

(1 Mol.) Sulfonsäure werden unter guter Kühlung — Eis-Kochsalz-Mischung — mit 20-proz. kalter Natronlauge (3.5 g (3.5 Mol.) Natriumhydroxyd in 14 ccm Wasser) in einer Schale verrieben. Man läßt ca. 20 Min. in der Kälte stehen und erhitzt dann wenige Minuten auf ungefähr 50°. Die anfangs gelbe Reaktionsmasse färbt sich braun, bildet eine Lösung und erstarrt gleich darauf zu einem dicken Krystallbrei. Nach beendetem Umsatz, den man am besten daran erkennt, daß nunmehr eine Probe des schnell auf Ton getrockneten Produktes in Methanol bis auf eine geringe Trübung löslich ist, läßt man abkühlen, zuletzt kurze Zeit auf Eis. Das abgeschiedene Natriumsalz wird nach dem Trocknen auf Ton aus Methanol umkrystallisiert. Ausbeute an $C_5H_5O_2Na + 2 H_2O$ 3.1 g, d. s. 79% d. Th., bezogen auf Pyridinium-sulfonsäure.

Die bei der Hydrolyse entstandene Sulfamidsäure wird aus der von dem Natriumsalz des *enol*-Glutaconaldehydes befreiten Reaktionsflüssigkeit isoliert. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, kocht mit Alkohol aus, löst in Wasser, klärt mit Tierkohle und versetzt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure. Die über Nacht ausgeschiedenen Krystalle werden auf Ton getrocknet und abermals in wäßriger Lösung mit konz. Schwefelsäure gefällt. Zur vollkommenen Reinigung wird aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Sulfamidsäure ist von rein weißer Farbe; ihr Schmelzpunkt liegt nach vorherigem Sintern gegen 206°. Ihre wäßrige Lösung gibt mit einer salzsauren Lösung von Bariumchlorid in der Kälte keine Fällung, sondern erst nach kurzem Aufkochen; auf Zusatz von Natriumnitrit bildet sich sofort eine große Menge von ausfallendem Bariumsulfat.

0.0674 g Subst.: 6.85 ccm n_{10} -NaOH. — Ber. $NH_2 \cdot SO_3H$ 6.94 ccm n_{10} -NaOH.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die für die Durchführung der Arbeit Mittel zur Verfügung stellte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

194. Heinrich Wieland und F. Gottwalt Fischer: Die Oxydationswirkung der Jodsäure und ihre Hemmung. (Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, X.¹⁾)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. April 1926.)

Jodsäure vermag bei genügender Konzentration und erhöhter Temperatur eine Reihe organischer Substanzen, besonders leicht Oxalsäure und Ameisensäure, in wäßriger Lösung zu oxydieren. E. Millon, der diese Reaktion im Jahr 1844 entdeckt hat²⁾, machte gleichzeitig die interessante Beobachtung, daß das Oxydationsvermögen der Jodsäure durch kleine Mengen Blausäure stark gehemmt wird.

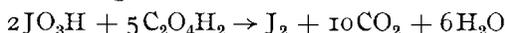
Gegenüber der Lehre von O. Warburg, daß die antikatalytische Wirkung der Blausäure in allen Fällen am Eisen eingreife, daß also stets eine durch

¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. **45**, 484, 679, 685, 2606 [1912], **46**, 3327 [1913], **47**, 2085 [1914], **54**, 2353 [1921]; Erg. d. Phys. **20**, 477 [1922]; A. **431**, 301 [1923], **434**, 185 [1923], **436**, 229, **439**, 196 [1924], **445**, 181 [1925]; siehe auch Oppenheimer, Handb. d. Biochemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 252 [1925].

²⁾ C. r. **19**, 270 [1844]; siehe auch E. v. Meyer, J. pr. [2] **36**, 292 [1887].

Eisen bedingte Katalyse durch sie gehemmt werde, ist vor einiger Zeit diese Reaktion, die — anders als enzymatische Prozesse — im homogenen Medium verläuft, als eine klare Ausnahme von der von dem genannten Autor gegebenen Regel hingestellt worden³⁾. O. Warburg hat daraufhin in einer kurzen Bemerkung⁴⁾, deren experimentelle Unterlagen nicht veröffentlicht sind, behauptet, daß auch die Oxydation der Jodsäure sich seinen Vorstellungen füge, da sie durch Eisensalze beschleunigt werde.

