

CCA-50

541.128.24:547.281.72

Über die katalytische Autoxydation des 2-Aethylhexanals

T. Vrbaški

Institut für industrielle Forschungen, Zagreb, Kroatien, Jugoslawien

Eingegangen am 23. Juni 1956

Bei der katalytischen Autoxydation des 2-Aethylhexanals in 2-Aethylhexansäure in verdünnten essigsauren Lösungen mit rezirkulierender Luft tritt nach bestimmter Reaktionsdauer eine plötzliche und beträchtliche Reaktionsverzögerung ein. Diese Verlangsamung tritt bedeutend vor der Erschöpfung der Reaktanten im Reaktionsgemisch ein, und die Autoxydation setzt sich nachher sehr langsam auf nichtkatalytischem Wege fort. Als Katalysatoren wurden Manganazetat und ein Gemisch vom Kobalt- und Kupferazetat im Verhältniss 1 : 2 benützt.

Es wird gezeigt, dass dieser Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit eine Inaktivierung des Katalysators M^+ , die durch eine Verschiebung des Oxydoreduktionsgleichgewichtes M^+/M gemäss dem Massenwirkungsgesetzes verursacht ist, zu Grunde liegt. Es wird angenommen, dass diese Gleichgewichtsverschiebung, *ceteris paribus*, hauptsächlich von der Konzentrationsänderung der Persäure, und weniger von der des Aldehyds im Reaktionsgemisch, besonders am Anfang der Reaktion, abhängt.

Ferner wurde gefunden, dass die Persäure, wie Wasserstoffperoxyd und organische Peroxyde, Elektronen von metallischen Kationen zu übernehmen und metallischen Kationen abzugeben vermag. Die am Anfang der Autoxydation entstehende Persäure weist auch in Gegenwart der obengenannten Katalysatoren eine autokatalytische Wirkung auf.

In der Hauptphase verläuft die Autoxydation gemäss dem Ausdruck für die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit, der für gleiche Konzentrationen der Reaktionskomponenten gültig ist. Dies deutet darauf hin, dass sich in diesem Teil der Reaktion die Konzentration der Persäure und des Katalysators M^+ , und dadurch auch die des Radikals R_1 ($R-C\cdot$) nicht beträchtlich ändert.



Ferner wurde auch der Einfluss der Sauerstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch auf die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Autoxydation von Aldehyd bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Es wurde festgestellt, dass die Reaktionsverzögerung mit steigender Temperatur eine nicht einfache Funktion der Löslichkeitsverminderung vom Sauerstoff darstellt. Es erwies sich als nötig gleichzeitig eine Verminderung der Konzentration vom Radikal R_1 im Reaktionsgemisch in Betracht zu ziehen. Diese Konzentrationsverminderung konnte durch eine Konzentrationsabnahme der Persäure, die wieder durch die Konzentrationsverminderung des gelösten Sauerstoffes im Reaktionsgemisch bedingt ist, erklärt werden.

Die Autoxydation der Aldehyde in Gegenwart von s. g. sekundären Katalysatoren¹ (Salze wertigwechsellösender Metalle wie z. B. Azetate von Mn(II)-, Co(II)-, Fe(II)- und d. g.) stellt ein Beispiel homogener katalytischer Reaktion zwischen Aldehyd und im Reaktionsgemisch aufgelösten Sauerstoff dar. Der Autoxydationsprozess selbst ist sehr kompliziert, da die gleich am Anfang der Autoxydation entstehende Persäure allmählich zerfällt.

G. Wittig u. G. Pieper² wie auch W. A. Waters und Ch. W. Jones³ zeigten bei der Autoxydation von Benzaldehyd in Abwesenheit von Katalysatoren, dass diesen Persäurezerfall in grossem Masse organische Säuren und Basen wie z. B. Benzoesäure, Trichloressigsäure oder Pyridin, zu beschleunigen vermögen. In diesem Fall zeigen die der Persäure zugehörigen Kurven kein ausgeprägtes Maximum⁴, da der Persäurezerfall während der Autoxydation auf eine kontrollierbare Weise verläuft. Der Autoxydationsprozess weist dabei eine viel kürzere Induktionsphase auf und beginnt sofort mit der verlangsamten Phase in welcher die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stetig zu sein scheint. Organische Säuren und Basen beschleunigen den Persäurezerfall derart dass sie die Bayer-Villigersche Reaktion katalysieren⁵:



G. Wittig und G. Pieper² schliessen auch die Möglichkeit eines Einflusses der aktivierten Persäuremoleküle nicht aus, die nichts anderes als Persäureradikale $\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O} \cdot \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ zu sein scheinen.

Der Reaktionsmechanismus der nichtkatalysierten Aldehydautoxydation ist heute schon gut geklärt und wurde hauptsächlich auf Benzaldehyd erforscht^{6, 4, 7, 8, 2, 9, 3}.

Es ist interessant vorzubringen dass die Anfangsphasen der Autoxydation d. h. die Induktionsphase und die Phase der allmählichen Beschleunigung bei der Autoxydation der Aldehydgruppe^{2, 3, 6}, ferner bei der Methylengruppe bei Tetralin¹ und α -Methylengruppe bei olefinartigen Substanzen^{10, 11, 12}, miteinander gleich sind, was dahinweist dass in den Anfangsphasen dieser Prozesse in Grunde genommen analoge Reaktionen vor sich gehen.

