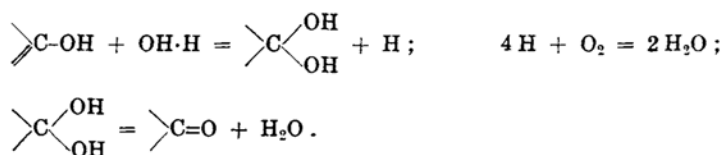


# ÜBER DIE KATALYTISCHE OXYDATIONSWIRKUNG DER METALLKOMPLEXVERBINDUNGEN XI. KATALYTISCHE OXYDATION IN SCHWEREM WASSER<sup>(1)</sup>.

Von Kazuo YAMASAKI.

Eingegangen am 1. Juni 1936. Ausgegeben am 28. Juni 1936.

Mit den Untersuchungen über die katalytische Oxydationswirkung der Metallkomplexsalze haben sich Prof. Keita Shibata, Prof. Yuji Shibata und ihre Mitarbeiter schon lange beschäftigt<sup>(2)</sup>. Als Substrate dieser Oxydationswirkung wurden immer Polyphenole, aromatische Phenolamine, Polyamine, und andere Substanzen gewählt. Der Reaktionsmechanismus der katalytischen Wirkung der Metallkomplexsalze wird von den Autoren kurz folgendermassen erläutert: die sich in den labilen Komplexkern locker einlagernden Wassermoleküle werden so aktiviert, dass deren OH-Radikale auf die Substratmoleküle oxydierend einwirken, und die so frei gemachte Wasserstoffatome alsbald vom molekularen Sauerstoff aufgenommen werden. Schematisch wird diese Reaktion folgendermassen dargestellt:



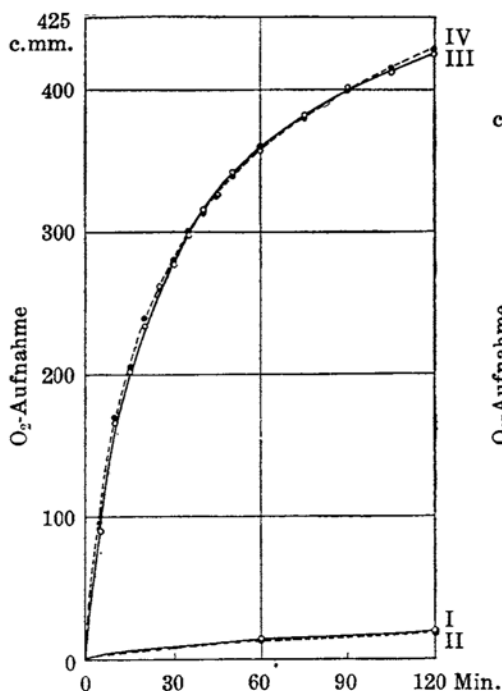
Da also das Wassermolekül eine ausschlaggebende Rolle in diesem Reaktionsmechanismus spielt, ist es zu erwarten, dass die Geschwindigkeit der genannten Reaktion in schwerem Wasser eine gewisse Verschiedenheit im Vergleich mit der in gewöhnlichem Wasser anzeigen wird. Tatsächlich wurde es in vorliegendem Versuch konstatiert, dass die katalytische Oxydation von Pyrogallol durch einige Kobaltkomplexsalze in schwerem Wasser bedeutend verzögert wird.

**Methodisches und Versuchsergebnisse.** Die Oxydation von Pyrogallol wurde durch die Messung von Sauerstoffverbrauch mittels des Warburgschen Manometers bei 25°C. verfolgt. Das zum Versuche in Verwendung gebrachte schwere Wasser wurde durch wiederholte Destillation in vacuo gereinigt.

(1) X. Mitteilung: Y. Shibata und K. Sakai, *J. Chem. Soc. Japan*, **55** (1934), 841.

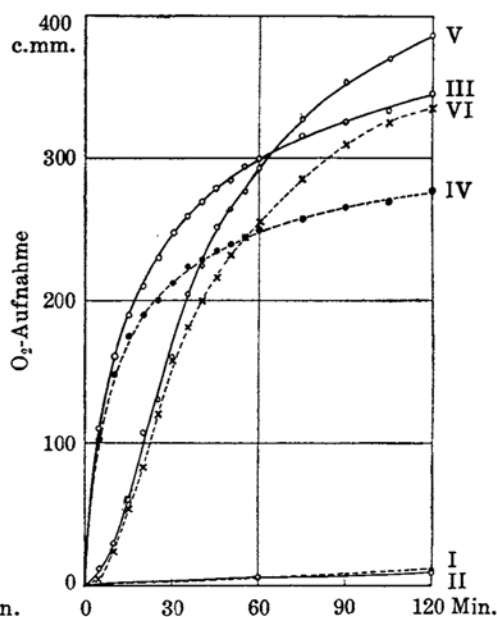
(2) Näheres vergleicht man: K. Shibata und Y. Shibata, „Katalytische Wirkungen der Metallkomplexverbindungen“, Tokyo, 1936.