Um die Verhältnisse der sehr bemerkenswerten Reaktion genauer kennen zu lernen, haben wir uns eingehend mit ihr beschäftigt, und zwar fast ausschließlich mit dem System Jodsäure—Oxalsäure. Der untersuchte Vorgang wird durch die Gleichung:



zum Ausdruck gebracht. Der Reaktionsverlauf ist sicher nicht von niederer Ordnung, so daß auf das Studium seiner Kinetik verzichtet wurde. Es genügte ja auch für das Ziel der Untersuchung, den Umsatz in der reinen, der katalysierten und der gehemnten Reaktionslösung unter gleichen Bedingungen der Temperatur in gleichen Zeiten quantitativ zu verfolgen. Von den beiden Möglichkeiten der analytischen Bestimmung — CO_2 oder J_2 — zogen wir die zweite vor. Das entstandene Jod wurde jeweils mit $n/_{10}$ -Arsenik-Lösung nach Zugabe von Bicarbonat titriert. Die Reaktions-Temperaturen wurden zwischen 75° und 98° , meist bei 80° , gewählt, weil unter diesen Bedingungen schon mit einer $n/_{2}$ -Jodsäure-Lösung (1.76%) innerhalb 10 Min. ein bequem bestimmbarer Umsatz erreicht werden kann. Die äquivalente Menge Oxalsäure wurde als $n/_{1}$ -Lösung verwendet. Bei allen Versuchen kamen 10 ccm JO_3H -mit 5 ccm Oxalsäure-Lösung in Wechselwirkung:

Die Umsetzung wurde in gründlich ausgedämpften Jenaer Kolben ausgeführt, denen ein eingeschliffener Rückflußkühler aufgesetzt war. Die beiden Lösungen wurden getrennt auf die Reaktions-Temperatur erwärmt, im Kolben zusammengeworfen und dann im Thermostaten gehalten, meist 4 Ansätze nebeneinander. Unter ihnen befand sich stets eine Kontrolle. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde Eiswasser eingegossen und gleichzeitig von außen gekühlt, dann Bicarbonat eingetragen und das entstandene Jod titriert.

Die nachstehenden Daten zeigen, daß auf diesem Wege gute Übereinstimmung zu erzielen ist. Die Präparate der beiden Säuren waren solche von Merck pro anal. In jeweils 4 Versuchen wurde bei verschiedenen Temperaturen der Umsatz nach 10 Min. bestimmt. Die Zahlen geben die Menge des nach dieser Zeit gebildeten Jods in ccm $n/_{10}$ -Lösung an.

Tabelle 1.

$t = 75^{\circ}$	$t = 90^{\circ}$	$t = 98^{\circ}$
0.78	5.31	6.88
0.78	5.33	7.01
0.80	5.27	7.00
0.77	5.28	7.10

Um eine etwaige Beschleunigung der Reaktion durch Eisensalze kennen zu lernen, wurden wechselnde Mengen einer $n/_{10}$ -Eisenaalaun-Lösung der angegebenen Mischung unter den gleichen Bedingungen zugefügt. Wie

³⁾ H. Wieland in Oppenheimer, Handb. d. Biochemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 258 [1925].

⁴⁾ Naturwiss. 1925, 442.

aus der Tabelle hervorgeht, bleibt die Reaktions-Geschwindigkeit vollkommen unverändert.

Tabelle 2.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.									
ohne Zusatz									
0.01	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	ccm $m/_{10}$ -Eisenalaun-		
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.11	2.09	2.08	2.10	2.12	2.08	2.10	2.16	[Lsg.

Nur Eisen(III)-chlorid (und -bromid) übt eine stark beschleunigende Wirkung:

Tabelle 3.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.				
ohne Zusatz				
0.1	0.2	0.5	ccm $m/_{10}$ -FeCl ₃ -Lsg.	
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.10	4.86	5.20	6.70,

Eisenjodat und Eisenjodid sind dagegen völlig wirkungslos, ebenso Ferro-ammonium-sulfat:

Tabelle 4.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.				
ohne Zusatz				
0.01	0.1	1.0	ccm $m/_{10}$ -Fe(JO ₃) ₃ -Lsg.	
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.10	2.16	2.08	2.14
ohne Zusatz				
0.01	0.1	1.0	ccm $m/_{10}$ -FeJ ₃ -Lsg.	
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.04	2.10	2.07	2.11
ohne Zusatz				
0.1308 g Ferro-ammonium-sulfat				
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.30	2.06		1.80
0.1 ccm $m/_{10}$ -FeCl ₃ -Lsg.			0.1 ccm $m/_{10}$ -FeBr ₃ -Lsg.	
	4.90			5.03

Es war aus den gemachten Beobachtungen leicht zu erkennen, daß das Eisen-Ion an der Katalyse nicht beteiligt sein konnte, daß die Beschleunigung vielmehr auf das Halogen-Ion (Cl' und Br') zurückzuführen war. In der Tat ist Salzsäure in kleinen Mengen stark katalytisch wirksam, in größeren dagegen wirkt sie hemmend.

