

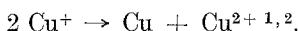
Ein Hinweis, betreffend Cupriion-katalysierte Redoxreaktionen

Von
E. Abel*

(Eingegangen am 4. März 1957)

Es wird nahegelegt, bei Diskussion experimenteller Ergebnisse betreffend Cupriion-katalysierte Redoxreaktionen auf eine bisher kaum in Betracht gezogene parallele Reaktionslinie Bedacht zu nehmen.

Vorliegende Bemerkung beabsichtigt, in Hinblick auf die vielfach besonders wirkungsvolle und weithin behandelte Katalyse von Redoxreaktionen durch Cupriion auf eine in Zusammenhang mit dieser Katalyse ablauffähige Umsetzung hinzuweisen, deren Bedachtnahme sich bei Diskussion diesbezüglicher experimenteller Ergebnisse klärend auswirken könnte; es ist der wohlbekannte Zerfall von durch Reduktion gebildetem Cuproion in Kupfer und Cupriion:



Es sind insbesondere die Befunde zweier sehr sorgfältiger Experimentaluntersuchungen an einer typischen Cu^{2+} -Ion katalysierten Redoxreaktion — der Autoxydation von Sulfit —, die mir dafür zu sprechen scheinen, daß die Einschaltung der genannten Cuproionumsetzung in den betreffenden Reaktionsmechanismus die Deutung auffallender Erscheinungen zu geben vermag.

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

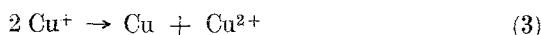
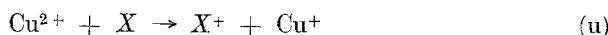
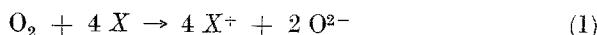
¹ Siehe etwa E. Abel, Z. anorg. Chem. **26**, 361 (1901); ferner u. a. Z. Z. Hugus Jr., J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5459 (1951). — D. D. Wagman, ebenda **73**, 5463 (1951).

² Mit diesem Ansatz soll keinerlei Entscheidung getroffen werden über Wertigkeit und Bindung des Cuprokupfers in den je nach dem Substrat vorliegenden Cupro- bzw. Cuprokomplexverbindungen. Der Wesenspunkt, auf den es in dieser Notiz allein ankommt, wird von solchen Konstitutionsfragen nicht berührt, lediglich die mathematische Behandlung ist jeweils eine verschiedenartige.

In ihrer Arbeit über die Geschwindigkeit der Oxydation von Sulfition (der Konzentration von rund 10^{-2} Mol/l) durch Sauerstoff zeigen *E. C. Fuller* und *R. H. Crist*³ in eindrucksvoller graphischer Darstellung, „that there is a sharp increase (about 100%) in the initial rate“ der Autoxydation von Sulfit⁴, „when the cupric ion concentration is increased from 10^{-9} to 10^{-8} M“, aber „that no comparable rate increase takes place with further increases in cupric ion concentration up to 10^{-4} M“, also bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf das 10000fache. Die Geschwindigkeitskurven im Intervall $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-8}$ bis 10^{-4} fallen nahezu zusammen oder, genauer ausgedrückt, laufen nahezu parallel in ganz geringfügigem Abstand voneinander, sich teilweise überschneidend⁵.

Ein qualitativ gleichartiges Verhalten ergibt sich aus einer Publikation der letzten Zeit, aus einer Untersuchung von *G.-M. Schwab* und *M. Strohmeyer*⁶ zur „Kinetik der Autoxydation von Benzaldehyd bzw. Natriumsulfit im Dunkeln“. Abb. 6⁷ zeigt $[(\text{SO}_3^{2-}) = 0,9 \text{ Mol/l}]$ bei Erhöhung des Gehaltes an katalysierendem Cu^{2+} -Ion von rund 10^{-5} auf 10^{-4} Mol/l starke Steigerung der Autoxydationsgeschwindigkeit, hingegen wurden nahezu identische Geschwindigkeitskurven erhalten, wenn die Cu^{2+} -Ionenkonzentration weiterhin auf das 100fache (von rund 10^{-4} auf 10^{-2} Mol/l) erhöht wurde.

