

82. Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff III

von W. Feitknecht.

Die Kinetik der Autoxydation von geschütztem blauem Kobalhydroxyd

bearbeitet von W. Bédert.

(15. V. 41.)

1. Ausführung der Versuche.

Die erste Reaktion, die wir unter den in I¹⁾ entwickelten Gesichtspunkten genauer kinetisch untersucht haben, ist die Autoxydation von geschütztem blauem Kobalhydroxyd.

Wir versuchten zuerst, die Oxydationsgeschwindigkeit durch Messung der absorbierten Sauerstoffmengen in einer Schüttelbirne zu bestimmen. Bei der z. T. sehr langen Versuchsdauer erwies es sich aber als zweckmässiger, das oxydierte Kobalhydroxyd in der in II²⁾ angegebenen Weise zu ermitteln. Dabei wurde so vorgegangen, dass unter Sauerstoffeinleiten gefällt, der Oxydationsgrad des so erhaltenen Niederschlages ermittelt und dessen Weiteroxydation verfolgt wurde. Es hatte dies zur Folge, dass die ersten Stadien der Oxydation nicht zur Messung gelangten. Es bot dieses Vorgehen aber gewisse praktische Vorzüge, vor allem entging man dadurch der Schwierigkeit, dass nach dem Fällen in einem indifferenten Gas eine gewisse Zeit benötigt wird, bis die Mischung mit Sauerstoff vollständig gesättigt ist.

Bei einer Versuchsreihe, bei der unter Stickstoffeinleiten gefällt und erst nachher Sauerstoff eingeleitet wurde, konnte festgestellt werden, dass die Oxydation in den späteren Stadien nach der gleichen Formel verläuft wie beim Fällen unter Sauerstoffeinleiten.

Um die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck zu ermitteln, wurden verschiedene Mischungen von Sauerstoff mit Stickstoff von bekanntem Gehalt verwendet, die in Gasometern im gewünschten Volumverhältnis gemischt wurden.

Für alle Messungen wurde eine glucosehaltige 0,1-m. Kobalt-(II)-chloridlösung mit einem Faktor von 1,0084 verwendet. Eine geeignete Menge von Hydroxyd wurde erhalten, wenn 35 cm³ dieser Lösung gefällt wurde, und zwar wurde zur Fällung eine gleiche Menge

¹⁾ Feitknecht, Helv. **24**, 670 (1941).

²⁾ Feitknecht und Bédert, Helv. **24**, 676 (1941).

einer etwas konzentrierteren carbonatfreien Natronlauge benutzt, so dass der Laugenüberschuss ungefähr 1,5 % betrug. Die bei jedem Einzelversuch verwendete Menge von Kobalthydroxyd betrug demnach 3,558 mMol. Die Versuche wurden in Thermostaten mit Temperaturschwankungen von $\pm 0,1^\circ$ ausgeführt.

In einer ersten Reihe von Versuchen wurde zunächst der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit ermittelt. Dabei zeigte sich, dass bei reinem Sauerstoff schon sehr bald eine Strömungsgeschwindigkeit erreicht wurde, bei der die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig von dieser wurde. Bei den Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen wurden mit steigendem Stickstoffgehalt wachsende Strömungsgeschwindigkeiten benötigt, um den Grenzwert zu erhalten, was zweifellos auf die Behinderung der Diffusion des Sauerstoffs durch den Stickstoff aus dem Innern der Gasblasen zurückzuführen ist. Für die verschiedenen Gasmischungen ergaben sich ungefähr die folgenden Grenzgesehwindigkeiten: für reinen Sauerstoff ca. 6, für ein Mischungsverhältnis von 1 ca. 12, für Luft ca. 20, für ein Mischungsverhältnis von 0,11 ca. 30 Stundenliter.

Da bei heterogenen Reaktionen die Reaktionsgeschwindigkeit ganz allgemein proportional der Oberfläche des festen Reaktionspartners ist, so ergibt sich daraus, dass bei Verwendung einer grösseren Menge von Hydroxyd der gleichen Form bei einer entsprechend grösseren Strömungsgeschwindigkeit die Oxydation gleich rasch erfolgen würde, also unabhängig von der Ausgangsmenge des Kobalt(II)-hydroxyds sein müsste. In allen folgenden Versuchen wurden Strömungsgeschwindigkeiten verwendet, die merklich über der Grenzgesehwindigkeit lagen.

2. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffdruck wurden verwendet: reiner Sauerstoff vom Druck $p = 718$ mm und Mischungen mit dem Verhältnis Sauerstoff: Stickstoff 6 : 1, 1 : 1, 1 : 4 und 1 : 9, bzw. mit den Partialdrucken 615, 359, 144 und 72 mm. Die Sauerstoffkonzentration wurde also in einem Verhältnis zwischen 10 : 1 geändert. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Die Messresultate sind angegeben in Anzahl cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit dem Faktor 1,2188. Durch Multiplikation der verbrauchten Thiosulfatmenge mit diesem Faktor und Division durch die verwendeten cm^3 0,1-m. Kobalt(II)-chloridlösung mal 100, erhält man den Prozentgehalt an oxydiertem Kobalthydroxyd. In der Fig. 1 sind auf der Ordinate die Prozente von dreiwertigem Kobalt, auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Zeit.

Zeitdauer der Oxydation	cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ $f = 1,2188$	Zeitdauer der Oxydation	cm ³ 0,1-n. Na ₂ S ₂ O ₃ $f = 1,2188$
1. p _{O₂} = 718 mm 0,5% Glucose		4. p _{O₂} = 359 mm	
— 0'	1,60	— 0'	0,99
— 30'	3,82	— 30'	3,15
1 h —	4,52	1 h —	3,82
2 h 25'	5,20	2 h 45'	4,93
5 h 30'	5,89	5 h —	5,51
14 h 18'	6,50	7 h —	5,73
55 h 5'	6,95	12 h —	5,93
	Endwert	12 h 39½'	6,00
		33 h 30'	6,55
2. p _{O₂} = 718 mm 2% Glucose		5. p _{O₂} = 144 mm	
— 0'	1,59	— 0'	0,60
— 30'	3,83	— 26½'	1,99
1 h —	4,48	— 30'	2,17
2 h 30'	5,25	1 h 3'	2,82
5 h 30'	5,84	2 h 30'	3,82
7 h 13½'	6,16	5 h —	4,65
9 h 50'	6,33	7 h —	5,01
		10 h —	5,23
3. p _{O₂} = 615 mm		21 h 45'	5,78
— 0'	1,43	20 Tage	6,76
— 30'	3,69	6. p _{O₂} = 72 mm	
1 h —	4,55	— 0'	0,39
2 h 30'	5,16	1 h 30'	1,94
5 h 10'	5,75	2 h —	2,24
7 h —	6,10	8 h —	3,77
9 h —	6,23	23 h 9'	4,56
14 h —	6,45	34 h 48'	4,78

Mit reinem Sauerstoff wurden zwei Versuchsreihen mit verschiedenen grossem Glucosezusatz ausgeführt; bei der ersten enthielt die Kobaltchloridlösung 0,5, bei der zweiten 2% Glucose. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, ist bei den gewählten Mischungsverhältnissen die Oxydationsgeschwindigkeit unabhängig vom Gehalt der Lösungen an Glucose. Bei allen übrigen Versuchsreihen wurde mit einem Zusatz von 0,5% Glucose gearbeitet.

Da die Geschwindigkeitskurven einen glatten Verlauf zeigen, die Messungen aber zeitraubend waren, begnügten wir uns mit der Aufnahme von relativ wenigen Messpunkten. Aus den Kurven von Fig. 1 ist ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit anfänglich gross ist, sich allmählich verlangsamt und fast ganz zum Stillstand

kommt, wenn annähernd 20 % des Kobalt(II)-hydroxyds oxydiert sind. Die Oxydationsgeschwindigkeit sinkt also in dem Masse, wie die Menge von oxydierbarem Kobalt abnimmt. Im weitem ergibt sich aus der Kurvenschar, dass bei höherem Sauerstoffdruck die Oxydationsgeschwindigkeit grösser ist.