Tabelle 5.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.									
ohne Zusatz									
0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	ccm $n/_{10}$ HCl	4.0	ccm $n/_{1}$ -HCl		
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	2.11	2.84	3.56	4.47	5.13	6.32		1.03	

Daß das Eisen bei der katalytischen Wirkung seiner Halogenide gar keine Rolle spielt, daß es lediglich die Cl-Ionen des Eisenchlorids sind, zeigt die Gegenüberstellung der beschleunigenden Wirkung von FeCl₃ mit der äquivalenten Menge HCl. Der Umsatz ist in 2 Versuchsreihen praktisch gleich.

Tabelle 6.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.				
0.2 ccm $m/_{10}$ -FeCl ₃	0.6 ccm $n/_{10}$ -HCl	0.5 ccm $m/_{10}$ -FeCl ₃	1.5 ccm $n/_{10}$ -HCl	
ccm $n/_{10}$ -Jod-Lsg.	I 5.22	5.08	6.70	6.57
	II 5.19	5.20	6.80	6.78

Eine Katalyse durch Wasserstoff-Ionen liegt bestimmt nicht vor. Die der hinzugefügten Salzsäure äquivalente Menge Schwefelsäure wirkt in keiner Weise fördernd, in höherer Konzentration sogar, ebenso wie dort, stark hemmend.

Es steht somit fest, daß die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure durch Zugabe von Eisensalzen nicht im mindesten beschleunigt wird, daß aber Halogen-Ionen stark beschleunigend wirken.

Obwohl wir also durch Eisen keine katalytische Wirkung erreichen, wird die Reaktion doch durch Blausäure stark gehemmt, was ja schon Millon beobachtet hatte. Die quantitative Prüfung ergab, daß ein Gehalt von $\frac{1}{1500}$ Mol. die Reaktions-Geschwindigkeit auf 43%, ein solcher von $\frac{1}{1000}$ Mol. sie auf 12% herabsetzt, $\frac{1}{500}$ Mol. HCN aber praktisch vollständigen Stillstand herbeiführt. Da bei unsrer Versuchs-Anordnung stets ein Teil der Blausäure aus der Lösung verdampft, ist ihre Hemmungs-Konzentration sicher erheblich geringer.

Tabelle 7.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.						
	ohne Zusatz	0.1	0.2	0.3	0.4	ccm n_{10} -HCN-Lsg.
ccm n_{10} -Jod-Lsg.	2.11	0.90	0.25	0.01	0.00	

Durch Zugabe von Eisen-Ionen wird die Hemmung in keiner Weise beeinflusst; dagegen kann sie durch Salzsäure wenigstens teilweise aufgehoben werden.

Tabelle 8.

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.					
	0.1 ccm n_{10} -HCN	+ 1.0 ccm n_{10} -Eisenaun-Lsg.			
ccm n_{10} -Jod-Lsg.	0.95	0.87			
	0.5 ccm n_{10} -HCN	+ 1.0 ccm Eisenaun-Lsg.			
	0.00	0.00			
	0.4 ccm n_{10} -HCN	+ 0.5	+ 1.0	+ 1.5	ccm n_{10} -HCl
ccm n_{10} -Jod-Lsg.	0.00	0.10	0.50	0.00	

Die Blausäure ist in der gehemmten Reaktionslösung nicht in festgebundenem Zustand enthalten. Es gelingt, durch einfache physikalische Mittel, sie zu entfernen und den normalen Verlauf der Umsetzung wieder herzustellen. So gelangte die durch 0.4 ccm n_{10} -HCN total unterbundene Reaktion nach 1-stdg. Evakuieren der Lösung bei Raum-Temperatur wieder fast zur alten Geschwindigkeit (Versuch A). Dasselbe wurde erreicht, nachdem die mit der gleichen Menge Blausäure vermischte Jodsäure-Lösung 1 Stde. auf 90° erhitzt worden war (Versuch B).