(a) *Oxydation in verdünnter D<sub>2</sub>O-Lösung von der Konzentration 9.42%<sup>(3)</sup>.* Das Reaktionsgemisch bestand aus: 2.5 mg. Pyrogallol in 2 c.c. schwerem bzw. gewöhnlichem Wasser in Hauptraum des Gefäßes und 1 c.c. 30%ige Kalilauge in Einsatzrohr; 0.5 mg.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in 2 c.c. schwerem bzw. gewöhnlichem Wasser in Ansatzbirne. Das Versuchsergebnis zeigt, dass kein messbarer Unterschied zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit in so verdünnter D<sub>2</sub>O-Lösung wie 9.42% und der in gewöhnlichem Wasser beobachtet wird (Abb. 1).



- I. Pyrogallol in gewöhnlichem Wasser.  
 II. „ in schwerem Wasser (9.42%).  
 III. Pyrogallol und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in gewöhnlichem Wasser.  
 IV. Pyrogallol und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in schwerem Wasser (9.42%).

Abb. 1.



- I. Pyrogallol in H<sub>2</sub>O  
 II. „ in D<sub>2</sub>O  
 III. Pyrogallol und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  in H<sub>2</sub>O  
 IV. „ „ in D<sub>2</sub>O  
 V. Pyrogallol und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  in H<sub>2</sub>O  
 VI. „ „ in D<sub>2</sub>O

Abb. 2.

(3) Die Dichtemessung wurde von Herrn Dr. N. Morita durchgeführt. Ihm und auch Herrn Dr. M. Harada für seine Ratschläge bei der Reinigung des Wassers spreche ich meinen besten Dank aus.

(b) *Oxydation in schwerem Wasser von der Konzentration 99.6%*. Das Reaktionsgemisch bestand aus: 2.0 mg. Pyrogallol in 1 c.c.  $D_2O$  bzw.  $H_2O$  in Hauptraum des Gefäßes und 1 c.c. 30%ige Kalilauge in Einsatzrohr; 0.5 mg. Komplexsalz in 1 c.c.  $D_2O$  bzw.  $H_2O$  in Ansatzbirne. Die dazu verwendeten Komplexsalze sind  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  und  $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ . Zum Vergleich wurde jedesmal ein entsprechender Versuch ohne Komplexsalzzusatz angestellt (Kontrollversuch) (Abb. 2).

Wie man aus Abb. 2 ersieht, verläuft die katalytische Oxydation von Pyrogallol in reinem schwerem Wasser bedeutend langsamer als in gewöhnlichem Wasser, während die an sich kleine Autoxydationsgeschwindigkeit von Pyrogallol in beiden Fällen keinen Unterschied zeigt. Die Farbe des Reaktionsgemisches beginnt nach 20 Sek. bei  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  und bei  $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$  nach 7 Min. sich ins Braun umzuschlagen.

Zur Erklärung der hierbei gefundenen Verlangsamung der katalytischen Oxydation von Pyrogallol in schwerem Wasser könnten vielleicht verschiedene Umstände, wie z.B. geringere Löslichkeit von Sauerstoff in schwerem Wasser, grössere Viskosität des letzteren u. a. in Betracht gezogen werden, aber die wesentlichste Ursache dafür muss, unseres Erachtens, in der Reaktionsträgheit des sich an Oxydationsmechanismus beteiligenden  $D_2O$ -Moleküls bestehen. Die neulich von Champetier<sup>(4)</sup> gefundenen Tatsache, dass die Hydratation des wasserfreien  $CrCl_3$  in schwerem Wasser etwa dreimal so langsam vor sich geht wie in gewöhnlichem Wasser, scheint gerade unsere Annahme zu unterstützen.

### Zusammenfassung.

Die Geschwindigkeit der katalytischen Oxydation von Pyrogallol durch Kobaltkomplexsalze in schwerem Wasser (99.6%) wurde bestimmt. Sie verläuft in  $D_2O$  bedeutend langsamer als in  $H_2O$ .

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Yuji Shibata für seine freundliche Anleitung und Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ferner Herren Prof. Y. Hori und Prof. T. Titani, welche mir die Proben des schweren Wassers zur Verfügung gestellt haben, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

*Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät,  
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*

---

(4) G. Champetier, *Compt. rend.*, **201** (1935), 1118.