Bei mit Säuren oder Basen katalysierter Aldehydautoxydation werden die Abweichungen in der Dauer der Induktionsphase bedeutend kleiner, da durch den Persäurezerfall gleich am Anfang der Reaktion ein geringer aber stätiger Zufluss freier Radikale $\text{R}\cdot\text{COO}\cdot$ und $\cdot\text{OH}$ gesichert wird.

In Gegenwart von sekundären Katalysatoren die vorher mittels Persäure in die höhere Oxydationsstufe überführt wurden, (z. B. Azetate vom Mn(III)-, Co(III)-, Fe(III)- und d. g.) verschwindet gänzlich die Induktionsphase¹³, und die Reaktion beginnt sofort mit der beschleunigten Phase der Sauerstoffaufnahme. Auf diese Weise wird in das System eine ständige und ausreichende Quelle der Aldehydradikale eingeführt, die für den Verlauf der Kettenreaktion der Aldehydautoxydation unentbährlich zu sein scheinen. In diesem Fall scheint die Persäurekurve am Anfang der Reaktion einen autokatalytischen Verlauf zu haben¹.

des Sauerstoffes aus der Gasphase in das flüssige Reaktionsgemisch immer grösser als die Autoxydationsgeschwindigkeit von Aldehyd gewesen war.

Der graduierte Gasbehälter hatte einen Rauminhalt von 5200 ml. und die Ablesegenauigkeit betrug ungefähr ± 5 ml. Das Luftvolumen der Apparatur betrug 6061 ml. Bei einer Zimmertemperatur von z. B. 23°C und einem atmosphärischen Druck von 760 mm. Hg enthielt die Apparatur 1170 ml. Sauerstoff bei 0°C und 760 mm. Hg d. h. 52.2 Millimolen Sauerstoff was für die Autoxydation von 104,4 Millimolen Aldehyd genügt. Als Sperrflüssigkeit diente eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumchlorid.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde aus der Volumenverminderung des rezirkulierenden Gasgemisches bestimmt, da diese Verminderung der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes gleich ist. Diese Volumenverminderung wurde während

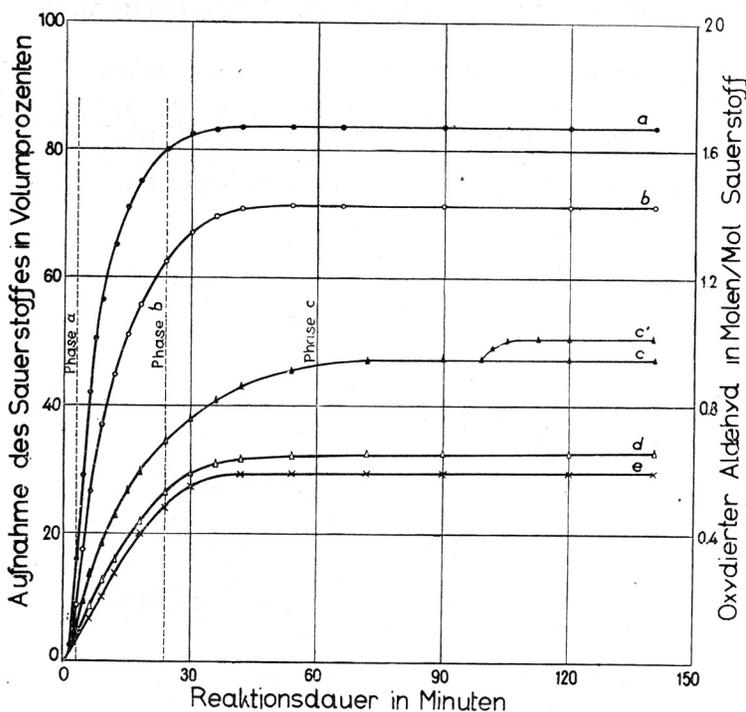


Abb. 2. Autoxydation von 2-Aethylhexanal mit rezirkulierender Luft in essigsaurer Lösung in Gegenwart vom Mn (III)-azetat bei verschiedenen Temperaturen. Kurve a: bei 25°C; Kurve b: bei 30°C; Kurve c: bei 40°C; Kurve d: bei 50°C und Kurve e: bei 60°C.

Sl. 2. Autoksidacija 2-etilheksanala sa recirkulirajućim zrakom u otopini ledene octene kiseline u prisutnosti Mn (III)-acetata kod raznih temperatura. Krivulja a: kod 25°C; krivulja b: kod 30°C; krivulja c: kod 40°C; krivulja d: kod 50°C i krivulja e: kod 60°C.

der Reaktion im graduirten Glasgasbehälter in gleichen Zeitabständen bei gleicher Temperatur und Druck wie am Anfang der Reaktion abgelesen. Die so erhaltene Werte mussten noch mit den Werten die beim Blindversuch ohne Aldehydzusatz erhalten wurden, korrigiert werden, da es wegen der kleinen Flüchtigkeit der Essigsäure zu einer geringen Volumenvergrößerung, besonders am Anfang der Autoxydation, des rezirkulierenden Gasstromes über das Reaktionsgemisch kommt.

Das 2-Aethylhexanal wurde für diese Versuche in diesem Laboratorium durch katalytisches Hydrieren des 2-Aethylhexenals, das wieder durch Aldolkondensation und nachträgliche Dehydratation des *n*-Butanals gewonnen wurde, erhalten. Durch

fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck bei 57°C und 14.5 mm Hg wurde das 2-Aethylhexanal immer frisch mit einem Reinheitsgrad von 99.5% erhalten.

Die verwendeten Katalysatoren wurden auch in diesem Laboratorium aus reinsten Chemikalien vorbereitet.

