

40. Hugo Kauffmann: Reaktionsketten bei Oxydationsvorgängen.

[Aus d. chem. Abteil. d. Deutsch. Forschungs-Instituts für Textilindustrie,
Reutlingen-Stuttgart.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1931.)

Die bisherigen Ansichten über die Oxydationsvorgänge beim Bleichen und beim Faserangriff begegnen umso größeren Schwierigkeiten, je tiefer man in Einzelheiten des Reaktionsverlaufes eindringt. Die primitive Vorstellung, daß nascierender Sauerstoff die wirksame Substanz sei, versagt und führt zu Widersprüchen. Angeregt durch die von J. Franck und F. Haber¹⁾, sowie von F. Haber und R. Willstätter²⁾ vor kurzem entwickelten, neuartigen und sehr aussichtsreichen Anschauungen über das Eingreifen von Radikalketten bei Oxydationen und Reduktionen, habe ich versucht, dieselben Grundgedanken auf die mit mehreren Mitarbeitern studierten Wirkungen der Hypochlorite zu übertragen. Der Versuch war erfolgreich und erschloß Zusammenhänge mit scheinbar ganz fernliegenden Tatsachen. Im folgenden sei gezeigt, daß über den ursprünglichen engeren Rahmen hinaus allgemeine und für die Theorie der Oxydationsvorgänge neue und wichtige Aufschlüsse entspringen.

Aktivierte Hypochlorit-Lösungen.

§ 1. Versetzt man eine Bleichlauge mit Wasserstoffperoxyd, so tritt unter stürmischer Sauerstoff-Entwicklung Reduktion des Hypochlorits zu Chlorid ein. Nach der üblichen Auffassung vollzieht sich diese altbekannte Reaktion nach der Gleichung: $\text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{NaCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welche aber am inneren Wesen des Vorganges völlig achtlos vorbeigeht, denn man kann den Beweis erbringen, daß die Bleichlauge im Stadium der Umsetzung mit dem Wasserstoffperoxyd sich in einem Zustand gesteigerter Aktivität befindet.

Die Aktivität einer Bleichlauge läßt sich mit Hilfe von Farbstoffen charakterisieren. Diejenige Zeit, die bis zum Verschwinden der Farbe eines zugefügten Farbstoffes verfließt, bezeichne ich als Ausbleichzeit und betrachte sie als ein Maß der Aktivität. Sie ist abhängig von der Natur des Farbstoffes und der Zusammensetzung der Bleichlauge; sie wird von Neutralsalzen verkürzt und von Hydroxyl-Ionen verlängert. Insbesondere der letztere Umstand ermöglicht es, die Aktivität durch Zugabe von Alkali auf einen gewünschten Grad weitgehend zurückzuschrauben. Die Auswahl geeigneter Farbstoffe ist verhältnismäßig beschränkt, da nur solche in Betracht kommen, die genügend leicht löslich und genügend leicht oxydierbar sind und den Endpunkt ausreichend deutlich hervortreten lassen.

Wir verwenden zumeist Orange II (β -Naphthol-Orange), das in alkalischer Lösung rot ist und in gewöhnlichen Bleichbädern in wenigen Sekunden ausbleicht. Zugabe von Natronlauge zieht den Vorgang in die Länge, und sein Endpunkt läßt sich befriedigend beobachten; Betrachtung durch eine hellbraune Glasscheibe erleichtert das Ablesen des Endes. Analog den Natron-Bleichlauge verhalten sich die Kali- und Baryt-Bleichlasuren. Chlorkalk-Lösungen sind angesichts der geringen Löslichkeit des Calciumhydroxyds zu Aktivitätsmessungen weniger geeignet.

¹⁾ Naturwiss. 19, 450 [1931]; Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. 1931, 250.

²⁾ B. 64, 2844 [1931].