Temperatur 80°, Versuchsdauer 10 Min.

	ohne Zusatz	A	B
ccm n_{10} -Jod-Lsg.	2.11	1.89	1.91.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Wir haben gefunden, daß die Reaktion zwischen Jodsäure und Oxalsäure unter den beschriebenen Bedingungen mit den reinen Handelspräparaten, die wir benutzt haben, in gut meßbarem Umfang vor sich geht, daß sie durch Halogen-Ionen (Cl' und Br') erheblich beschleunigt wird, gar nicht aber durch Eisen, daß Blausäure in geringer Menge — auf 25 Mol. Jodsäure kommt 1 Mol. Blausäure — sie zum Stillstand bringt, daß diese Hemmung aber durch einfache Entfernung des Hemmungsmittels wieder aufgehoben wird. Nach der Auffassung von Ostwald und Bredig, die wohl allgemein geteilt wird, betrachtet man die durch irgendeinen Stoff verursachte Verzögerung einer Reaktion als „negative Katalyse“, d. h. man nimmt an, daß

durch den Zusatz ein positiver Katalysator außer Funktion gesetzt werde. So war auch in unserem Fall vor allem daran zu denken, daß die mit unseren Präparaten und unter den angewandten Bedingungen durchgeführte Reaktion nicht die akatalytische „Normalreaktion“ darstellt, daß sie vielmehr von einem uns bisher entgangenen Faktor ihre Triebkraft erhalte. Wir haben in dieser Richtung dem Eisen, dessen Beteiligung uns ja besonders interessierte, oder einem andern Schwermetall, erneute Aufmerksamkeit geschenkt. Es war denkbar, daß wir mit unsern Eisen-Zusätzen⁵⁾ den Bereich der optimalen katalytischen Wirkung überschritten hätten, daß dieses Metall in noch geringeren Konzentrationen, als wir sie verwandt hatten, wirksam sei, und daß wir an dem Punkt der Kurve Fe-Konzentration — Beschleunigung eingesetzt hätten, wo sie flach verläuft. Dann sollte der in den voranstehenden Tabellen festgestellte Normalwert (2.11 ccm n_{10} -Jod-Lösung) das Maximum der Beschleunigung durch Eisen — oder ein anderes Metall — darstellen.

In unseren Präparaten hat sich Eisen analytisch nicht feststellen lassen.

Die Oxalsäure ließ sich ohne Rückstand verflüchtigen. Beim Glühen von 3.296 g Jodsäure (Merck p. a.) im Tiegel hinterblieben 0.2 mg, die mit Ammoniumrhodanid nicht die geringste Reaktion auf Eisen gaben (Spuren von Eisensalz, der Jodsäure beigemischt, blieben nach dem Verglühen das Eisen quantitativ als Oxyd zurück).

Um das Wesen der Reaktion zu klären, sind wir noch einen Schritt weiter gegangen. Wenn die Blausäure-Hemmung in der Inaktivierung eines vorhandenen unbekanntem Katalysators ihre Ursache hatte, so mußte eine sorgfältige Reinigung der benutzten Präparate und die Fernhaltung aller Beimengungen aus den Gefäßen, kurzum ein möglichst „aseptisches“ Arbeiten, den Normalwert des Umsatzes herabmindern.

Die Oxalsäure wurde durch Sublimation zwischen zwei Porzellanschalen gereinigt. Das Wasser wurde aus alkalischer Permanganat-Lösung, dann aus Bisulfat-Lösung, schließlich noch aus einem Quarzkolben destilliert und in einem Quarzkühler kondensiert. Die Jodsäure (5 g) war aus ihrer wäßrigen Lösung durch Zusatz von konz. Salpetersäure (30 ccm) in einer vorbehandelten Porzellanschale umkristallisiert worden. Die Salpetersäure war über Silbernitrat destilliert. Der vergleichende Oxydationsversuch mit diesem Präparat wurde in einem Quarzkolben ausgeführt. Es sind jeweils gleichzeitig 2 Kontroll-Bestimmungen wie früher und 2 Ansätze mit den weiter gereinigten Reagenzien angestellt worden.

Tabelle 9.

Temperatur 82°.

	Jodsäure Merk p. a. (Glasegefäß)	Gereinigte Reagenzien (Quarz)	
ccm n_{10} -Jod-Lsg. nach 10 Min.	2.40	2.51	2.41
nach 20 Min.	4.36	4.40	4.40

Die Reaktions-Geschwindigkeit ist in beiden Fällen genau gleich; es ist also durch die weitere Reinigung der beteiligten Stoffe und die Vermeidung von Glasgerät kein beschleunigender Faktor ausgeschaltet worden. Wir haben zuletzt noch Jodsäure aus zweimal mit Wasserdampf in der Quarzapparatur übergetriebenem, an sich schon reinstem Handelsjod mit frisch über Silbernitrat destillierter Salpetersäure (auch in Quarz) in einem Quarzkolben bereitet und dieses Präparat unter den beschriebenen Kautelen im Quarzkolben mit Oxalsäure zur Reaktion gebracht. Auch jetzt fand keine meßbare Verschiebung des Umsatzes statt.