Die Aldehydbestimmung in Reaktionsflüssigkeiten wurden nach der Methode von Brochet und Cambier¹⁴ mit Hydroxylamin-Chlorhydrat gegen Bromphenolblau als Indikator durchgeführt.

Die Luftlöslichkeit im Eisessig bei verschiedenen Temperaturen wurde nach der Auskochmethode bestimmt¹⁵. Die Sauerstofflöslichkeit im Eisessig bei bestimmter Temperatur wurde aus der bei derselben Temperatur bestimmten Löslichkeit der Luft und dem Sauerstoffgehalt des im Reaktionsgemisch aufgenommenen Gasgemisches nach dem Henry-Daltonischen Gesetz berechnet.

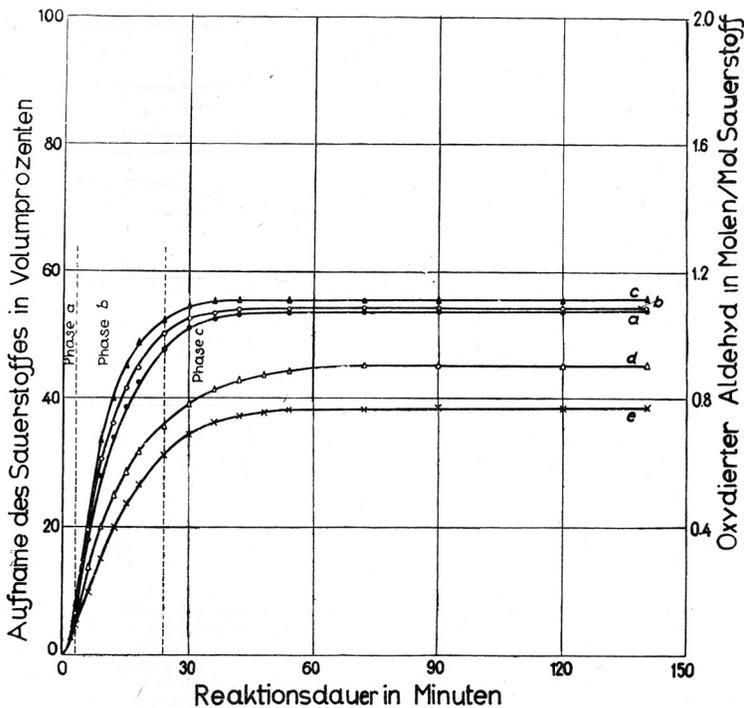


Abb. 3. Autoxydation von 2-Aethylhexanal mit rezirkulierender Luft in essigsaurer Lösung in Gegenwart des Gemisches von Co (III)- und Cu (II)-azetat im Verhältniss 1 : 2 bei verschiedenen Temperaturen. Kurve a: bei 30°C; Kurve b: bei 35°C; Kurve c: bei 40°C; Kurve d: bei 50°C und Kurve e: bei 60°C.

Sl. 3. Autoksidacija 2-etilheksanala sa recirkulirajućim zrakom u otopini ledene octene kiseline u prisutnosti smjese Co(III)- i Cu(II)-acetata u omjeru 1 : 2 kod raznih temperatura. Krivulja a: kod 30°C; krivulja b: kod 35°C; krivulja c: kod 40°C; krivulja d: kod 50°C i krivulja e: kod 60°C.

VERSUCHSERGEBNISSE

Der allgemeine Verlauf der Autoxydation

In Abb. 2 und 3 sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der Autoxydation von 2-Aethylhexanal mit rezirkulierender Luft in Gegenwart von Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Der allgemeine Autoxydationsverlauf scheint in allen Fällen gleich zu sein. Die Anfangs- oder Induktionsphase ist bei diesen Versuchen völlig verschwunden und die Reaktion beginnt mit Phase *a* die einen autokatalytischen Verlauf erweist.

In Gegenwart vom Manganazetat ändert sich am Anfang der Phase *c* die braune Farbe der Reaktionslösung in eine hell-gelbliche Abschattung die fast farblos erscheint. Die braune Farbe stammt wahrscheinlich vom Mn(III)-her. Es ist möglich dass in der Reaktionslösung neben den obengennanten Kationen auch Mn(IV)-Kationen bestehen, die zusammen mit den Dreiwertigen mit einem mittleren Oxydoreduktionspotential in der Autoxydation vom Aldehyd mitwirken.