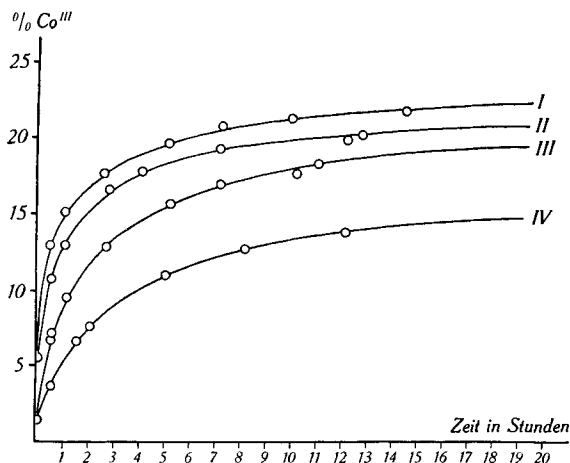


Fig. 1.

Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenem Sauerstoffdruck

I $p_{O_2} = 718$ mm, II $p_{O_2} = 359$ mm, III $p_{O_2} = 144$ mm, IV $p_{O_2} = 72$ mm.

Der Verlauf der Oxydationskurven legte es nahe zu untersuchen, ob sie nicht durch die allgemeine kinetische Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

dargestellt werden können. Um dies festzustellen, sind wir wie folgt vorgegangen: an Stelle von $\frac{dx}{dt}$ setzen wir $\frac{\Delta x}{\Delta t}$. Nimmt man nun $\Delta t = 30$ Minuten an, so wird Δx gleich der in dieser Zeit aufgenommenen Sauerstoffmenge. Diese wurde aus den Kurven der Fig. 1 graphisch interpoliert. Durch Logarithmieren erhält man:

$$\log \frac{\Delta x}{\Delta t} = n \log (a-x) + \log k$$

d. h. eine lineare Beziehung zwischen den Logarithmen der beiden experimentell zu bestimmenden Grössen $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ und $(a-x)$. Trägt man also den $\log \frac{\Delta x}{\Delta t}$ auf der Ordinate, $\log (a-x)$ auf der Abszisse eines Koordinatensystems auf, so müssen bei Gültigkeit der Gleichung (1) die Punkte auf einer Geraden liegen.

Gewisse Schwierigkeiten bot die Wahl des Endwertes der Oxydation a , da wie aus der Tabelle 1 ersichtlich, die Reaktion ausserordentlich langsam zum Stillstand kommt. Wir haben den nach 55-stündiger

Oxydation mit reinem Sauerstoff gefundenen Wert von $6,95 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 1,2188$) angenommen, entsprechend $23,6\%$ oxydiertes Kobalhydroxyd. Als x wurde $\frac{x_1 + x_2}{2}$ genommen, wenn $x_2 - x_1 = \Delta x$ gesetzt wurde; für die x wurden einfach die Anzahl der verbrauchten $\text{cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f = 1,2188$) gesetzt.

In der Fig. 2 sind die in dieser Weise berechneten Werte aufgetragen. Wie man sieht, liegen die Punkte mit befriedigender Genauigkeit auf einer Geraden. Dabei wurde nur der mittlere Teil der Kurven von Fig. 1 zur Berechnung herangezogen. Die Geraden für die verschiedenen Sauerstoffdrucke verlaufen parallel zueinander.

Es erscheint zwar fraglich, ob bei kleinerem Sauerstoffdruck der Endwert der Oxydation auch $6,95 \text{ cm}^3 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht. Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass bei Luft nach 20 Tagen etwas weniger Thiosulfat verbraucht wurde. Es ist durchaus möglich, dass die aufgenommene Sauerstoffmenge vom Druck abhängig ist. Diese gesteigerte Unsicherheit in der Wahl von a bei niedrigeren Sauerstoffdrucken ist aber von kleiner Bedeutung. Nimmt man nämlich a kleiner an, so erhält man ebenfalls parallele Geraden, die aber etwas weiter nach links verschoben sind.

