

- ²⁸⁾ *I. M. Kolthoff*, Mikrochemie **8**, 176 (1930).
²⁹⁾ *E. S. Tomula*, Z. anal. Ch. **83**, 6 (1931).
³⁰⁾ *H. Ditz et R. Hellebrand*, Z. anorg. Ch. **225**, 73 (1935).
³¹⁾ *F. Feigl*, Ch. Z. **44**, 689 (1920).
³²⁾ *F. Feigl*, Z. anal. Ch. **60**, 34 (1921).
³³⁾ *N. A. Tananaeff*, Zavodskaya Lab. **1933**, 37; C. **1935**, II, 1756.
³⁴⁾ *A. Tettamanzi*, Atti Accad. Torino **69**, 225 (1934); C. **1935**, I, 190.
³⁵⁾ *E. Arnold*, Chem. Listy **27**, 73 (1933); C. **1933**, I, 2846.
³⁶⁾ *G. Denigés*, C. r. **194**, 895 (1932).
³⁷⁾ *A. Chiarottino*, Industria chimica **8**, 32 (1933); C. **1933**, I, 2145.
³⁸⁾ *E. F. Brau*, Rev. Sc. quim. Univ. La Plata **6**, 65 (1933); C. **1934**, I, 2797.
³⁹⁾ *G. Spacu et C. Gh. Macarovicci*, Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 245 (1935); C. **1935**, II, 2707.
⁴⁰⁾ *H. Yagoda et H. M. Partridge*, Am. Soc. **52**, 4857 (1930).
⁴¹⁾ *Th. Bersin*, Z. anal. Ch. **85**, 428 (1931).
⁴²⁾ *R. Ripan*, Bul. Soc. Stiinte Cluj **4**, 144 (1928); C. **1929**, I, 2905.
⁴³⁾ *B. J. F. Dorrington et A. M. Ward*, Analyst **54**, 327 (1929); C. **1929**, II, 1186.
⁴⁴⁾ *E. Eegriwe*, Z. anal. Ch. **82**, 150 (1930).
⁴⁵⁾ *L. A. Sarver*, Ind. eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 378 (1938).
⁴⁶⁾ *A. Glazunow*, Chim. Ind. **23**, 311 (1930).
⁴⁷⁾ *R. Jirkowsky*, Chem. Listy **25**, 254 (1931); C. **1931**, II, 1721.
⁴⁸⁾ *A. Glazunow*, Chem. Listy **25**, 352 (1931); C. **1932**, I, 1398.
⁴⁹⁾ *A. Glazunow*, Chim. Ind. **27**, 332 (1932).

Genève, Laboratoires de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université.

80. Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff I

von W. Feitknecht.

(15. V. 41)

Allgemeine Gesichtspunkte.

1. Bei der Untersuchung der basischen Salze des Kobalts wurde gefunden, dass die blauen und grünen Verbindungen durch molekularen Sauerstoff leicht oxydiert werden. Röntgenographische Aufnahmen ergaben, dass diese Oxydationen streng topochemisch und häufig einphasig verlaufen, dass es sich also um Festkörperreaktionen handelt, die vom Standpunkt der Reaktionskinetik von grösserem Interesse sind.

Eine nähere Verfolgung des Ablaufs dieser Vorgänge schien aber auch aus einem weiteren Grunde lohnend. Oxydationen mit molekularem Sauerstoff haben wegen ihrer allseitigen Bedeutung in Chemie und Biologie seit langem eine intensive Bearbeitung gefunden. Die verschiedenen Seiten des Problems ergeben sich besonders deutlich aus den vor einiger Zeit an einer Diskussionstagung des „Institut international de Chimie Solvay“ gehaltenen Vorträgen und Diskussionsbemerkungen¹⁾.

¹⁾ Cinquième Conseil de Chimie: L'Oxygène, ses Réactions chimiques et biologiques. Paris, Gauthier-Villars 1935. Im folgenden zitiert als C. d. Ch.

