

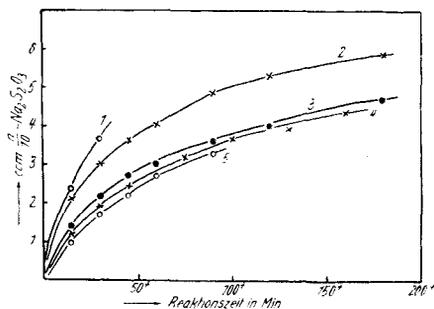
247. Karl Weber und Ramiza Valić: Über Hemmungserscheinungen bei der katalysierten Oxydation des Jodions mit Chlorat, II. Mitteil. *): Rutheniumchlorid als Katalysator.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslawien.]

(Eingegangen am 8. Juni 1939.)

Die durch Vanadylsulfat katalysierte Oxydation des Jodions durch Chlorat in wäßriger salzsaurer Lösung wird — wie früher mitgeteilt — durch Zusatz von Mangan- oder Nickelsulfat gehemmt, wobei die Zusätze keiner dauernden chemischen Veränderung unterworfen sind, sondern lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit (R.-G.) der zusatzfreien Reaktionsgemische herabsetzen. Bei ähnlichen Versuchen mit Rutheniumchlorid als Katalysator konnten wir diese Reaktionshemmungen gleichfalls beobachten, außerdem ergab sich aber, daß die R.-G. auch durch andere Einflüsse herabgesetzt werden kann, worüber im folgenden berichtet wird.

Die Reaktion nach der Bruttogleichung: $6\text{J}^- + \text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ = 3\text{J}_2 + \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ verläuft bei Abwesenheit von Katalysatoren nur in stark sauren



Abbild. 1. Geschwindigkeitskurven (G.-K.) bei verschiedener Salzsäurekonzentration.

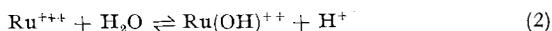
Kurve 1: 0.015 Mol/l; Kurve 2: 0.05 Mol/l;
Kurve 3: 0.1 Mol/l; Kurve 4: 0.2 Mol/l;
Kurve 5: 0.3 Mol/l.

Lösungen, und ihre Geschwindigkeit nimmt mit zunehmender Acidität beträchtlich zu¹⁾. Auch bei Verwendung von Vanadylsulfat als Katalysator bleibt diese Beziehung bestehen die R.-G. ist um so größer, je höher die Salzsäurekonzentration gewählt wird. Bei den Versuchen mit Rutheniumchlorid als Katalysator zeigte sich aber, daß die R.-G. mit zunehmender Salzsäurekonzentration abnimmt. Diese Erscheinung ist aus dem Verlauf der Geschwindigkeitskurven (G.-K.) der Abbild. 1 zu entnehmen, die um so steiler sind, je kleiner beim Versuch die Anfangskonzentration der Salzsäure gewählt wurde. Es ist nahe-

liegend, zu vermuten, daß diese Hemmungserscheinung durch eine Behinderung der Wirksamkeit der Katalysatoren durch die Salzsäure verursacht wird. Da Versuche mit NaCl zeigten, daß den Chlorionen eine ähnliche Wirkung nicht zukommt, ist sichergestellt, daß die H-Ionen diese Hemmung verursachen.

*) I. Mitteil.: Arh. Hemiju Tehnoj. **12**, 12 [1938] (C. **1938** I, 9).
1) Vergl. Gmelins Handb. d. anorg. Chem. Syst.-Nr. 8, Jod, Lief. 2, S. 576 f., dort auch ausführliche Literaturzusammenstellung; weitere Literatur: K. A. Hofmann u. Mitarbb., B. **45**, 3329 [1912]; **46**, 1657 [1913]; R. L. Mayer, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **95**, 351 [1922].

daß die Herabsetzung der R.-G. durch den Säurezusatz quantitativ in gleichem Ausmaß vor sich geht, wie die Zurückdrängung der Hydrolyse des RuCl_3 . In Anlehnung an die Erfahrungen über die Hydrolyse des Ferrichlorids ist anzunehmen, daß die Hydrolyse des Rutheniumchlorids nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