⁵⁾ Die geringste Eisen-Zugabe (Tabelle 2) bringt 0.056 mg Fe in die Reaktionslösung.

Temp. 82°. Ansatz mit selbst dargestellter Jodsäure.

Nach 10 Min.	2.48	2.48
Nach 20 Min.	4.38	4.37.

Man sieht, daß alle Bemühungen, einen für die Reaktion zwischen Jodsäure und Oxalsäure wirksamen Katalysator aufzufinden, durch dessen Inaktivierung die Hemmung durch Blausäure erklärt werden könnte, fruchtlos geblieben sind. Die schöne Arbeit von Titoff⁶⁾ über die Autoxydation von Sulfit, bei der weit unterhalb der Nachweisgrenze liegende Kupferspuren schon stark katalytisch wirken, mahnt indessen zu größter Vorsicht. Dies gilt auch von der wertvollen Untersuchung von Sakuma⁷⁾ aus dem Warburgschen Laboratorium, die die Autoxydation des Cysteins zum Gegenstand hat. In ihr wird gezeigt, daß Eisenmengen von 0.0001 mg die Autoxydation des Cysteins bereits um das 3-fache beschleunigen, daß bei Erhöhung der Eisengaben auf eine auch noch ungemein geringe Konzentration die katalytische Wirkung sehr stark abfällt. Man findet hier die schwer verständliche, vielleicht mit den Dispersitätsverhältnissen zusammenhängende Wirkung „homöopathischer“ Konzentrationen.

Wir müssen hierzu noch erwähnen, daß unser selbstbereitetes Präparat von Jodsäure, bei dem alle Bestandteile in Quarz über die Gasphase gereinigt waren, von 3 g Substanz keinen wägbaren, aber auch keinen sichtbaren Rückstand nach dem Verglühen hinterließ.

Ein weiteres Beispiel einer Reaktionshemmung, bei der anscheinend auch keine katalysierte Reaktion durch die Gegenwart minimaler Mengen eines Hemmungsmittels unterbunden wird, trifft man in den bemerkenswerten Untersuchungen von Moureu⁸⁾ und seinen Schülern über die Hemmung der Autoxydation von Benzaldehyd durch Phenole („Antioxygene“). Eine Spur Hydrochinon ($< \frac{1}{1000}$ Mol.) verhindert die Aufnahme von molekularem Sauerstoff durch Benzaldehyd.

Hier lag die Vermutung, daß die Autoxydation des Aldehyds durch Eisen katalysiert werde, also an sich auch keine Normalreaktion sei, besonders nahe. In der großen Neigung des Phenols, Eisen komplex zu binden, schien eine Erklärung für diese antikatalytische Wirkung zu liegen. Man kann in der Tat durch Zugabe geringer Ferrisalz-Mengen die durch Hydrochinon bewirkte Hemmung aufheben. Allein Ferrisalz an sich beschleunigt die Reaktion zwischen Benzaldehyd und Sauerstoff kaum. Es ist vielmehr die Umwandlung des Hydrochinons in das, wie schon Moureu angibt, nahezu unwirksame Chinon, durch welche die scheinbare Katalyse hervorgerufen wird. Wir haben denn auch festgestellt, daß Benzaldehyd, der in einem Quarzapparat destilliert worden war, mit angenähert der gleichen Geschwindigkeit sich mit Sauerstoff vereinigte, wie ein ohne diese Kautelen gereinigtes Präparat.

Die wenigen Versuche, die von uns auf dem der Willkür unberechenbarer Einflüsse ausgesetzten Gebiet der Benzaldehyd-Autoxydation — von dieser Wahrnehmung berichtet auch Moureu — angestellt worden sind, erheben keinen Anspruch darauf, das Problem zu lösen. Sie besitzen mehr orientierenden Charakter und sollen nur zeigen, daß eine Katalyse durch nachweisbare Mengen von Eisen bei dem Vorgang wohl kaum in Frage kommt.

⁶⁾ Phys. Ch. 45, 641 [1903]. ⁷⁾ Bio. Z. 142, 68 [1923].

⁸⁾ Soc. 127, 1 [1925]; dort Literatur-Angabe.

1. Schüttelversuche. In einem Thermostaten wurden bei 21° je 5 ccm Benzaldehyd in Glaskölbchen unter Sauerstoff gleichzeitig und gleichmäßig geschüttelt.