Daraus ist zu schliessen, dass der Oxydationsverlauf einer Suspension von geschütztem blauem Kobalhydroxyd für konstanten Sauerstoffdruck tatsächlich durch eine Formel

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n$$

wiedergegeben werden kann. Die Grössen k und n können aus der Fig. 2 ohne weiteres graphisch ermittelt werden. Denn für

$$\log \frac{\Delta x}{\Delta t} = 0 \text{ wird } \log k = -n \log(a-x) \text{ und } n = -\frac{\log k}{\log(a-x)},$$

$$\text{bzw. für } \log(a-x) = 0 \text{ } \log k = \log \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Da alle Geraden parallel verlaufen, ist n für alle Sauerstoffdrucke gleich und nur das k verschieden. Für n erhält man aus der Fig. 2 und nach oben angegebener Formel einen Wert von $2,65$.

Die Reaktion verläuft demnach bezogen auf Kobalt(II)-hydroxyd zwischen zweiter und dritter Ordnung. Dabei ist aber im Auge zu behalten, dass eine heterogene Reaktion vorliegt, dass also aus der Ordnung der Reaktion keine Schlüsse auf die Zahl der beteiligten Molekeln gezogen werden kann. Da wie weiter oben erwähnt, die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Ausgangsmenge des Kobalt(II)-hydroxyds ist, so gibt die Grösse von n ein Mass für die Verzögerung der Reaktion durch das in den Zwischenschichten der Hydroxydteilchen homogen verteilte, dreiwertige Kobalt, steht also in engem Zusammenhange mit dem Mechanismus der Reaktion an der Oberfläche oder im Innern der Teilchen. Von einer weiteren Diskussion der Bedeutung von n muss vorläufig abgesehen werden.

Jedem Sauerstoffdruck entspricht ein ganz bestimmtes k , dieses ist demnach ein Mass für den Einfluss der Konzentration des Sauerstoffes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In der Tabelle 2 sind die verschiedenen k -Werte zusammengestellt.

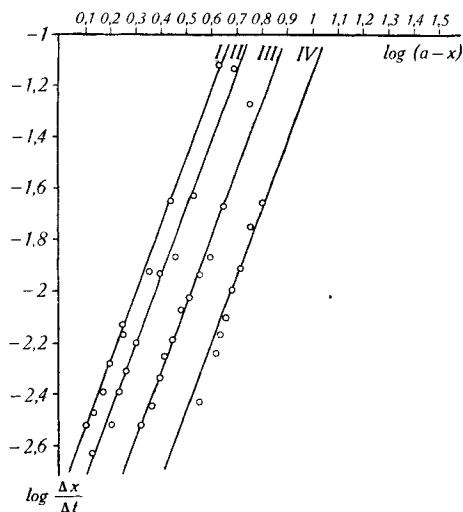


Fig. 2.

Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenem Sauerstoffdruck in logarithmischer Darstellung.

Tabelle 2.

p	$k \times 10^4$
72	1,9
144	4,1
359	8,9
615	13,5
718	14,0

In der Fig. 3 sind die Drucke auf der Abszisse, die k auf der Ordinate aufgetragen. Wie man sieht, resultiert eine nach der Abszisse zu leicht gebogene Kurve von der Art, wie sie bei Adsorptionsisothermen gefunden werden. Trägt man $\log k$ gegen $\log p$ auf, so erhält man wie bei diesen annähernd eine Gerade. Daraus folgt, dass die Oxydationsgeschwindigkeit in gleicher Weise vom Sauerstoffdruck abhängt, wie die Menge eines adsorbierten Gases.

Dieser Befund kann am einfachsten wie folgt gedeutet werden: Bei der Oxydation des blauen Kobalt(II)-hydroxyds wird der Sauerstoff zuerst an der Oberfläche des Hydroxyds adsorbiert. Die Geschwindigkeit mit der das Hydroxyd der Zwischenschicht reagiert, ist proportional der Menge von adsorbiertem Sauerstoff.