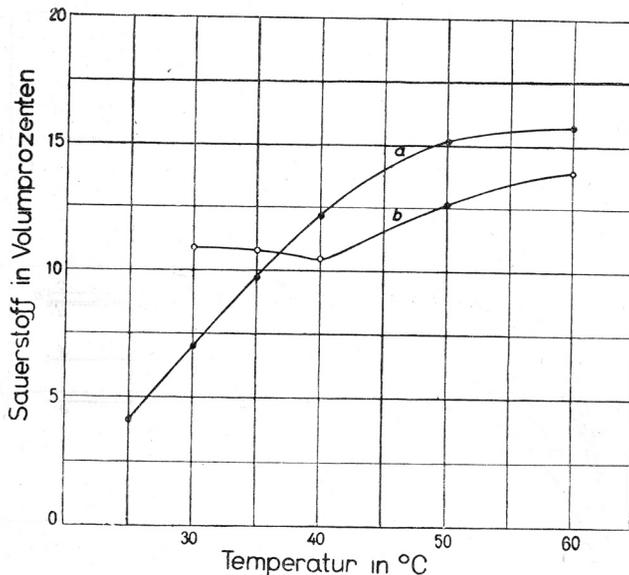


Abb. 4. Der Sauerstoffgehalt im rezirkulierenden Gasstromgemisch nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei der Autoxydation von 2-Aethylhexanal in essigsaurer Lösung in Gegenwart vom Katalysatoren bei verschiedenen Temperaturen. Kurve *a*: in Gegenwart vom Mn(III)-azetat und Kurve *b*: in Gegenwart des Gemisches von Co(III)- und Cu(II)-azetat im Verhältniss 1:2. Sl. 4. Količina kisika u recirkulirajućoj plinskoj smjesi nakon 60 minuta trajanja autoksidacije 2-etilheksanala u ledenoj octenoj kiselini u prisutnosti katalizatora kod raznih temperatura. Krivulja *a*: u prisutnosti Mn(III)-acetata i krivulja *b*: u prisutnosti smjese Co(III)- i Cu(II)-acetata u omjeru 1:2.

In Gegenwart des Gemisches von Kobalt- und Kupferazetat als Katalysator schlägt am Anfang dieser Phase die smaragdgrüne Farbe der Lösung in blaue Abschattung um. Die grüne Abschattung rührt wahrscheinlich vom nicht komplex gebundenen Kobaltkation Co(III)-her. Die Farbe ist so intensiv, dass sie die des Kupferkations Cu(II)-verdeckt.

Es ist deshalb nahestehend anzunehmen, dass in der Endphase *c* eine Reduktion der hoher oxydierten Kationen der Katalysatoren in zweiwertige Form stattfindet. Ferner ist noch zu bemerken, dass in Gegenwart vom Mangansalz die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur allmählich abnimmt. In Gegenwart des Gemisches vom Kobalt- und Kupferazetat nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zuerst schwach zu,

erreicht das Maximum bei 40°C, und nimmt dann allmählich, gleich wie in Gegenwart vom Manganazetat, ab.

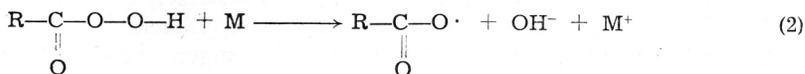
Die Kurven in Abb. 4 sind aus Abb. 2 und 3 ausgeführt, und stellen die Sauerstoffänderung mit steigender Temperatur im rezirkulierendem Gasstromgemisch, dass in Gleichgewicht mit der Reaktionsflüssigkeit stehet, nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten, dar. So z. B. verbleibt im Gasgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 60°C in Gegenwart vom Mangansalz (Kurve a) 74.9% und in Gegenwart des Gemisches von Kobalt- und Kupfersalzer (Kurve b) 66.8% nichtausreagierten Sauerstoffes auf die Konzentration in der Luft am Anfang der Antoxydation berechnet.

Die Rolle der metallischen Kationen beim Persäurezerfall

Das Reaktionsschema der Aldehydautoxydation in der gleichzeitig der Einfluss der wertigkeitswechselnder Schwermetallkationen (z. B. Mn(III)-, Co(III)-, Fe(III)-, Cu(II)- u. a.) in Betracht genommen wurde, war zuerst von F. Haber und R. Willstätter¹⁶ wie auch von H. Wieland und D. Richter¹⁷ aufgestellt worden. Vergleiche auch^{18, 9, 13}.

Die Persäure, die als erstes Produkt der Aldehydautoxydation entsteht, zerfällt in Gegenwart von metallischen Kationen schon vom Anfang der Autoxydation. Diese Katalysatoren beeinflussen auch eben so gut den Zerfall des Wasserstoffperoxyds^{19, 20}, wie auch den der organischen Hydroperoxyde^{21, 1}. Der Mechanismus des Persäurezerfalls verläuft anscheinend auf zwei verschiedene Wege, da es in separaten Versuchen festgestellt wurde, dass die Persäure ähnlich wie Wasserstoffperoxyd^{22, 23} oder organische Hydroperoxyde^{1, 24, 25} Elektrone metallischen Kationen zu übergeben oder von metallischen Kationen zu übernehmen vermag.

Der Persäurezerfall in Gegenwart von niedriger oxydierten Kationen kann mit einem Schema¹³, das ähnlich der von F. Haber und J. Weiss¹⁹ aufgestellten Kettenreaktion für den katalytischen Zerfall des Wasserstoffperoxyds ist, dargestellt werden, dessen Einführungsreaktion.



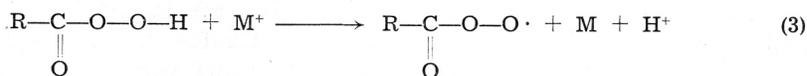
Radikal R₂

M ist z. B. Mn⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺, Cu⁺ u. A.

auch so geschrieben werden kann, dass als Reaktionsprodukt das Radikal ·OH und das Säureion (R-C-O:) entstehen.



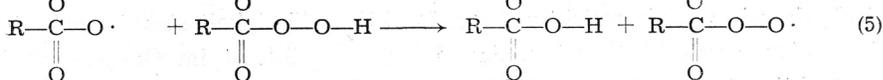
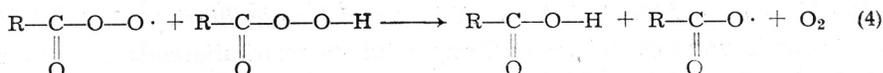
Aehnlich kann man den Persäurezerfall in Gegenwart von höher oxydierten Kationen schildern:



Radikal R₃

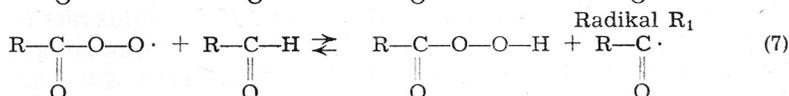
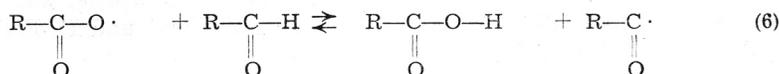
M⁺ ist z. B. Mn⁺⁺⁺ Co⁺⁺⁺ Fe⁺⁺⁺ Cu⁺⁺ u. A.