Der katalytisch wirksame Stoff bei unserer Reaktion wäre das $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$. Nimmt man weiterhin an, daß das RuCl_3 in wäßriger Lösung vollständig dissoziiert ist und für die Dissoziation des $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$ nach



das Massenwirkungsgesetz gilt, so ergibt sich für die Konzentration des $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$ folgende Beziehung:

$$[\text{Ru}(\text{OH})^{++}] = \frac{c}{1 + \frac{K}{k_w} [\text{H}^+]} \quad (4)$$

in welcher c die bei der Einwaage erzielte Konzentration des RuCl_3 , K die Dissoziationskonstante des Gleichgewichts (3) und k_w das Ionenprodukt des Wassers bedeuten. Die Abnahme der Konzentration des $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$ mit zunehmender Acidität nach der Beziehung (4) verursacht dann die Herabsetzung der R.-G. bei Säurezusatz.

Um diese Annahme mit dem Experiment zu vergleichen, haben wir zunächst aus dem Verlauf der G.-K. der Abbild. 1 die Geschwindigkeitkonstanten der Reaktion bei verschiedener Anfangskonzentration der Salzsäure berechnet. Am besten eignet sich die bimolekulare Geschwindigkeitgleichung, die aber nur dann streng gültig sein kann, wenn die Säurekonzentration groß ist im Vergleich zu den Konzentrationen der anderen Reaktionskomponenten und also während des Reaktionsverlaufs annähernd unverändert bleibt. Die R.-G. ist gegeben durch

$$v = k' [\text{KJ}] \left[\frac{[\text{KClO}_3]}{6} \right] \quad (5)$$

wobei in k' sowohl die konstante Katalysatorkonzentration als auch die gleichfalls annähernd konstant gehaltene Säurekonzentration enthalten sind. k' ändert sich sowohl mit der Säurekonzentration als auch mit der Katalysatorkonzentration, und letztere ändert sich bei konstanter Einwaage an RuCl_3 wieder nach Gleichung (4) mit der Säurekonzentration. Versucht man, bei konstanter Katalysatorkonzentration die R.-G. als proportional der Säurekonzentration anzunehmen und dann mit Hilfe der Beziehungen (4) und (5) den konstanten Ausdruck K/k_w — die Hydrolysenkonstante — zu berechnen, so werden keine konstanten Werte erhalten. Wohl ist dies der Fall, wenn die R.-G. proportional der Quadratwurzel aus der Säurekonzentration gesetzt wird. Es ist zunächst:

$$\frac{k'}{\sqrt{[\text{HCl}]}} = k'' = k [\text{Ru}(\text{OH})^{++}] \quad (6)$$

und bei Berücksichtigung der Beziehung (4) ergibt sich:

$$k'' = k \frac{c}{1 + \frac{K}{k_w} [H^+]} \quad (7)$$

Ist die Säurekonzentration sehr klein, so daß der Ausdruck $\frac{K}{k_w} [H^+]$ gegen 1 vernachlässigt werden kann (neutrale Lösungen), so ist $k_0'' = kc$ und schließlich

$$\frac{k''}{k_0''} = \frac{1}{1 + \frac{K}{k_w} [H^+]} \quad (8)$$

k'' ist in diesem Ausdruck die für die betreffende Säurekonzentration aus dem Verlauf der G.-K. mit der bimolekularen Gleichung berechnete Geschwindigkeitskonstante geteilt durch die Säurekonzentration, und k_0'' kann mit Hilfe der Werte von k'' für verschiedene Säurekonzentrationen durch Extrapolation für neutrale Lösungen bestimmt werden.