	O ₂ -Aufnahmen nach 8 Stdn. in ccm
Nr. 1. Ohne Zusatz	11.2
„ 2. + 0.1 ccm m/10-alkohol. FeCl ₃ -Lsg.	12.6
„ 3. + 0.5 ccm m/10-alkohol. FeCl ₃ -Lsg.	12.9
„ 4. Benzaldehyd + 0.25 ccm m/10-alkohol. Hydrochinon-Lsg.	0.0
„ 5. wie 4 + 0.5 ccm m/10-FeCl ₃ -Lsg.	14.1
„ 6. wie 4 + 0.5 ccm m/10-Eisen-ammoniak-alaun-Lsg.	15.2
„ 7. Benzaldehyd + 0.5 ccm m/10-Eisen-ammoniak-alaun-Lsg.	11.7
„ 8. Ohne Zusatz (wie 1)	10.6

Zum Vergleich der Autoxydations-Geschwindigkeit von aus Quarz destilliertem Benzaldehyd mit einem auf die übliche Weise gereinigten Präparat und einem weiteren mit FeCl₃-Zusatz wurden die 3 Proben in Schalen mit gleicher Oberfläche gleichzeitig einige Zeit in einem großen Exsiccator (3 l) unter Sauerstoff gehalten.

- A. Aus Quarz destillierter Aldehyd. Versuch in Quarzschale.
- B. Aus Glaskolben destilliert. In Glasschale.
- C. Ebenso + 0.1 ccm m/10-alkohol. FeCl₃-Lsg.

Beim ersten Versuch wurde nur die Gleichheit der Oberfläche (24.5 qcm) berücksichtigt, die Gewichte waren verschieden, was gewiß eine Fehlerquelle darstellt.

Nach 9 Stdn. gebildete Benzoesäure in ccm n/10-NaOH.

A. 4.91 g Benzaldehyd	33.5
B. 6.20 g „	40.16
C. 8.01 g „	56.98

Die Unterschiede, die einen gewissen Einfluß des Eisens anzuzeigen scheinen, werden in 3 weiteren Versuchen, bei denen Oberfläche und Gewicht (5 g) gleich gewählt waren, erheblich geringer.

	ccm n/1-NaOH.		
I. Dauer 7 ¹ / ₄ Stdn.	A 7.8	B 6.4	C 9.1
II. „ 8 „	„ 6.4	„ 7.15	„ 8.3
III. „ 18 „	„ 4.65	„ 6.20	„ 8.6

Versuch III stand über Nacht. Bei weiteren Versuchen wäre der katalytische Einfluß des Lichts auszuschalten. Die Versuchsanordnung leidet an dem Übelstand, daß die auskristallisierende Benzoesäure als mehr oder weniger rasch untersinkende Haut Teile der Oberfläche bedeckt und so die gleichmäßige Einwirkung des Sauerstoffs stört.

Bei dem Bestreben, dem katalytischen Faktor und damit der Hemmung bei der Jodsäure-Reaktion auf die Spur zu kommen, dachte man auch daran, daß die Gefäßwand, so wie dies von Bodenstein für viele Gasreaktionen überzeugend nachgewiesen worden ist, beteiligt sei, daß von ihr etwa das Hemmungsmittel spezifisch adsorbiert werde. Aber mehrere Parallelversuche mit Jodsäure—Oxalsäure, bei denen jeweils ein Kolben dauernd bewegt, der andere in Ruhe gehalten wurde, führten zu genau den gleichen Umsatzwerten. Auch bestand für den Umsatz in Quarz und Glas, wie erwähnt, kein Unterschied.

Die Auffassung der Blausäure-Hemmung als Antikatalyse bleibt aus den erörterten Gründen trotz unserer Versuche berechtigt. Es ist aber auch erlaubt, bei diesem Stand der Frage die Lösung des Problems im dynamischen Zustand der Moleküle zu suchen. Wir nehmen an, daß die einzelnen Moleküle eines Stoffes sich in verschiedenen Erregungszuständen befinden. Zu dieser Vorstellung führt schon die Betrachtung der Kinetik monomolekularer Reaktionen. Schriebe man allen Molekülen einer tautomeren, umlagerungsfähigen Substanz, beispielsweise der Keto-Form des Acetessigesters, den gleichen Erregungszustand zu, so wäre nicht einzusehen, warum die Einstellung des Gleichgewichts nicht momentan, sprunghaft erfolgt. Die gleiche Überlegung gilt für den Zerfall radioaktiver Atome.

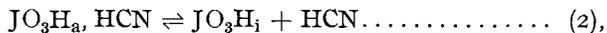
Man ist daher berechtigt, anzunehmen, daß in einer Lösung Moleküle von wechselndem Erregungsgrad vorhanden sind, die sich in einem gegenseitigen Gleichgewicht befinden. Die besonders erregten sind die von großer Reaktions-Bereitschaft, im Verlauf einer Reaktion geraten schließlich auf Grund des Massenwirkungs-Gesetzes alle Moleküle in den für das Zustandekommen der Umsetzung erforderlichen Schwingungszustand⁹⁾.