§ 2. Eine Bleichlauge, die im Liter 10 g aktives Chlor, 50 g Ätznatron³⁾ und 0.05 g Orange II enthält, zeigt bei Raum-Temperatur eine Ausbleichzeit von etwa $\frac{1}{4}$ Stde. Röhrt man in 100 ccm dieser farbigen Lösung möglichst schnell 1 ccm eines 3-proz. Wasserstoffperoxyds ein, das 5% Ätznatron enthält, so verschwindet unter Aufbrausen der Flüssigkeit die rote Farbe fast augenblicklich. Die Bleichlauge hat also durch den Zusatz des Wasserstoffperoxyds eine hohe Steigerung der Aktivität erfahren. Wartet man, bis die Sauerstoff-Entwicklung abgeflaut ist, so ist die übersteigerte Aktivität wieder völlig abgeklungen, und eine neue Farbstoff-Zugabe rötet die Flüssigkeit wieder ebenso wie ursprünglich. Nochmaliges Hinzufügen von Wasserstoffperoxyd bringt die Aktivität aufs neue zum Auflodern, und aufs neue geht der Farbstoff weg. Dieses Aufpeitschen des Bleichvorgangs läßt sich einige Male wiederholen.

Der Farbstoff ist in alkalischer Lösung gegen Wasserstoffperoxyd allein sehr widerstandsfähig. Lösungen, die im Liter 10 g Wasserstoffperoxyd, 50 g Ätznatron und 0.05 g Orange II enthalten, sind noch nach Tagen farbig. Der Einwand, daß lediglich das Peroxyd die Oxydation bewirkt habe, ist demnach hinfällig, und es kann kein Zweifel herrschen, daß erst das Zusammentreffen von Hypochlorit und Peroxyd das hohe Oxydationsvermögen schafft.

Die Umsetzung des Peroxyds mit dem Hypochlorit bedingt eine schwache Erwärmung, die aber viel zu gering ist, um die normale Ausbleichzeit bemerkenswert abzukürzen. Daß nach dieser Richtung hin eine Erklärung nicht zu suchen ist, ergibt sich auch daraus, daß beim Kühlen mit Eis der Effekt sich in derselben Weise einstellt. Bei 0° ist die normale Ausbleichzeit stark verlängert, trotzdem entfärbt das Peroxyd augenblicklich.

§ 3. Der Einwand, der Effekt beruhe auf nascierendem Sauerstoff, ist leicht zu widerlegen. Er liegt nahe, da ja der Ausbleichvorgang tatsächlich von einer Sauerstoff-Entwicklung begleitet ist. Diese Sauerstoff-Entwicklung ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, denn auch dann, wenn sich nicht Sauerstoff, sondern Stickstoff entwickelt, besteht der Effekt in voller Schärfe. Auch Hydrazin erhöht die Aktivität der Bleichlasuren. Röhrt man an Stelle des Wasserstoffperoxyds eine alkalische Hydrazin-Lösung in die Bleichlauge ein, so ist äußerlich das Bild dasselbe, und unter stürmischer Gasentwicklung tritt gleichfalls Entfärbung ein.

Sehr schön wirkt Ammoniak. Röhrt man 1 ccm eines 3-proz. Ammoniaks, das 5% Ätznatron enthält, in die Lauge ein, so schlägt sofort die Farbe nach gelb um, um gleich darauf ganz zu verschwinden, und alsbald beginnt stürmische Stickstoff-Entwicklung. Noch viele andere Stickstoffverbindungen erweisen sich als wirksam, z. B. Hydroxylamin und Semicarbazid, ferner Säure-amide, wie Harnstoff, Oxamid, Succinimid und Veronal. Der Effekt ist bei manchen von diesen Verbindungen abgeschwächt, so daß die Entfärbung nicht augenblicklich, sondern erst nach einigen Minuten eintritt. Mit welchen Faktoren dies zusammenhängt, wird gegenwärtig gemeinsam mit V. Barth untersucht.