Wenn einst das Radikal R_2 entstanden ist, verläuft die Kette gleich wie beim Persäurezerfall in Gegenwart von niedriger oxydierten Kationen M:



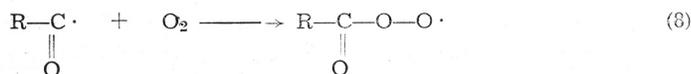
Aktive Radikale R_2 und R_3 entstehen demnach durch Reaktionen die mit Gleichungen 2 und 3 wiedergegeben sind. Das Gleichgewicht zwischen diesen Reaktionen wird folglich vom im System eingestellten Redoxpotential abhängig sein.

Betrachten wir nun die Endreaktionen des Persäurezerfalls am Anfang der Autoxydation von Aldehyden. Am Autoxydationsanfang, wann die Aldehydkonzentration noch höch ist, verlaufen die Endreaktionen hauptsächlich nach Gleichungen 6 und 7:



Das Zustandekommen dieser Reaktionen wird auch durch kleinere räumlich Störungen gegenüber denen bei Reaktionen 4 und 5 begünstigt. Auf diese Weise kommt es am Anfang der Reaktion zu einer Konzentrationserhöhung des Radikals R_1 , was durch einen autokatalytischen Aufstieg der Autoxydationskurve bemerkbar wird und der Persäurezerfall nach Gleichung 2 und 6 zu verlaufen scheint.

In Gegenwart organischer Säuren verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht (Gleichung 6) stark an die linke Seite was besonders am Anfang der Reaktion zu einer beträchtlichen Verminderung der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme führen mag. Dabei ist vorauszusetzen dass die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Radikal R_1 und Sauerstoff (Gleichung 8) grösser, was wahrscheinlich wegen kleineren räumlichen Störungen erscheint, von der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Radikal R_2 und Persäure (Gleichung 5) ist.

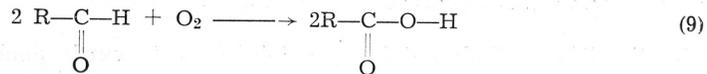


Anderfalls würde das nach Gleichung 5 gebildete Radikal R_3 weiter nach Gleichung 7 reagieren und das Radikal R_1 ergeben, wodurch eine Verzögerung der Autoxydation nicht zu verstehen wäre.

Aus diesem Grunde dürfte man wohl annehmen dass bei einer nicht-katalytischen Aldehydoxydation aber in Gegenwart von Säure^{2,3} die Reaktion am Anfang der Autoxydation langsamer zu verlaufen erscheint und zwar hauptsächlich wegen der Konzentrationsverminderung vom Radikal R_1 , und nur in geringem Masse wegen der Säurekatalyse, da die Bayer-Villigersche Reaktion am Anfang der Autoxydation noch sehr langsam verläuft.

Wenn im Reaktionsgemisch eine organische Säure anwesend ist, müsste der Zerfall der durch Autoxydation entstandenen Persäure rascher als nur in Anwesenheit der Metallkationen M^+ verlaufen. Es bleibt aber offen ob die Persäurekonzentration am Anfang der Autoxydation auch in diesem Fall einem mehr oder weniger konstanten Endwert zustrebt, woraus man schliessen könnte dass der Persäurezerfall währen der Hauptphase der Autoxydation auf eine kontrollierbare Weise verläuft.

Bei einem »kontrollierten« Persäurezerfall verläuft die Aldehydautoxydation anscheinend nach Gleichung:



und als Reaktionsprodukt entsteht direkt nur die Säure. Der Autoxydationsvorgang müsste in diesem Fall nach dem Ausdruck für die bimolekulare Reaktionsgeschwindigkeit, der für gleiche Konzentrationen der Reaktionskomponenten gültig ist, verlaufen:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k(a-x)^2 \quad (10)$$

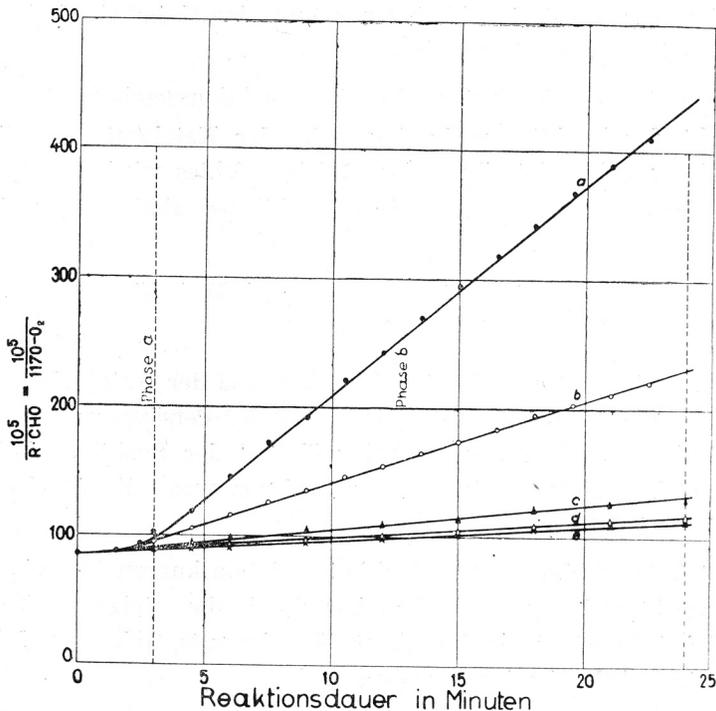


Abb. 5. Autoxydation von 2-Aethylhexanal mit rezirkulierender Luft in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Mn(III)-azetat bei verschiedenen Temperaturen. Kurve a: bei 25°C; Kurve b: bei 30°C; Kurve c: bei 40°C; Kurve d: bei 50°C und Kurve e: bei 60°C.