Es sind im Laufe der Jahre verschiedene Theorien aufgestellt worden zur Deutung der Tatsache, dass die an sich stabile Sauerstoffmolekel u. U. schon bei gewöhnlicher Temperatur in Reaktion treten kann. Es erübrigt sich, hier speziell auf die ältern dieser Theorien der Autoxydation einzugehen; doch sei der heutige Stand des Problems kurz skizziert.

2. Die Bindungsenergie der Sauerstoffmolekel von 117 kcal. ist sehr gross; doch hat *Wieland*¹⁾ darauf hingewiesen, dass der molekulare Sauerstoff mit seiner Doppelbindung ungesättigten Charakter hat, und er erblickt darin die Ursache für die häufig zu beobachtende grosse Reaktionsfähigkeit. Alle Autoxydationen lassen sich dann unter einem einheitlichen Gesichtspunkt als Additionen an diese ungesättigte Sauerstoffmolekel betrachten. Dabei sind nach *Wieland* zwei Arten unterschieden, erstens die additive Autoxydation, und zweitens die dehydrierende Autoxydation.

Zu der ersten Art werden gerechnet die Autoxydation von Metallen und Metalloxyden, sowie die Autoxydation von Aldehyden. Bei diesen Reaktionen scheinen Katalysatoren eine geringe Rolle zu spielen.

Die zweite Art zeichnet sich dadurch aus, dass das Substrat nicht Sauerstoff aufnimmt, sondern Wasserstoff abgibt. Sie ist viel mehr verbreitet und von grösserer Bedeutung. Dabei lagert der molekulare Sauerstoff primär atomaren Wasserstoff an unter Bildung von Wasserstoffperoxyd. Dieses reagiert meistens rasch weiter, und die Frage, ob es festgestellt werden kann, hängt vom Verhältnis der Oxydationsgeschwindigkeit des Sauerstoffs und des Peroxyds ab. Nach diesem Mechanismus sollen auch die Autoxydationen niederwertiger Metallionen zu höherwertigen erfolgen, die besonders leicht bei komplexen Ionen eintreten. Dabei liefert das Wasser den Wasserstoff.

Besonders bei organischen Verbindungen bedarf es für die dehydrierende Autoxydation eines Katalysators, der nach *Wieland* so wirkt, dass er im Substrat den Wasserstoff freimacht oder so weit lockert, dass er vom molekularen Sauerstoff übernommen werden kann.

Bei höheren Temperaturen verlaufen Oxydationen mit molekularem Sauerstoff ganz allgemein nach einem Kettenmechanismus. *Franck* und *Haber*²⁾ haben darauf hingewiesen, dass sich auch bei Autoxydationen in Lösung Kettenreaktionen abspielen können, wobei ungesättigte Radikale als Kettenglieder mit dem molekularen Sauerstoff reagieren.

3. Autoxydationen verlaufen im allgemeinen langsam, dies bedeutet, dass bei weitem nicht alle Stöße von Sauerstoffmolekülen mit Molekülen des Substrates zu einer Umsetzung führen, dass vielmehr

¹⁾ Vgl. z. B. C. d. Ch., p. 67.

²⁾ Sitzb. Preuss. Akad. Wiss., Phys. math. Kl. 1931, 250; *Haber*, Naturw. 19, 450 (1931).

abgesehen von einigen Ausnahmen, wie etwa der Oxydation von Alkalimetallen¹⁾), nur aktive Moleküle reagieren. Die meisten Autoxydationsreaktionen bedürfen demnach einer Aktivierungsenergie.

Die katalytische Beschleunigung vieler Autoxydationen wird denn auch vielfach, so vor allem von *Warburg*, als eine Aktivierung des Sauerstoffs gedeutet. Mit dieser Auffassung stand *Warburg* zunächst im Gegensatz zu der oben skizzierten von *Wieland*. Was nun speziell die Oxydationen bei der Zellatmung anbelangt, so hat sich in neuerer Zeit ein Ausgleich zwischen beiden Auffassungen insofern gefunden, als sich offenbar hierbei beide Vorgänge, die Aktivierung des molekularen Sauerstoffs und diejenige des Wasserstoffs des Substrats, in einer komplizierten Reaktionsfolge unterstützen²⁾.