Es soll im folgenden gezeigt werden, wie diese seltsame Erscheinung zustande kommen mag. Hierbei sei, um die Darstellung nicht durch weitgehenden und kaum nötigen mathematischen Apparat zu belasten, vorausgesetzt, daß unter den solcherart obwaltenden vier Bruttoreaktionen⁸



die an zweiter Stelle genannte, mit (u) („unmeßbar“) bezeichnete Reaktion,

³ J. Amer. Chem. Soc. 61, 1644 (1941).

⁴ Alle Reagenzien waren auf das sorgfältigste gereinigt; insbesondere waren die Ergebnisse unabhängig von der Herkunft des verwendeten Natriumsulfits.

⁵ L. c. S. 1646, Fig. 2.

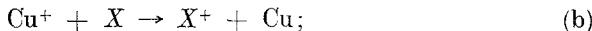
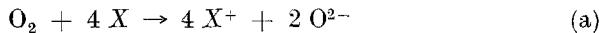
⁶ Z. physik. Chem., N. F. 7, 132 (1956).

⁷ L. c. S. 140.

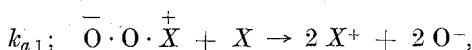
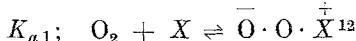
⁸ Sie seien in ihrer einfachsten Form angeschrieben; das betreffende Reduktans sei, um die Ausführungen nicht auf Sulfit zu beschränken, als X bezeichnet.

⁹ E. Abel, Mh. Chem. 87, 328 (1956).

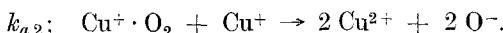
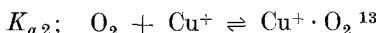
Reduktion von der Cupri- zur Cuprostufe, unmeßbar schnell verlaufe¹⁰, was ja auch in der Tat häufig der Fall sein mag. Dann vereinfacht sich das Reaktionsbild zum Bestande von nur zwei Bruttoumsetzungen $[(2) + 4(u) = (1) = (a); (3) + (u) = (b)]$:



(a) verläuft ersichtlicherweise über zwei verschiedene Wege [(a 1) und (a 2)]¹¹, einerseits über längs Reaktion (1) (Reaktionsfortschritt, gemessen an X^+ : x_{a1}):



anderseits längs der Reaktion (2) (Reaktionsfortschritt x_{a2}):



Dem Verlaufe von (b) ist die Geschwindigkeit $k_b \xi^2$ zugeordnet, sofern $[Cu^+] = \xi$; der Reaktionsfortschritt längs (b), gemessen wieder an X^+ , sei x_b .

$$\Delta(X^+) = x_{a1} + x_{a2} + x_b,$$

$$-\Delta(O_2) = \frac{1}{4}(x_{a1} + x_{a2}).$$

Der in Konzentration c zugesetzte Katalysator Cu^{2+} teilt sich zwischen ξ und dem Betrage (Mol/l) des ausgeschiedenen Kupfers¹⁴.

Demgemäß ergibt sich

$$-\frac{d\xi}{dt} = k_b \xi^2,$$

¹⁰ Der hiernach praktisch völlige Aufbrauch von Cu^{2+} bringt die Gegenreaktion von (3) praktisch völlig zum Verschwinden, so daß die Berücksichtigung des Cupri-Cupro-Gleichgewichtes dank der getroffenen Annahmen entfällt.