Sl. 5. Autoksidacija 2-etilheksanala sa recirkulirajućim zrakom u otopini ledene octene kiseline u prisutnosti Mn(III)-acetata kod raznih temperatura. Krivulja a: kod 25°C; krivulja b: kod 30°C; krivulja c: kod 40°C; krivulja d: kod 50°C i krivulja e: kod 60°C.

Wenn man die im Laufe der Reaktion bestimmten Aldehydkonzentrationen, in ml. aufgenommenen Sauerstoffes ausgedrückt, (Abb. 2, Kurve *a* bis *e*) in den integrierten Ausdruck der obigen Differentialgleichung einführt

$$\frac{1}{a-x} = kt + c \quad (11)$$

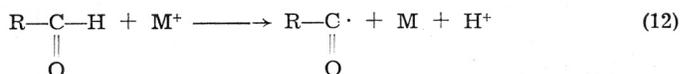
und die so berechneten Werte in verschiedenen Minuten in Abb. 5 einträgt, erhält man Kurven *a* bis *e*, die in Phase *b* der Autoxydation Geraden mit sehr konstanten Richtungsgradienten darstellen.

Dieselbe lineare Abhängigkeit in der Phase *b* wurde auch in Gegenwart des Gemisches von Kobalt- und Kuferazetat gefunden. Die aus diesen Geraden bei verschiedenen Temperaturen berechnete Geschwindigkeitskonstanten *k* sind in Tabellen 3 und 4 eingetragen.

Die Rolle der metallischen Kationen bei der Autoxydation

Die Aktivität des Katalysators löscht mit der Aufnahme der Elektronen nicht aus, da die zur Reaktion nötige Radikale R_1 auch indirekt durch die Wirkung niedriger oxydierten Kationen, wenn einmal im Gemisch die Persäure anwesend ist, erzeugt werden können.

Die Konzentration des Kations M^+ im Reaktionsgemisch ist mit dem Gleichgewicht der Reaktionen durch welche der Katalysator oxydiert und reduziert wird gegeben. Die Lage des Gleichgewichtes wird, *ceteris paribus*, von den Redoxpotentialen der einzelnen Reaktionen abhängen (Gleichungen 12,2 und 3).



Die Verschiebung des Gleichgewichtes während der Autoxydation scheint in erster Linie von der Konzentrationsänderung der Persäure und weniger von der des Aldehyds im Reaktionsgemisch während der Reaktion abhängig zu sein. Dies gilt besonders am Anfang der Reaktion wann die Aldehydkonzentration noch hoch ist.

Der autokatalytische Verlauf der Autoxydationskurven in Abb. 2 und 3 (Phase *a*) macht sich deutlich erkennbar durch die steigende Werte der Geschwindigkeitskonstante *k*, berechnet für Kurve *a* Abb 2, und Kurve *d* Abb. 3, die in Tabelle 1 wiedergegeben sind.

In Spalten 2 und 4 wurden die Werte für *k* nach der monomolekularen Gleichung, in Spalte 3 und 5 nach bimolekularer Gleichung die für gleiche Konzentrationen der Reaktionskomponenten gültig ist (Gleichung 10 und 11) berechnet.

TABELLE I.

Min.	$k_{b \text{ mono}} \cdot 10^{+2}$	$k_{b \text{ bi}} \cdot 10^{+5}$	$k_{b \text{ mono}} \cdot 10^{+2}$	$k_{b \text{ bi}} \cdot 10^{+5}$
0.5	0.40	1.20	0.40	1.20
1	0.99	1.69	0.70	1.30
2	4.75	5.00	1.48	1.80
3	6.09	10.10	1.62	2.20
4	6.94	15.40	1.95	2.50
5	8.35	16.40	2.23	2.72

Katalysator: Mn(III)-azetat
Temperatur: 25°C

Katalysator: Gemisch von Co(III)-
und Cu(II)-azetat im Verhältnis: 1 : 2.
Temperatur: 50°C

Wenn sich einmal das Gleichgewicht M^+/M eingestellt hat, wird die Konzentration des Radikals R_1 annähernd konstant. Die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des verwendeten Katalysators, wenn diese in bestimmtem Masse überschritten wird, scheint in enger Beziehung mit der Oxydoreduktionskraft des Katalysators im Gemisch zu stehen^{26, 1}.

Wenn wir jetzt alles bisher Ausgelegte über die katalytische und nicht katalytische Autoxydation der Aldehyde zusammenfassen, können wir den Reaktionsverlauf der in Abb. 2 und 3 dargestellt ist, auf folgende Weise erläutern. Der kurze autokatalytische Verlauf der Autoxydationskurve am Anfang der Reaktion — Phase a — wäre durch eine allmähliche Zunahme der Persäurekonzentration zu erklären. Die im Reaktionsgemisch anwesende Essigsäure scheint in dieser Phase eine hemmende Wirkung auszuüben. Der Verlauf der Bayer-Villigerschen Reaktion bleibt dagegen noch sehr langsam. Die Reaktionsverzögerung am Anfang der Reaktion wäre auf eine Konzentrationsverminderung des Radikals R_1 , die durch die Verschiebung des Gleichgewichtes, nach Gleichung 6, an die linke Seite verursacht ist, zurückzuführen.