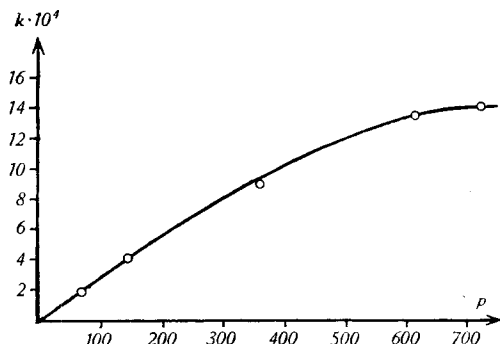


Fig. 3.

Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten.

3. Die Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Bei der Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit musste die Änderung der Löslichkeit des Sauerstoffs mit der Temperatur berücksichtigt werden. Die mit steigender Temperatur abnehmende Sauerstoffkonzentration der Lösung wurde durch eine entsprechende Erhöhung des Sauerstoffdruckes ausgeglichen. Der Druck wurde bei jeder Versuchsreihe so gewählt, dass die Sauerstoffkonzentration der Lösung stets die gleiche war.

Die Messungen wurden bei 0°, 25,2° und 35,1° C ausgeführt. Nach den Tabellen von *Landolt-Börnstein* beträgt die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser bei diesen Temperaturen 0,04889, 0,02845 und 0,02440. Nach dem *Henry'schen* Gesetz ergibt sich, dass bei den folgenden Sauerstoffdrucken gleich konzentrierte Lösungen erhalten werden: bei 0° C 359 mm, bei 25,2° C 615 mm, 35,1° C 718 mm.

Die Versuche wurden gleich ausgeführt wie früher beschrieben, die Gase wurden vor dem Einleiten in das Reaktionsgefäß vorgewärmt, bzw. gekühlt. Die Messergebnisse für 25,2° sind schon in der Tabelle 1 mitgeteilt, für 35,1° und 0° sind sie in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

$p_0 = 718 \text{ mm} \quad t = 35,1^\circ \text{ C}$		$p_0 = 359 \text{ mm} \quad t = 0^\circ \text{ C}$	
Zeitdauer der Oxydation	cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $f = 1,2188$	Zeitdauer der Oxydation	cm^3 0,1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $f = 1,2188$
0'	1,62	0'	0,88
30'	3,91	1 h —	2,95
1 h —	4,72	3 h —	4,16
3 h —	5,84	7 h —	5,90
5 h 30'	6,20	12 h —	5,44
11 h —	6,31		

Die Ergebnisse für die drei Temperaturen sind graphisch auf der Fig. 4 dargestellt. Wie man sieht, verläuft die Oxydation bei 25° nicht viel anders als bei 35°, bei 0° ist sie aber wesentlich langsamer.

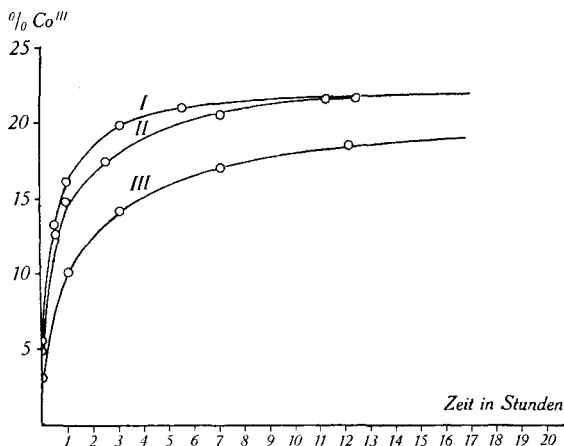


Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit der Oxydation
I 35,1° C, II 25,2° C, III 0° C.

Die Analyse der Geschwindigkeitskurve nach der im vorhergehenden Abschnitt angegebenen Methode zeigt, dass beim Auftragen von $\log \frac{\Delta x}{\Delta t}$ gegen $\log (a-x)$ ebenfalls Gerade erhalten werden, die mit derjenigen von 25° parallel verlaufen. Sie lassen sich demnach ebenfalls durch die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x)^{2,65}$$

darstellen. Die aus den Geraden graphisch ermittelten k sind ein Mass für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei den entsprechenden Temperaturen und können zu einem genauern Vergleich der Temperaturabhängigkeit herangezogen werden. Diese Werte sind: $k_{35^\circ} = 2,60 \times 10^{-3}$, $k_{25^\circ} = 1,35 \times 10^{-3}$, $k_{0^\circ} = 0,40 \times 10^{-3}$. Wie man sieht, ist bei dieser Berechnungsart der Temperaturkoeffizient zwischen 25° und 35° doch ungefähr 2.