Über die Grösse der zur Aktivierung benötigten Energie weiss man, abgesehen von wenigen Ausnahmen, wie der Autoxydation von Stickoxyd³⁾ oder von Natriumdampf¹⁾, heute so gut wie nichts. Aus dem grossen Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Stoffen ist aber zu schliessen, dass sie sehr verschieden gross sein muss. Sie unterscheidet sich auch bei ähnlichen Stoffen u. U. sehr stark. Es ist verschiedentlich darauf hingewiesen worden, dass es vor allem ungesättigte Moleküle sind, die leicht mit molekularem Sauerstoff reagieren, vor allem auch Radikale und freie Atome, und diese Vorstellungen haben denn auch zur Theorie des Kettenmechanismus geführt. Bei den niederwertigen Metallionen ist die Geschwindigkeit sehr stark von der Art und Weise der Bindung abhängig, und man beobachtet häufig eine Begünstigung der Autoxydation durch Komplexbildung. Sie wird ferner durch Verminderung der Wasserstoffionen erhöht.

Die Gründe für die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit komplexer oder alkalischer Metallsalzlösungen molekularem Sauerstoff gegenüber sind nicht bekannt. Sie geht zwar häufig parallel der Herabsetzung des Redoxpotentials der Metallsalzlösung, doch kann dies nicht allein ausschlaggebend sein, da häufig das Redoxpotential des Sauerstoffs in gleichem Masse herabgesetzt wird.

Eine bevorzugte Oxydation durch molekularen Sauerstoff beobachtet man häufig auch bei festen Stoffen. Es scheint eine gewisse Parallele zur heterogenen Katalyse zu bestehen. Hier ist die Beschleunigung der Reaktion so zu deuten, dass die an der Oberfläche adsorbierten Reaktionspartner bei der Adsorption aktiviert werden. Es scheint vernünftig, die leichte Autoxydation fester Stoffe auf eine Aktivierung des molekularen Sauerstoffs durch Adsorption zurückzuführen.

¹⁾ *Haber* und *Sachse*, Z. physikal. Ch. *Bodenstein-Festb.* 1931, 831.

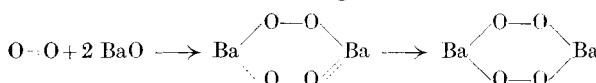
²⁾ Vgl. z. B. *A. Szent-Györgyi*, B. 72, [A] 53 (1939).

³⁾ *L. Kassel*, The Kinetics of homogeneous Gas Reactions 1932, p. 165.

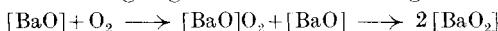
4. Nimmt man an, dass bei festen Stoffen die erste Stufe der Autoxydation in einer Adsorption und einer damit verknüpften Aktivierung des Sauerstoffs besteht, so erscheinen diese Reaktionen unter einem neuen Gesichtspunkt. Man wird zwar die u. U. vom Sauerstoff oberflächlich gebildete Adsorptionsverbindung mit dem „Moloxyd“ von *Engler* und *Bach* identifizieren können. Es gelten aber dafür nicht die Gesetze der Molekularverbindungen, sondern diejenigen der Oberflächenchemie. So dürften aktive Stellen und zweidimensionale Beweglichkeit an der Oberfläche von Bedeutung sein.

Die Unterschiede dieser neuern Auffassung gegenüber den ältern üblichen mag am Beispiel der Bildung von Bariumperoxyd erläutert werden. *Wieland* zählt diese Reaktion zu den „additiven Autoxydationen“. Sauerstoff lagert unter Aufspaltung der Doppelbindung zwei Molekülen Bariumoxyd zu einer primären Additionsverbindung an, und diese lagert sich nachher zum normalen Peroxyd um.