§ 4. Substanzen, welche die Fähigkeit besitzen, das Oxydationsvermögen eines Hypochlorits zu steigern, seien als Aktivatoren bezeichnet. Der Begriff des Aktivators ist wahrscheinlich auch bei anderen Oxydations-

³⁾ Überschüssiges, nicht vom Halogen gebundenes Alkali.

mitteln⁴⁾ anwendbar, worauf aber hier nicht weiter eingegangen sei. Von einem Katalysator unterscheidet sich ein Aktivator dadurch, daß er durch die von ihm ausgeübte Aktivierung verbraucht wird und deshalb aus dem System verschwindet, falls nicht durch irgendeinen anderen Vorgang neue Mengen nachgeliefert werden.

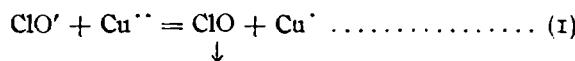
Ein Aktivator von anderer Natur als die aufgezählten ist der Formaldehyd, der zwar nur träge wirkt, aber dennoch die Ausbleichzeit erheblich herabsetzt. Bei der Suche nach weiteren Aktivatoren ist zu beachten, daß möglicherweise nicht die geprüfte Substanz selbst, sondern ein aus ihr entstehendes Oxydationsprodukt der wahre Aktivator ist.

Besteht die typische Wirkung der als Aktivatoren bezeichneten Substanzen tatsächlich in einer Anfachung des Oxydationsvermögens einer Bleichlauge, so muß sich dies außer gegen Farbstoffe auch gegen andere Substrate kundgeben. Ein geeignetes, zugleich technisch wichtiges Substrat ist die Cellulose, die durch Oxydation angreifbar ist und damit erlaubt, aus der Höhe der eingetretenen Schädigung Rückschlüsse auf die Aktivität des Oxydationsbades zu ziehen. Aus unseren Untersuchungen geht deutlich die Parallelität der Wirkungen hervor, und in einer von K. Butz ausgeführten, demnächst erscheinenden Arbeit wird der Einfluß des Ammoniaks dargelegt werden.

Wirkungsweise der Aktivatoren.

§ 5. In den skizzierten Tatsachen erblicke ich eine bedeutsame Stütze der Haber-Willstätterschen Theorie und zugleich Belege dafür, daß auch die Hypochlorite ihre Oxydationswirkungen in Reaktionsketten ausüben. Weitere Anhaltspunkte ergeben sich aus unseren Untersuchungen über die Selbstzerersetzung der Bleichlasuren, bei der zwei Radikale ins Spiel kommen.

Das erste Radikal hat die Zusammensetzung ClO' und entsteht durch Entladung des Hypochlorit-Ions, wie man dies bei Gegenwart von Kupfer als Katalysator durch folgendes vorläufiges Schema verständlich machen kann:



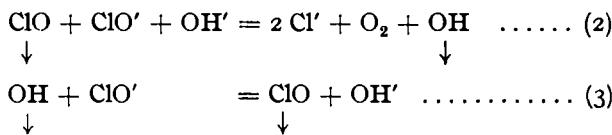
Das Radikal⁵⁾, für welches der Name Chloroxy1 vorgeschlagen sei, erinnert an das Chlordioxyd, das als Substanz faßbar und das entladene Chlorit-Ion ist. Das Schema (1) ist deshalb nur als vorläufig aufzufassen, weil nach ihm die katalytische Selbstzerersetzung der Bleichlasuren als alkali-unabhängige Reaktion erster Ordnung sich vollziehen müßte, während wir bei unseren Versuchen seither immer die zweite Ordnung antrafen⁶⁾. Die erneute Prüfung dieser Frage, von der wir Aufklärungen über den Entladungs-Mechanismus erhoffen, hat H. Thron übernommen.

⁴⁾ Über aktivierende Wirkungen von reduzierenden Substanzen auf oxydierende Verbindungen siehe: Ed. Schaer, A. 323, 32 [1902].