Für die Versuche, deren G.-K. die Abbild. 1 zeigt, haben wir die Beziehung (8) durch die Zahlenwerte der Tafel 1 geprüft. Die Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten betragen: KJ 0.05 Mol/l und $KClO_3$ 0.005 Mol/l, während die HCl-Konzentration variiert wurde, die $RuCl_3$ -Einwaage stets 0.0005 Mol/l und die Reaktionstemperatur $40^0 \pm 0.2^0$ war. Aus der Tafel 1 ist ersichtlich, daß für K/k_w eine gute Konstanz erhalten wurde,

Tafel 1.

[HCl]	k'	$k'/\sqrt{[HCl]}$	K/k_w
—	—	6.25	—
0.015	0.562	4.68	(22.0)
0.050	0.388	1.76	50.8
0.10	0.240	0.76	73.3
0.15	0.222	0.57	66.5
0.20	0.207	0.47	61.4
0.30	0.184	0.33	58.9

Mittel: 62.1

da die beiderseitigen Abweichungen vom Mittelwert wohl auf die bei solchen Messungen schwer vermeidbaren Versuchsfehler zurückzuführen sind²⁾. Die aus den Versuchen berechneten konstanten Werte für K/k_w bestätigen die Gültigkeit der Beziehung (8) und damit werden die gemachten Annahmen gerechtfertigt. Es scheint somit sicher zu sein, daß den Katalysator dieser Reaktion das durch Hydrolyse aus dem $RuCl_3$ entstandene $Ru(OH)^{++}$ darstellt und daß die R.-G. proportional der Quadratwurzel aus der Salzsäure-

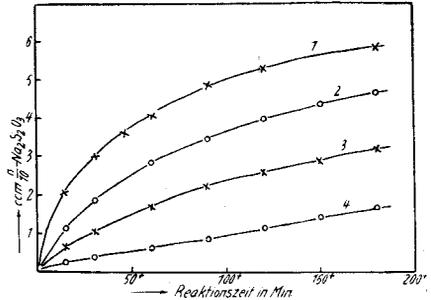
²⁾ Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Berechnung der Hydrolysenkonstante nach der Beziehung (8) ja auch vereinfacht erfolgte, indem $[H^+]$ gleich der Säurekonzentration gesetzt wurde und die graphisch vorgenommene Extrapolation zur Bestimmung des Wertes von k_0'' gleichfalls nicht sehr genau ist.

konzentration ist. Die R.-G. wird deshalb wiedergegeben durch die Beziehung:

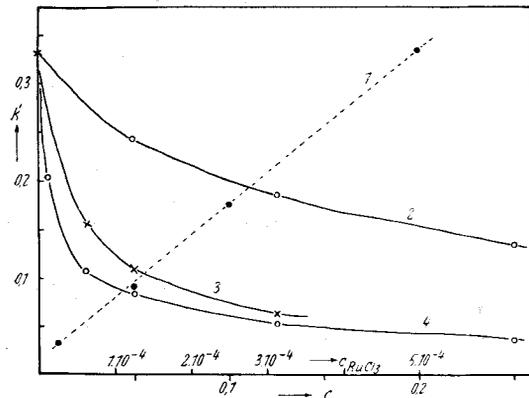
$$v = k[\text{KJ}]\left[\frac{\text{KClO}_3}{6}\right][\text{Ru}(\text{OH})^{+}] [\text{HCl}]^{1/2} \quad (9)$$

Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ist die R.-G. in hohem Maße abhängig von der Menge des zugesetzten Rutheniumchlorids und zwischen der bimolekularen Geschwindigkeitskonstante (k'') und der Konzentration dieses Stoffes (c) besteht direkte Proportionalität gemäß der Beziehung (7). Einige G.-K., die mit Reaktionsgemischen, denen abnehmende Mengen RuCl_3 zugesetzt waren, erhalten wurden, zeigt die Abbild. 2. Man sieht, daß die R.-G. mit abnehmender RuCl_3 -Konzentration gleichfalls stark abnimmt. Die Kurve 1 der Abbild. 3 zeigt außerdem, daß k'' bei konstanter Acidität linear mit c ansteigt, wie es von der Beziehung (7) verlangt wird.