Die drei Werte genügen natürlich nicht, um zu prüfen, ob die Arrhenius'sche Formel für die Temperaturabhängigkeit chemischer Reaktionen, d. h.

$$k = C \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

erfüllt ist. Immerhin ist bemerkenswert, dass, wenn die Werte für $\log k$ gegen $1/T$ aufgetragen werden, sie annähernd auf einer Geraden liegen, innerhalb der Genauigkeit der Messungen also dieser Beziehung gehorchen. Es erscheint deshalb auch berechtigt, aus der

Temperaturabhängigkeit von k einen Wert für die Aktivierungsenergie abzuleiten. Setzt man die Werte für k_{35} und k_0 in die logarithmierte Gleichung von *Arrhenius* ein, so findet man für E den Wert von 9 kcal.

Nun ist allerdings zu berücksichtigen, dass, um die wahre Aktivierungsenergie zu erhalten, zu diesem Wert von E noch die Adsorptionswärme von gelöstem Sauerstoff an das feste Hydroxyd zu addieren ist, die einige kcal betragen dürfte. Man erhält so für die Autoxydation des blauen Kobalthydroxyds eine Aktivierungsenergie von der Grössenordnung 10—15 kcal, also einen verhältnismässig kleinen Wert.

4. Diskussion der Ergebnisse.

Nach den strukturellen und kinetischen Untersuchungen der Autoxydation des geschützten blauen Kobalt(II)-hydroxyds kann man sich über diese Reaktion das folgende Bild machen.

1. Der Sauerstoff wird an der Oberfläche des festen Hydroxyds adsorbiert.
2. Der Sauerstoff übernimmt Elektronen und Protonen von Kobalt-Hydroxydmolekeln der Aussenränder der Zwischenschichten; diese gehen in CoO(OH) über.
3. Elektronen und Protonen diffundieren aus dem Innern der Zwischenschichten an die Oberfläche, wodurch eine gleichmässige statistische Verteilung des CoO(OH) und Co(OH)_2 in den Zwischenschichten zustande kommt; mit fortschreitender Oxydation geht schliesslich die ganze Zwischenschicht in CoO(OH) über.

Es fragt sich nun, welcher der drei Vorgänge geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus der Abhängigkeit von k vom Sauerstoffdruck ist zu schliessen, dass sich oberflächlich eine Adsorptionsschicht von Sauerstoff ausbildet, die mit dem gelösten Sauerstoff im Gleichgewicht ist, dass also die erste Reaktionsstufe sehr rasch erfolgt.

Andererseits müsste die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Sauerstoffdruck sein, wenn das Kobalt(II)-hydroxyd der Schichtenränder mit sehr grosser Geschwindigkeit reagieren würde, d. h. wenn die äusserste Schicht aus CoO(OH) bestehen würde und der Reaktionsablauf durch die Diffusion durch die Zwischenschichten bestimmt wäre. Daraus folgt, dass sehr wahrscheinlich die Umsetzung von Sauerstoff mit Kobalt(II)-hydroxyd geschwindigkeitsbestimmend ist. Die geringe Aktivierungsenergie der Reaktion steht dann tatsächlich in engem Zusammenhang mit der Adsorption des Sauerstoffs. Damit hätten wir in der vorliegenden Reaktion ein Beispiel einer Autoxydation mit Aktivierung des Sauerstoffs durch Adsorption, wie sie in I diskutiert wurde.

Eine eingehendere theoretische Besprechung des hier vorgeschlagenen Reaktionsablaufs soll nach Beibringung von weiterem Versuchsmaterial erfolgen.

Bern, Chemisches Institut der Universität.