⁵⁾ Auf die Existenz dieses Radikals wird auch von C. F. Goodeve u. J. I. Wallace, Transact. Faraday Soc. 26, 254 [1930], aus den Absorptionsspektren von Cl_2O und ClO_2 geschlossen.

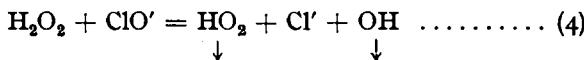
⁶⁾ Bei sehr kleinen Katalysator-Mengen. Bei größeren, suspendierten Mengen treten Adsorptionsvorgänge hinzu, und die Geschwindigkeits-Gleichung wird dann komplizierter, wie E. Chirnoaga, Journ. chem. Soc. London 1926, 1693, fand.

Das zweite Radikal, das bei den Bleichlaugen ins Spiel kommt, ist dasselbe wie bei der Haber-Willstatterschen Theorie, nämlich das Hydroxyl. Die unter Sauerstoff-Entwicklung stattfindende katalytische Selbstzersetzung setzt sich aus folgenden zwei Vorgängen zusammen:

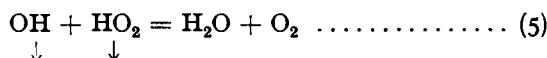


Im ersten von diesen beiden Vorgängen wird unter Sauerstoff-Entbindung das Chloroxyl verbraucht und entsteht das Hydroxyl, das im zweiten Vorgang durch Entladung eines Hypochlorit-Ions ein neues Chloroxyl herbeischafft und damit die Fortsetzung der Kette bewerkstelligt.

§ 6. Die Aktivatoren sind Substanzen, welche in der Bleichlauge das Auftreten von Hydroxyl bewirken. Wasserstoffperoxyd kann dies auf folgende Weise tun:

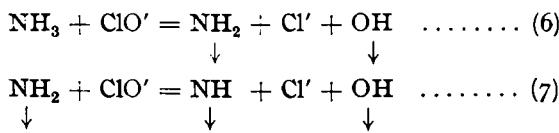


Anstatt sich unmittelbar mit dem gleichzeitig entstehenden Radikal HO₂ gemäß der Gleichung:



zu Wasser und Sauerstoff zu vereinen, reagiert das auftretende Hydroxyl zunächst mit dem zugefügten Substrat. Die Reaktion erfolgt in einer Kette, die immer wieder Hydroxyl zurückbildet, und die ihren Abschluß findet, wenn der versäumte Vorgang (5) zu einem späteren Zeitpunkt nachgeholt wird.

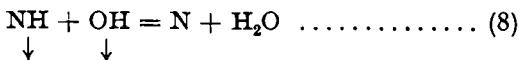
Ammoniak betätigt sich als Aktivator in gleichem, aber mannigfaltigerem Sinn. Das Hydroxyl entsteht direkt und nicht auf dem Umweg über Chloramine und Chlorstickstoff⁷⁾, da die Bildung dieser durch den hohen Alkaligehalt der verwendeten Bleichlauge behindert ist, und die Aktivierung dennoch sofort sehr stark einsetzt. Das Ammoniak unterliegt den zwei Vorgängen:



verwandelt sich also in das Radikal Amid und das Raschigsche Imid, von denen das erstere durch Dimerisation und das letztere durch Anlagern an NH₃ Hydrazin geben kann. Das auftretende Hydroxyl leitet Reaktionsketten ein, deren Abbruch durch Zusammentreffen eines zurückgebildeten

⁷⁾ In diesem Sinne spricht auch die von R. M. Chapin, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 914 [1931], gemachte Beobachtung, daß Thymolblau gegen Mono- und Dichlor-amin ziemlich beständig ist, aber schnell ausbleicht, wenn man zum Dichlor-amin noch Ammoniak zufügt. Das Dichlor-amin wird durch das Ammoniak wieder zerlegt, und Hypochlorit-Ionen treten auf.