Fügt man dem Reaktionsgemisch statt Salzsäure Schwefelsäure hinzu, so wird mit zunehmender Säurekonzentration die R.-G. gleichfalls herabgesetzt. Die hemmende Wirkung der Schwefelsäure ist aber — bezogen auf gleiche Säureäquivalente — bedeutend größer als die der Salzsäure. Es



Abbild. 2. G.-K. bei verschiedener RuCl_3 -Konzentration.
 Kurve 1: 5×10^{-4} Mol/l; Kurve 2: 2.5×10^{-4} Mol/l; Kurve 3: 1.25×10^{-4} Mol/l; Kurve 4: 2.5×10^{-5} Mol/l.

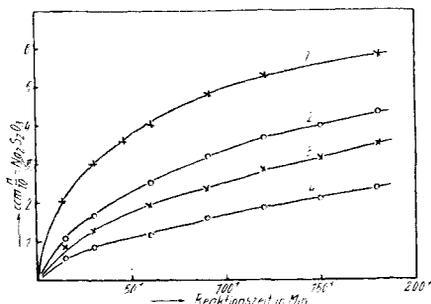


Abbild. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der RuCl_3 -Konzentration (Kurve 1) und von der Konzentration (c , in Mol/l) des MnCl_2 (Kurve 2), Na_2SO_4 (Kurve 3) und NiSO_4 (Kurve 4).

werden z. B. in einer 0,2-n. H_2SO_4 nur etwa 58% der Jodmenge in Freiheit gesetzt, die bei sonst gleichen Versuchsbedingungen und Reaktionszeiten, aber Anwesenheit von HCl gleicher Konzentration erzielt werden. Dieser Unterschied in der Wirkung beider Säuren kann nicht mit der Konzentration der Wasserstoffionen zusammenhängen, und es ist anzunehmen, daß den Sulfationen eine spezielle Wirkung zukommt, die neben der Säurewirkung vorhanden sein wird. Tatsächlich wird die R.-G. durch Zusatz von Natriumsulfat gleichfalls herabgesetzt, wie aus dem Verlauf der G.-K. der Abbild. 4 ersichtlich ist. Auch diese Hemmungserscheinungen hängen mit der Hydrolyse des Rutheniumsalzes zusammen, da anzunehmen ist, daß — wie bei den

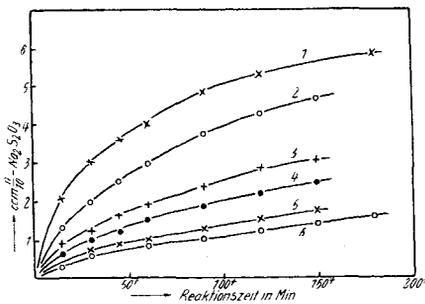
Ferrisalzen — das Sulfat weniger hydrolysiert ist als das Chlorid und also durch die Anwesenheit der Sulfationen die Konzentration des katalytisch wirksamen $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$ herabgesetzt wird. Diese Herabsetzung der Katalysatorkonzentration erfolgt vielleicht auch durch Bildung von wenig dissoziierten basischen Sulfaten.

Als weitere Hemmungserscheinung wurde die Wirkung von MnSO_4 , NiSO_4 , CoSO_4 und MnCl_2 auf die Reaktion untersucht. Die Ionen Mn^{++} und Ni^{++} wirken — wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde — hemmend auf die durch VO_2 katalysierte Reaktion, und auch bei der Reaktion mit RuCl_3 ist die Hemmung durch die oben angeführten Stoffe in hohem Maße vorhanden. Natürlich muß in diesem Falle die hemmende Wirkung teilweise



Abbild. 4. Hemmung der Reaktion durch Na_2SO_4 .

Kurve 1: ohne Natriumsulfat; Kurve 2: 0.025 Mol/l.; Kurve 3: 0.05 Mol/l.; Kurve 4: 0.1 Mol/l.



Abbild. 5. Hemmung der Reaktion durch NiSO_4 .