Übertragen wir diese Annahme auf die hier untersuchte Reaktion, so haben wir in der Lösung der Jodsäure eine — wie wir annehmen wollen — große Anzahl von schwach erregten Molekülen, die zur Reaktion (mit Oxalsäure) nicht geeignet sind, neben einer kleinen Anzahl von ausreichend erregten. Bezeichnen wir die ersten mit JO_3H_i , die zweiten mit JO_3H_a , so besteht in der Lösung das Gleichgewicht:



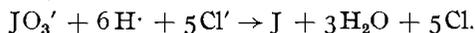
das während der Reaktion dauernd von links nach rechts verschoben wird.

Nehmen wir nun weiter an, die Blausäure trete mit den aktiven Jodsäure-Molekülen zu einem lockeren Additionsprodukt zusammen, das seinerseits wieder im Sinn eines nach der Zerfallseite liegenden Gleichgewichts in Blausäure und inaktive Jodsäure dissoziiere:



so wäre verständlich, daß durch kleine Mengen Blausäure die auf Grund der Gleichgewichts-Reaktion (1) auftretende aktive Jodsäure jeweils abgefangen und inaktiviert würde. Das Gleichgewicht (1) käme bei Gegenwart von Blausäure nicht zur Einstellung. In ganz analoger Weise könnte auch die Wirkungsweise der „Antioxygene“ erklärt werden. Ähnliche Vorstellungen hat auch Moureu entwickelt.

Einfacher erscheint das Verständnis für die durch Halogen-Ionen hervorgerachte Beschleunigung der Reaktion. Wir haben nachgewiesen, daß Salzsäure schon in sehr geringer Konzentration durch unsere Jodsäure-Lösung zu Chlor oxydiert wird:



Ferner wirkt Chlor in $n/100$ -Lösung unter den angewandten Reaktions-Bedingungen sehr energisch auf Oxalsäure ein:

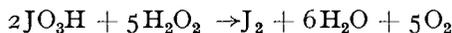


⁹⁾ Ob die Verschiedenheit des Erregungszustandes auf die Schwingungen der Atome im Molekül oder auf die Bewegungen der Valenz-Elektronen zurückgeführt wird, bleibt für die vorliegende Betrachtung belanglos.

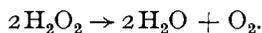
und wenn man bedenkt, daß nach der ersten Gleichung das Chlor atomar auftritt, so wird man die für das Wesen der Halogen-ionen-Katalyse gegebene Erklärung als plausibel ansehen dürfen. Ihre Hemmung durch Blausäure kann, wenigstens zum Teil, auf der Bildung von Chlorcyan beruhen. Bromcyan, das wir an Stelle von Chlorcyan untersucht haben, besitzt nämlich keine katalytische Wirkung. Indessen geht aus Tabelle 8 hervor, daß sich die Blausäure-Hemmung durch die äquivalente Menge HCl bei weitem nicht aufheben läßt, daß es, um die durch Blausäure zum Stillstand gebrachte Reaktion zwischen Jodsäure und Oxalsäure wieder in Gang zu bringen, eines erheblichen Überschusses von HCl bedarf, der aber bei weitem nicht die ursprüngliche Reaktions-Geschwindigkeit erreichen läßt. Auch hierfür könnte eine Erklärung gefunden werden in der Annahme, daß die Blausäure, wie dies oben auseinander zu setzen versucht wurde, am Molekül der Jodsäure angreift.

Jodsäure und Hydroperoxyd.

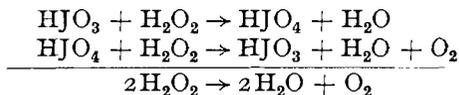
Sehr überraschend verläuft die Umsetzung der Jodsäure mit Hydroperoxyd. Wie schon im Jahre 1899 J. Tanatar¹⁰⁾ beobachtet hat, bewirkt die Jodsäure eine rasche Zersetzung des Hydroperoxyds, ohne dabei verändert zu werden. Man sollte annehmen, daß die Reaktion — analog wie die Oxydation der Oxalsäure — nach der Gleichung:



vor sich gehe. Allein es tritt dabei auch nicht spurenweise Jod auf, die Zersetzung des Hydroperoxyds erfolgt im gleichen Sinn, wie unter der katalytischen Wirkung von Platinmetallen, Tierkohle und dgl.:



In der homogenen Lösung kann jedoch von einer derartigen Oberflächen-Katalyse keine Rede sein. Der Prozeß kann wohl nur dadurch zustande kommen, daß, wie auch Tanatar annimmt, aus Jodsäure und Hydroperoxyd Überjodsäure entsteht, die unter Rückbildung von Jodsäure auf ein zweites Molekül Hydroperoxyd dehydrierend wirkt. Aus der Summe der beiden Reaktionen:



ergibt sich die einfache Zerfallsgleichung des Hydroperoxyds.