Die ganze Reaktion wird wie folgt formuliert:



Nach der oben skizzierten Vorstellung kann diese Reaktion aber auch wie folgt beschrieben werden. Die Sauerstoffmoleküle werden am festen Bariumoxyd adsorbiert und besonders an den aktiven Zentren aktiviert. Dieser aktive Sauerstoff lagert sich mit den Barium- und Sauerstoffionen speziell der aktiven Zentren zum Peroxyd um, das sich zu einem neuen Gitter ordnet. Durch die Umsetzung entstehen neue aktive Stellen, so dass die Reaktion weitergehen kann. Diese Vorgänge können wie folgt formuliert werden:



In ähnlicher Weise können auch andere Autoxydationen gedeutet werden, an denen feste Stoffe beteiligt sind, auch solche mit Flüssigkeiten oder Lösungen. Dies kann auch für Reaktionen gelten, bei denen die Geschwindigkeit durch feste Katalysatoren beschleunigt wird. Ein besonders einfacher Fall dieser Art liegt bei der von *Lamb* und *Elder*¹⁾ untersuchten Beschleunigung der Autoxydation von sauren Eisen(II)-sulfatlösungen durch Kohle vor. Es ist durchaus möglich, dass ganz allgemein, z. B. auch bei biologisch wichtigen Reaktionen bei Gegenwart fester Katalysatoren eine primäre Aktivierung des Sauerstoffs durch Adsorption die Umsetzung einleitet.

Ist die hier postulierte Auffassung richtig, so müssen bei diesen Autoxydationen, vorausgesetzt, dass der Reaktionsablauf nicht durch Sekundäreffekte gestört wird, die Gesetze der Adsorption in

¹⁾ Am. Soc. 53, 144 (1931).

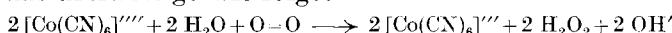
Erscheinung treten. Bei Umsetzungen fester Stoffe, bei denen eine neue Phase entsteht, wird die Reaktionsgeschwindigkeit häufig durch die chemischen und morphologischen Eigenschaften der neuen Verbindung beeinflusst.

Die Autoxydation der grünen basischen Kobaltsalze verläuft nun, wie vor einiger Zeit kurz mitgeteilt wurde¹⁾, wenigstens zum Teil ohne Änderung der Krystallart, also einphasig, und dies gilt auch für das erste Stadium der Oxydation von blauem Kobalthydroxyd. Bei einem solchen Reaktionsablauf sind weniger Komplikationen durch das entstehende Reaktionsprodukt zu erwarten; die Möglichkeit, die ersten Stufen der Umsetzung zu erfassen, ist hier grösser. Diese Reaktionen schienen deshalb geeignet, die These der Aktivierung des molekularen Sauerstoffs durch Adsorption bei der Autoxydation fester Stoffe zu prüfen.

5. Die verschiedenen Autoxydationstheorien stützen sich im wesentlichen auf Ergebnisse mehr präparativer Natur. So wurde *Manchot*²⁾ durch die Beobachtung, dass bei der Autoxydation von Eisen(II)-hydroxyd im Maximum bis zu einem Sauerstoffatom für die Oxydation eines zweiten Reduktionsmittels aktiviert werden kann, zur Annahme geführt, dass sich primär ein Eisenperoxyd bildet.

Wieland stützt seine Theorie der dehydrierenden Autoxydation im wesentlichen auf die Beobachtung, dass häufig Wasserstoffperoxyd auftritt. Bei der Oxydation von zweiwertigem Eisen tritt dieses nicht auf, weil es in diesem Fall rascher reagiert, als der molekulare Sauerstoff. Auf Grund dieser Feststellung kommt *Wieland*³⁾ zu einer Ablehnung der Anschauung von *Manchot*.