Da die anwesende Essigsäure den Persäurezerfall schon vom Anfang der Autoxydation katalytisch beeinflusst, kann das Gleichgewicht M^+/M an die Seite des höher oxydierten Kations nicht beträchtlich versetzt werden. Es wird deswegen rasch erreicht und die Autoxylation verläuft mit bestimmter und stetiger Geschwindigkeit — Reaktionsphase b—. In zweitem Teil der Phase b beginnt die Sauerstoffaufnahme allmählich abzunehmen, was durch einen langsamen Abfall der Persäurekonzentration zu erklären wäre, der durch die Konzentrationsverminderung des im Reaktionsgemisch aufgelösten Sauerstoffes hervorgerufen zu sein scheint.

Auf dieselbe Weise kann die starke Verzögerung der Sauerstoffaufnahme am Ende dieser Phase erklärt werden. In der nächsten Phase c wird nun die Autoxydation nichtkatalytisch mit sehr kleiner Geschwindigkeit fortgesetzt. Die im Reaktionsgemisch anwesende Essigsäure vermindert derart in dieser Phase das Anhäufen der Persäure, dass der homolytische Persäurezerfall, wodurch Radikale R_1 und R_2 entstehen, sehr langsam wird.

Das diese Inaktivierung des Katalysators nur auf das Massenwirkungsgesetz von Guldberg-Waage zurückzuführen ist, wurde dadurch bewiesen, dass die Autoxydation im Reaktionsgemisch in dem schon einmal die Reaktion fast zum Stillstand, mit gleichzeitiger Entfärbung, gebracht war, von Neuem mit einer Geschwindigkeit wie am Anfang fortgesetzt wurde, wenn das erschöpfte rezirkulierende Gasgemisch mit frischer Luft ersetzt oder wenn es mit Sauerstoff

Die Konzentration des aufgelösten Sauerstoffes im Reaktionsgemisch am Ende des katalytischen Teiles der Autoxydation (etwa nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten) bei verschiedenen Temperaturen wurden mittels Henry-Dalton'schen Gesetzes berechnet.

In Gegenwart von Manganazetat nehmen die Werte für v_b und k_b mit steigender Temperatur parallel aber bedeutend rascher als die Konzentration des aufgelösten Sauerstoffes ab. Aus den Richtungsgradienten geht hervor, dass sich die Sauerstoffaufnahme v_b mit steigender Temperatur durchschnittlich 30 mal rascher als die Sauerstoffkonzentration vermindert. Das Reaktionsgemisch enthielt nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei 25°C 21.7% und bei 60°C 75.4% Sauerstoff auf diese Menge berechnet die im Reaktionsgemisch am Anfang der Autoxydation anwesend war.

In Gegenwart von Kobalt-Kupferkatalysator besteht nicht diese Analogie zwischen v_b und k_b einerseits und der Anfangskonzentration des aufgelösten Sauerstoffes andererseits, mindestens nicht in ganzem Temperaturbereich in dem die Versuche durchgeführt wurden.

TABELLE III.

°C	Anfangskonzentration des aufgelösten O ₂ in ml. O ₂ /10000 ml. AcOH	v_b ml. O ₂ /Min.	$k_b \cdot 10^{+5}$	Sauerstoffkonzentration nach 60 Min. Reaktionsdauer in ml. O ₂ /1000 ml.
30	39.14	45.7	4.09	20.30
35	38.66	47.8	4.65	19.75
40	38.15	52.0	5.27	19.18
50	37.31	29.7	2.72	22.55
60	36.74	21.3	1.82	24.50

Katalysator: Gemisch von Co(III)- und Cu(II)-azetat im Verhältniss 1 : 2

Es wurde berechnet dass die Sauerstoffaufnahme v_b mit steigender Temperatur durchschnittlich 22 mal rascher als die Konzentration des aufgelösten Sauerstoffes abnimmt. Das Reaktionsgemisch enthielt nach einer Reaktionsdauer von 60 Minuten bei 30°C 51.9% und bei 60°C 66.6% Sauerstoff auf diejenige Konzentration berechnet die im Reaktionsgemisch am Anfang der Autoxydation anwesend war.

In beiden Fällen waren die Sauerstoffkonzentrationen bedeutend grösser bei höheren Temperaturen als bei niedrigeren, obwohl sich die Sauerstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch in denselben Temperaturbereich nicht bedeutend geändert hat. Es scheint deshalb einleuchtend dass der Einfluss der Sauerstofflöslichkeit an die Autoxydationsgeschwindigkeit keineswegs einfach und direkt zu sein mag, sondern vielmehr als Funktion in der auch manche andere Faktoren beteiligt sind zu betrachtet werden könnte.

Es erwies sich dabei als unentbährlich eine Konzentrationsabnahme des Radikals R₁ im Reaktionsgemisch in Betracht zu nehmen, die anscheinend nur mittels Persäure zu erklären wäre, dessen Konzentrationsverminderung wieder durch die Konzentrationsabnahme des aufgelösten Sauerstoffes im Reaktionsgemisch verursacht zu sein scheint.