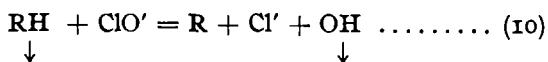
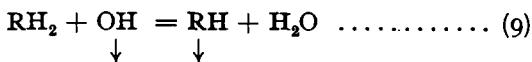
Hydroxyls mit einem Amid, einem Imid oder Diimid im Prinzip nach der Gleichung:



unter Stickstoff-Entwicklung erfolgt. Für die anderen stickstoffhaltigen Aktivatoren dürften ähnliche Gesichtspunkte in Betracht kommen.

§ 7. Die Wirksamkeit der Aktivatoren beruht darauf, daß das von ihnen in der Bleichlauge erzeugte Hydroxyl sich mit dem Farbstoff, der Cellulose oder dem sonstigen Substrat zu einem unpaaren Stoff umsetzt. Um dies zu veranschaulichen, erteilen wir dem Substrat die allgemeine Formel RH_2 , und seinem Oxydationsprodukt das Symbol R, so daß die unpaare Zwischensubstanz der Zusammensetzung RH entspricht.

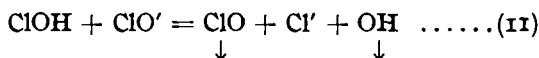
Der Reaktionsverlauf vollzieht sich in folgendem Ketten-Mechanismus:



Gleichung (9) drückt den spezifischen Einfluß der Aktivatoren aus, und Gleichung (10) zeigt, wie durch Weiteroxydation der Zwischensubstanz das verbrauchte Hydroxyl durch ein neues ersetzt wird. Die Kette kann also unter Verzehr von Hypochlorit-Ionen beliebig lange weiterlaufen.

In vielen Fällen ist R nicht das Endprodukt, weil es weiterer Oxydation unterliegt. Dies ändert natürlich an dem dargelegten Prinzip nichts, da auch alle nachfolgenden Oxydationsvorgänge sich in einem analogen Ketten-Mechanismus vollziehen.

§ 8. Wie verhalten sich Bleichlaugen, denen weder ein Katalysator, noch ein Aktivator zugefügt wurde? Sie können, sofern sie nur schwach alkalisch sind, doch gleichfalls sehr starke Oxydationswirkungen entfalten. Die Antwort ist einfach. Jede Bleichlauge, die sich ohne Zusatz im Zustand hoher Aktivität befindet, enthält von sich aus einen Aktivator, und dieser Aktivator ist die im hydrolytischen Gleichgewicht mit dem Hypochlorit stehende unterchlorige Säure. Zwischen dieser Säure und dem Wasserstoffperoxyd bestehen weitgehende Analogien, und auch ihre Umsetzung mit dem Hypochlorit-Ion kann analog formuliert werden. Die Übertragung des durch Gleichung (4) ausgedrückten Vorgangs auf die unterchlorige Säure ergibt:



und lehrt, daß die unterchlorige Säure wie jeder andere Aktivator zur Erzeugung von Hydroxyl bereit ist. Das gleichzeitig mitauftretende Chloroxyl ist nach Gleichung (2) Quelle von weiterem Hydroxyl und daneben die Ursache der bei Bleichlaugen stets bestehenden, wenn auch sehr geringen Sauerstoff-Entwicklung.

Der Verbrauch an unterchloriger Säure wird durch Hydrolyse aus dem Vorrat vorhandenen Hypochlorits gedeckt, so daß zu jeder Zeit Aktivator zur Verfügung steht. Bleichlaugen mit hohem Oxydationsvermögen befinden sich demnach im Zustande der Auto-aktivierung.