Die Dehydrierungstheorie verlangt häufig, besonders auch bei der Oxydation niederwertiger Metallionen einen komplizierten Reaktionsablauf. So formuliert *Wieland* die Überführung des zweiwertigen Kobalts in cyankalischer Lösung durch molekularen Sauerstoff in das dreiwertige wie folgt:



Zweifellos spielt sich aber diese Reaktion stufenweise ab; dies gilt auch für andere, ähnliche.

Bekanntlich gelingt es in vielen Fällen, den Mechanismus eines Reaktionsablaufs durch genaue kinetische Messungen aufzuklären. Homogene Gasreaktionen mit molekularem Sauerstoff sind nach dieser Methode in ausgedehntem Masse untersucht worden; dabei haben sich für die meisten dieser Reaktionen komplizierte Kettenmechanismen ergeben.

Kinetische Untersuchungen von Autoxydationen in Lösung sind auch verschiedentlich ausgeführt worden. Meistens gingen die Ver-

¹⁾ *Feitknecht*, Z. angew. Ch. **52**, 202 (1939).

²⁾ *Manchot*, Z. anorg. Ch. **27**, 420 (1901).

³⁾ *Wieland* und *Franke*, A. **264**, 101 (1929).

suche nicht über die Feststellung der Reaktionsordnung hinaus und weitgehende Schlüsse hinsichtlich des Reaktionsmechanismus wurden nicht gezogen.

Über die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme bei festen Stoffen liegen einige Messungen bei Eisen-, Mangan- und Kobalthydroxyd¹⁾ in wässriger Suspension vor. Auf letztere werden wir in der folgenden II. Mitteilung ausführlicher eingehen. In keinem Falle lassen sich einwandfreie Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf ziehen.

Ähnlich wie bei homogener Reaktion ist auch bei Umsetzungen fester Stoffe durch eine vorangehende präparativ analytische Untersuchung der Chemismus soweit wie möglich abzuklären, d. h. es sind die Zwischen- und Endprodukte zu ermitteln, bevor daran gedacht werden kann, kinetische Messungen auszuführen und sinngemäß auszuwerten. Bei krystallisierten Stoffen leistet die röntgenographische Methode sehr gute Dienste, da sie auch kurzlebige Zwischenverbindungen zu identifizieren gestattet, und strukturelle Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Reaktionsprodukten festzustellen erlaubt.

Unsere zuerst vorgenommene Untersuchung über die Autoxydation der grünen und blauen basischen Kobaltverbindungen zerfällt deshalb in zwei Teile. In einem ersten wurde auf präparativ analytischem Weg unter Beziehung röntgenographischer Aufnahmen der Chemismus aufgeklärt. Dabei leistete uns eine bis dahin wenig beachtete Erscheinung gute Dienste, nämlich die, dass unbeständige feste Verbindungen durch geeignete Zusätze zur Lösung geschützt werden können. Dies gestattet u. U., instabile Zwischenverbindungen präparativ zu erfassen, röntgenographisch zu identifizieren und zu analysieren.

In einer folgenden Mitteilung wird die Kinetik der Autoxydation von geschütztem blauem Kobalthydroxyd genauer verfolgt. Wir glauben aus den Messergebnissen schliessen zu dürfen, dass die erste Stufe dieser Reaktion tatsächlich in einer Adsorption des molekularen Sauerstoffs besteht, der hierdurch aktiviert wird. Die Versuche lassen aber nicht erkennen, in welcher Weise die Reaktion weiterschreitet. Es scheint dies aber durchaus ähnlich zu erfolgen, wie die Oxydation von Metallionen in wässriger Lösung.

Wie oben erwähnt, weiss man aber hierüber auch nichts Genaues. Eine vollständige Abklärung des Reaktionsablaufs bei festen Stoffen bedingt eine tiefere Einsicht in die Umsetzungsweise ähnlicher Verbindungen in wässriger Lösung. Es ist deshalb beabsichtigt, die Untersuchung auch auf andere Systeme auszudehnen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.

1) *Liévin und Herman, C. r. 200, 1474 (1935); 202, 419 (1936).*