappa_{\beta'} [\text{HO}_2^-] [\text{NH}_2^+] = \kappa_{\beta'} K' [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-] [\text{NH}_2^+] = \varphi_b \frac{\kappa_{\beta'} K' [\text{OH}^-]}{R},$$

$$\begin{aligned} \varphi_{\beta''} &= \kappa_{\beta''} [\text{O}_2^{2-}] [\text{NH}_2^+] = \kappa_{\beta''} K'' [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{OH}^-]^2 [\text{NH}_2^+] = \\ &= \varphi_b \frac{\kappa_{\beta''} K'' [\text{OH}^-]^2}{R}, \end{aligned}$$

wo

$$R = \kappa_\beta + \kappa_{\beta'} K' [\text{OH}^-] + \kappa_{\beta''} K'' [\text{OH}^-]^2 = \kappa_\beta \{1 + \lambda' [\text{OH}^-] + \lambda'' [\text{OH}^-]^2\},$$

$$\lambda' = \frac{\kappa_{\beta'}}{\kappa_\beta} K', \quad \lambda'' = \frac{\kappa_{\beta''}}{\kappa_\beta} K''.$$

Das Ausmaß $A_{\leftarrow\leftarrow}$ der durch die Reaktionsanteile β' und β'' erweiterten Autoxydationsgegenreaktion ergibt sich somit zu

$$\begin{aligned} A_{\leftarrow\leftarrow} &= [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}] \left\{ k_{a'} + k_b [\text{N}_2\text{H}_4] \cdot \frac{\varphi_{\beta'} + \varphi_{\beta''}}{\varphi_\beta + \varphi_{\beta'} + \varphi_{\beta''}} \right\} = \\ &= [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}] \left\{ k_{a'} + k_b [\text{N}_2\text{H}_4] [\text{OH}^-] \frac{\kappa_{\beta'} K' + \kappa_{\beta''} K'' [\text{OH}^-]}{R} \right\}, \end{aligned}$$

wobei $[\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}]$ aus der Stationaritätsbedingung

$$k_a [\text{O}_2] [\text{OH}^-] = (k_{a'} + k_b [\text{N}_2\text{H}_4]) [\bar{\text{O}} \cdot \text{O} \cdot \text{OH}]$$

folgt.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit v der Autoxydation von Hydrazin in alkalischer Lösung erhält man somit

$$\begin{aligned} v &= - \frac{d(\text{N}_2\text{H}_4)}{dt} = \frac{d(\text{N}_2)}{dt} = \varphi_\beta = k_a k_b \frac{[\text{O}_2] [\text{N}_2\text{H}_4]}{k_{a'} + k_b [\text{N}_2\text{H}_4]} \cdot \frac{\kappa_\beta [\text{OH}^-]}{R} = \\ &= \gamma \frac{[\text{O}_2] [\text{N}_2\text{H}_4]}{1 + \varrho [\text{N}_2\text{H}_4]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{1 + [\text{OH}^-] (\lambda' + \lambda'' [\text{OH}^-])}, \\ \gamma &= \frac{k_a k_b}{k_{a'}}; \quad \varrho = \frac{k_b}{k_{a'}}. \end{aligned}$$

Die gegensätzlichen Einflüsse von Hydroxylion kommen in dieser Beziehung deutlich zum Ausdruck: Superposition von Geschwindigkeits-

⁸ $[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{HO}_2^-] + [\text{O}_2^{2-}] = (\text{H}_2\text{O}_2)$, die jeweils analytische Konzentration von Wasserstoffsuperoxyd, sofern diese, wie im behandelten Beispiel, überhaupt nachweisbar ist; siehe die obigen Ausführungen.

beschleunigung und Geschwindigkeitshemmung; sie führt zu einem Maximalwert (v_{\max}) der Autoxydationsgeschwindigkeit, wenn

$$[\text{OH}^-]_{\max} = \frac{1}{\sqrt{\lambda''}},$$

so daß

$$v_{\max} = \gamma \frac{[\text{O}_2][\text{N}_2\text{H}_4]}{1 + \varrho [\text{N}_2\text{H}_4]} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\lambda'' + \lambda}}.$$

Im experimentellen Vorliegen eines solchen Maximums im Zuge der Variation der Alkalinität wird man einen starken Beleg erblicken dürfen für den *tatsächlichen Bestand des Primärschrittes (a) bei Autoxydation in Gegenwart von Hydroxylion*, wie dieser vorstehend und bei früheren Gelegenheiten für eine Reihe anderer Reaktionen formuliert worden ist: *electron transfer zwischen O_2 und OH^- -Ion unter gleichzeitigem Zusammenschluß beider Komponenten*.

Unter den Versuchsbedingungen der hier in Rede stehenden Untersuchung liegt, wie bereits bemerkt, $[\text{OH}^-]_{\max}$ zwischen 0,01 und 0,03, so daß sich λ'' von der Größenordnung 10^3 bis 10^4 [(Mol/l) $^{-2}$; 25° C] ergibt; zu hinreichend exakter Bewertung von λ' sowie von γ und ϱ reichen die experimentellen Angaben nicht hin.

Für die Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Hydrazinkonzentration folgt aus der abgeleiteten Formel eine Reaktionsordnung zwischen 0 und 1, diesen Grenzwerten sich nähernd, je nachdem

$$\varrho [\text{N}_2\text{H}_4] \gg 1;$$

dieser Zusammenhang stimmt immerhin gut zu dem experimentellen Befund, wonach der Anstieg der Autoxydationsgeschwindigkeit mit dem Hydrazingehalt etwa durch eine Wurzelbeziehung ausdrückbar ist.