¹¹ Bloß die geschwindigkeitsbestimmenden Anteile sind vermerkt; für die diesen Anteilen vorgelagerten Reaktionen sei Gleichgewicht vorausgesetzt. Angenommen sei ferner, daß kein die Autoxydation katalysierendes Anion [Mh. Chem. 87, 113 (1956)] vorliegt; demgemäß ist, dem seinerzeit entwickelten Autoxydationsmechanismus zufolge, die Autoxydationsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Konzentration des betreffenden Partners [Mh. Chem. 85, 227, 722, 1003 (1955); Z. Elektrochem. 59, 903 (1955)].

¹² Zeitliche Abnahme von X bleibe unberücksichtigt.

¹³ Diese Form ist wohl etwas willkürlich, mag aber in Hinblick auf die Maximalwertigkeit von Kupfer gerechtfertigt sein.

¹⁴ Allfällige Reaktion dieser Kupferflitter mit dem Substrat wird in diesen lediglich der prinzipiellen Sachlage dienenden Ausführungen nicht in Betracht gezogen.

und integriert

$$(t = 0; \quad \xi = c), \quad \frac{c - \xi}{c \xi} = k_b t,$$

mithin

$$\xi = \frac{c}{1 + k_b c t}; \quad x_b = c - \xi = k_b \frac{c^2 t}{1 + k_b c t};$$

$$\frac{dx_{a2}}{dt} = 4 K_{a2} k_{a2} (O_2) \xi^2 \doteq \varrho_{a2} (O_2) \frac{c^2}{(1 + k_b c t)^2}; \quad \varrho_{a2} = 4 K_{a2} k_{a2}$$

und integriert

$$(t = 0; \quad x_{a2} = 0), \quad x_{a2} = \varrho_{a2} (O_2) \frac{c^2 t}{1 + k_b c t};$$

$$\frac{dx_{a1}}{dt} = 4 K_{a1} k_{a1} (O_2) [X]^2; \quad x_{a1} = \varrho_{a1} (O_2) [X]^2 t; \quad \varrho_{a1} = 4 K_{a1} k_{a1}.$$

Hiernach resultiert unter Hervorhebung des uns hier in erster Reihe interessierenden Zusammenhangs zwischen Reaktionsfortschritt und Katalysatorkonzentration:

$$\Delta(X^+) = p t + q \frac{c^2 t}{1 + k_b c t},$$

$$-\Delta(O_2) = \frac{1}{4} \left(p t + r \frac{c^2 t}{1 + k_b c t} \right),$$

$$p = \varrho_{a1} (O_2) [X]^2; \quad q = \varrho_{a2} (O_2) + k_b; \quad r = \varrho_{a2} (O_2).$$

Dieses Ergebnis, dessen Form naturgemäß bedingt ist durch die verwendeten Ansätze für die einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten, lässt, hiervon unabhängig, in typischer Weise erkennen, wie sich der Vorgang (3), Zerfall von Cuproion, in bezug auf den zeitlichen Fortschritt der Oxydation auszuwirken vermag. Die erhaltenen Beziehungen erlauben, soweit ich sehe, gerade jene merkwürdigen Abhängigkeiten der Autoxydationsgeschwindigkeit von der Katalysator- (Cu^{2+} -Ion-) Konzentration (c) zu deuten, die in den Arbeiten von *Fuller* und *Crist* und von *Schwab* und *Strohmeyer* zutage treten, und die oben besprochen wurden.

In Beachtung der Extreme

$$k_b c t \ll 1$$

wird diese eigenartige Sachlage besonders durchsichtig: sie führen einerseits zu

$$\Delta(X^+) = (p + q c^2) t; \quad -\Delta(O_2) = \frac{1}{4} (p t + r c^2) t,$$

also zu *linearer Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei ermöglichtem erheblichem Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit*, anderseits aber zu

$$\Delta(X^+) = p t + \bar{q} c; \quad -\Delta(O_2) = \frac{1}{4} (p t + \bar{r} c)$$

$$\bar{q} = \frac{q}{k_b}; \quad \bar{r} = \frac{r}{k_b},$$

also zu *zunehmender Einflußlosigkeit des Katalysators mit fortschreitender Reaktionszeit*.