Diese hübsche und chemisch durchsichtige Zersetzungs-Katalyse des Hydroperoxyds läßt sich nun auch durch geringe Mengen Salzsäure sehr beträchtlich beschleunigen. Durch Blausäure wird die Grundreaktion nicht gehemmt. Dagegen kann die beschleunigende Wirkung zugesetzter Salzsäure durch einen Überschuß an Blausäure aufgehoben werden. Darüber belehren die nachstehenden Versuche.

Es wurden jeweils 2 ccm n_{10} -Jodsäure mit 2 ccm einer H_2O_2 -Lösung, die 13,2 ccm n_{10} - KMnO_4 entsprach, bei 80° während 10 Min. zur Umsetzung gebracht. Dann wurde abgekühlt, mit Schwefelsäure angesäuert und das noch vorhandene Hydroperoxyd mit Permanganat titriert. Dessen Verbrauch ist in n_{10} -Lösung angegeben.

¹⁰⁾ B. 32, 1015 [1899].

Unwirksamkeit von Blausäure.

	ccm n_{10} -KMnO ₄
1. Reaktionslösung ohne Zusatz	7.7
„ + 0.5 ccm n_{10} -HCN	6.8
„ + 1.0 ccm n_{10} -HCN	7.0
„ + 1.5 ccm n_{10} -HCN	7.1
2. Reaktionslösung ohne Zusatz	7.9
„ + 0.5 ccm n_5 -HCN	7.9
„ + 1.0 ccm n_5 -HCN	8.0
„ + 1.5 ccm n_5 -HCN	7.9

Im letzten Ansatz ist die Lösung für Blausäure n_{20} .

Beschleunigung durch Salzsäure und ihre Hemmung durch Blausäure.

	ccm n_{10} -KMnO ₄
Reaktionslösung ohne Zusatz	7.8
„ + 0.1 ccm n_{10} -HCl	1.9
„ + 0.1 ccm n_{10} -HCl + 0.4 ccm n_5 -HCN	2.4
„ + 0.1 ccm n_{10} -HCl + 1.0 ccm n_5 -HCN	6.7

Die beschleunigende Wirkung von wenig Salzsäure eignet sich gut zur anschaulichen Demonstration einer Katalyse. Man braucht zu der erwärmten, kaum sichtbar reagierenden Lösung von Jodsäure und Hydroperoxyd nur einen Tropfen verd. Salzsäure hinzuzufügen, um alsbald eine fast stürmische O₂-Entbindung hervorzurufen.

196. Heinrich Wieland und F. Gottwalt Fischer: Zur Frage der katalytischen Dehydrierung. (Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge, XI.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayr. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. April 1926.)

I.

In den letzten Jahren ist man von verschiedenen Seiten kritisch und experimentell auf die ersten Versuche des einen von uns über katalytische Dehydrierung und auf die daraus abgeleitete Theorie zurückgekommen. Wir haben uns beim weiteren Ausbau des Arbeitsgebietes erneut mit diesen Dingen beschäftigt und möchten uns, ehe wir neue Ergebnisse mitteilen, kurz zu der Grundfrage äußern.

Sie betrifft die Entscheidung darüber, ob die katalytische Oxydation von Wasserstoff oder von einer wasserstoffhaltigen Substanz am einfachsten Kontaktmodell, am fein verteilten Platin oder Palladium, dadurch zustande kommt, daß das Metall den Sauerstoff zu einem Oxyd oder Peroxyd aufnimmt und so zu einem Oxydationsmittel wird, oder ob es der Wasserstoff ist, der an der Oberfläche reaktionsfähig gemacht wird und sich so an das ungesättigte Molekül des Sauerstoffs anlagert. Für den Fall der Oxydation des Wasserstoffs, für die Knallgas-Reaktion, steht die Entscheidung fest. Die primäre Bildung von Hydroperoxyd ist nachgewiesen; es ist ausgeschlossen, daß ein Oxyd des Platins mit molekularem Wasserstoff Hydroperoxyd entstehen läßt. Übrigens ist die aktivierende Wirkung der Platinmetalle gegenüber dem molekularen Wasserstoff bei den zahllosen