Es ist nicht ausgeschlossen dass das Gleichgewicht der Oxydoreduktion des Katalysators mit steigender Temperatur, ceteris paribus, eine Tendenz der Verschiebung an die linke Seite besitze (inwieviel die Werte für ΔS positiv und ΔH negativ sind) was zu einer Konzentrationsverminderung des Katalysators M^+ im Reaktionsgemisch als Folge hätte.

Da bei abfallender Temperatur die Sauerstofflöslichkeit im Reaktionsgemisch immer langsamer zunimmt, müsste im bestimmten Augenblick der Einfluss des Temperaturkoeffizienten in der Reaktion vorherrschen, was sich durch eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar machen würde.

Dieses Maximum wurde tatsächlich in Gegenwart von Kobalt-Kupferkatalysator gefunden. Unter $40^\circ C$ richtete sich die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Temperaturkoeffizienten der Autoxydation und über $40^\circ C$ wurde sie durch die verminderte Sauerstofflöslichkeit gelenkt und zwar auf indirektem Wege über Persäure und Katalysator. In Gegenwart von Mangankatalysator wurde dieses Maximum nicht aufgefunden, aber es befindet sich vermutlich bei etwas niedrigeren Temperaturen.

Die Autoxydationsversuche von 2-Aethylhexanal unter Druck von 1—2 Atü., ceteris paribus, worin die Sauerstofflöslichkeit dementsprechend erhöht wurde, bewiesen diesen Grundgedanken. Die Konzentrationsänderungen mit steigender Temperatur des im Reaktionsgemisch aufgelösten Sauerstoffes erscheinen in diesem Fall sehr gering im Vergleich mit der Menge des aufgelösten Sauerstoffes die der Autoxydation zur Verfügung steht.

LITERATUR

1. A. Robertson und W. A. Waters, *Trans. Faraday Soc.* **42** (1946) 201.
2. G. Wittig und G. Pieper, *Ann.* **546** (1941) 142.
3. W. A. Waters und Ch. W. Jones, *J. Chem. Soc.* **1951**, 812.
4. J. Almqvist und G. E. K. Branch, *J. Am. Soc.* **54** (1932) 2293; **55** (1933) 4052.
5. V. Bayer und A. Villiger, *Ber.* **33** (1900) 1569.
6. H. L. J. Bäckström, *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 1460.
7. G. Wittig und W. Lange, *Ann.* **536** (1938) 266.
8. G. Wittig und K. Henkel, *Ann.* **542** (1939) 130.
9. G. Wittig, *Angew. Chem.* **A 60** (1948) 169.
10. E. H. Farmer und A. Sunralingam, *J. Chem. Soc.* **1942**, 121.
11. J. Henderson und H. A. Young, *J. Phys. Chem.* **46** (1942) 670.
12. E. H. Farmer, G. F. Bloomfield, A. Sunralingam und D. A. Sutton, *Trans. Faraday Soc.* **38** (1942) 8.
13. T. Vrbaški und I. Brihta, *Arhiv kem.* **26** (1954) 267.
14. J. F. Walker, *Formaldehyde*, 2nd Ed., New York 1953, S. 389.
15. F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, 11. Aufl., II, Wien 1941. S. 638.
16. F. Haber und R. Willstätter, *Ber.* **64** (1931) 2844.
17. H. Wieland und D. Richter, *Ann.* **486** (1931) 226.
18. E. J. Bowen und E. L. Tietz, *J. Chem. Soc.* **1930**, 234.
19. F. Haber und J. Weiss, *Angew. Chem.* **46** (1933) 51.
20. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1947) 1935.
21. A. H. Cook, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1774.
22. F. Haber und J. Weiss, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A 147** (1934) 332.
23. J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1935) 1547.
24. W. A. Waters, *Ann. Repts. on Progr. Chem. (Chem. Soc. London)* **49** (1952) 130.
25. W. A. Waters, *Ann. Repts. on Progr. Chem. (Chem. Soc. London)* **50** (1953) 147.
26. P. George, E. K. Rideal und A. Robertson, *Nature* **149** (1942) 601.

IZVOD

Katalitička autoksidacija 2-etilheksanala

T. Vrbaški

Katalitički proces autoksidacije 2-etilheksanala u 2-etilheksan kiselinu s recirkulirajućim zrakom u razrijeđenoj octeno kiseloj otopini usporava se naglo nakon određenog trajanja reakcije. Ovo usporavanje nastupa znatno prije iscrpljivanja reaktanata iz medija, a nakon toga se reakcija nastavlja vrlo sporo nekatalitičkim putem. Kao katalizatori upotrebljeni su manganov acetat i smjesa kobaltova i bakrenog acetata u omjeru 1:2.

Dokazano je, da do ovog usporavanja brzine reakcije dolazi zbog inaktiviranja katalizatora M^+ izazvanog pomicanjem ravnoteže oksidoredukcije katalizatora M^+/M , prema zakonu o djelovanju masa.

Pokazano je, da perkiselina, poput vodikovog peroksida i organskih peroksida, može primati elektrone od metalnih kationa i davati elektrone metalnim kationima.

U glavnom periodu autoksidacija se odvija prema izrazu za bimolekularnu brzinu reakcije, u kojoj su koncentracije reaktanata jednake, što svjedoči, da se koncentracije parkiseline i katalizatora M^+ , a time i koncentracije radikala R_1 u tom dijelu procesa ne mijenjaju u znatnoj mjeri.

Ispitan je utjecaj topivosti kisika u mediju na brzinu autoksidacije kod različitih temperatura. Dano je odgovarajuće tumačenje opadanja brzine autoksidacije s rastućom temperaturom.