§ 9. Die Gleichung (II) ist einer der Eckpfiler für das Verständnis der Bleich- und Oxydationswirkungen von Hypochloriten. Weder dem Hypochlorit-Ion als solchem noch der unterchlorigen Säure als solcher⁸⁾ wohnt hohe Oxydationsfähigkeit inne; erst dann, wenn beide gleichzeitig vorhanden sind, bricht die Oxydationskraft voll hervor. Damit ist die theoretische Unterlage für die gemeinsam mit E. A. Wolff empirisch festgestellte Tatsache⁹⁾ gewonnen, daß Cellulose sowohl von Hypochlorit als auch von unterchloriger Säure kaum, dagegen von Bleichlauge, welche beide Bestandteile in gleicher Größenordnung enthalten, in höchstem Grade angegriffen wird. In weiteren Versuchen, die gegenwärtig R. Katzenstein ausführt, wird dieses Ergebnis noch vertieft.

Die Gleichung (II) klärt in einfachster Weise auf, warum man durch Alkali die Aktivität einer Bleichlauge zurückschrauben kann. Je mehr Alkali zugegen ist, desto stärker ist die Hydrolyse des Hypochlorits unterdrückt, und desto geringere Mengen an unterchloriger Säure, also an Aktivator, sind vorhanden. Die rechnerische Behandlung der Gleichung (II) ergibt, daß das Maximum der Aktivität in Übereinstimmung mit der Erfahrung ungefähr bei $p_H = 8$ liegt¹⁰⁾.

Nach Gleichung (II) ist zu schließen, daß die Selbstzersetzung einer Bleichlauge als eine alkali-abhängige Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Dies wurde von mir schon vor Jahren, damals noch ohne die Möglichkeit einer Erklärung, rein empirisch nachgewiesen¹⁰⁾. Bei der Selbstzersetzung findet gleichzeitig mit dem Entbinden von Sauerstoff eine über das Chlorit gehende Bildung von Chlorat statt. Sowohl die Chlorit- als auch die Chlorat-Bildung verlaufen vermutlich ebenfalls in Reaktionsketten, und zwar über die Radikale ClO und ClO_2 . Auf jeden Fall bietet die Chemie des Chlors ein dankbares Feld für die Theorie der Reaktionsketten.

41. D. N. Tarassenkow und E. N. Poloshinzewa: Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan.

(Eingegangen am 15. Oktober 1931.)

Über die Löslichkeit des Wassers in Benzol liegen in der Literatur, soweit wir feststellen konnten, Arbeiten von A. Hantzsch und F. Sebaldt¹⁾, Ch. W. Clifford²⁾, E. Groschuff³⁾, S. Uspenski⁴⁾, A. E. Hill⁵⁾ sowie Ch. K. Rosenbaum und J. H. Walton⁶⁾ vor; die letztgenannten Autoren untersuchten außerdem die Löslichkeit des Wassers in Toluol. Wir haben die Löslichkeit des Wassers in Benzol, Toluol und Cyclohexan nach der Methode von Alexejew⁷⁾ ermittelt. Diese Methode besteht darin,

⁸⁾ Hat kein oder ein nur geringes Bleichvermögen, das mit zunehmendem Gehalt an freiem Chlor wächst. R. L. Taylor, Journ. Soc. Dyers Colourists 38, 94 [1922].

⁹⁾ Ztschr. angew. Chem. 43, 842 [1930].

¹⁰⁾ Gemeinsam mit E. Göbel, ferner mit E. Raff. Siehe auch Ztschr. angew. Chem. 87, 364 [1924]. ¹¹⁾ Ztschr. physikal. Chem. 30, 295 [1899].

¹²⁾ Ind. engin. Chem. 13, 628 [1921]. ¹³⁾ Ztschr. Elektrochem. 17, 348 [1911].

¹⁴⁾ Neftjanoe Chosjajstwo (Russ. Ztschr. f. Petroleum- u. Ölschiefer-Industrie) 17, 713 [1929]; C. 1930, II 1942. ¹⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 45, 1143 [1923].

¹⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3568 [1930].

¹⁷⁾ Wied. Ann. Physik 28, 305 [1886].