Kurve 1: ohne Nickelsalz; Kurve 2: 0.005 Mol/l.; Kurve 3: 0.0025 Mol/l.; Kurve 4: 0.05 Mol/l.; Kurve 5: 0.125 Mol/l.; Kurve 6: 0.25 Mol/l.

auf den Einfluß der Sulfat-Anionen zurückgeführt werden, da alle Sulfate die Reaktion hemmen. Allein die Tatsache, daß die angeführten Schwermetallsulfate die Reaktion stärker hemmen, die R.-G. bei gleicher Sulfatkonzentration weitgehender herabsetzen als das Na_2SO_4 , außerdem aber auch dem MnCl_2 eine — wenn auch verminderte — hemmende Wirkung zukommt, führt zur Feststellung, daß auch die Kationen obiger Salze die Reaktion in bestimmtem Maße hemmen. Beim MnSO_4 ist demzufolge neben der Wirkung der Sulfatanionen auf die Hydrolyse des RuCl_3 auch noch eine Wirkung der Kationen auf die R.-G. vorhanden, die wahrscheinlich genau so zustande kommt, wie bei den Reaktionen mit Katalysatoren, die keiner Hydrolyse unterworfen sind. Beim MnCl_2 wird es sich aber nur um die Wirkung des Kations handeln.

Als Beispiel für die hemmende Wirkung der Schwermetallsalze zeigt die Abbild. 5 einige G.-K., die bei Anwesenheit von NiSO_4 in verschiedener Konzentration erhalten wurden. Um diese Versuche quantitativ auszuwerten, wurden die Geschwindigkeitskonstanten nach der bimolekularen Formel berechnet. Die erhaltenen Werte sind, nebst denen, die bei Verwendung von Na_2SO_4 als hemmender Stoff erhalten wurden, in Tafel 2 verzeichnet. Es ist ersichtlich, daß die Werte der Konstanten, die sich auf die verschiedenen Schwermetallsulfate beziehen, nicht viel verschieden sind, während das Na_2SO_4 und besonders das MnCl_2 die Reaktion bedeutend schwächer hemmen. Die Abnahme der

R.-G. mit zunehmender Konzentration des hemmenden Stoffes zeigen für $MnCl_2$, Na_2SO_4 und $NiSO_4$ die Kurven 2, 3 und 4 der Abbild. 3. Der Verlauf der Kurven entspricht bestimmten Exponentialgesetzen, deren vereinfachte Form — wie wir sahen — die Beziehung der Hydrolyse des $RuCl_3$ zur Säurekonzentration wiedergibt, die aber gewöhnlich auch Gültigkeit besitzen für die Erscheinungsformen der negativen Katalyse in Lösungen, was für die Erklärung der Wirkung der Schwermetallionen auf unsere Reaktion von Bedeutung ist. Durch Intrapolation kann aus dem Verlauf der Kurven die

Tafel 2. Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedener Konzentration (c) der hemmenden Stoffe.

c in Mol/l	0.005	0.025	0.050	0.125	0.250
Na_2SO_4	—	0.1575	0.1144	0.0631	—
$MnSO_4$	—	—	0.0857	—	0.0337
$NiSO_4$	0.2065	0.1091	0.0840	0.0545	0.0358
$CoSO_4$	—	—	0.0818	0.0527	0.0404
$MnCl_2$	—	—	0.2417	0.1830	0.1346

Halbwertkonzentration(Hw.-K.) — d. h. die molare Konzentration des betreffenden Zusatzstoffes, die die R.-G. auf die Hälfte der Geschwindigkeit des zusatzfreien Reaktionsgemisches herabsetzt — berechnet werden. Diese Werte gelten als quantitatives Maß für die hemmende Wirkung des betreffenden Stoffes. Es ergaben sich folgende Zahlenwerte:

	Na_2SO_4	$MnSO_4$	$NiSO_4$	$CoSO_4$	$MnCl_2$
Hw.-K.	0.022	0.010	0.009	0.008	0.170

Über den Reaktionsmechanismus und über den Mechanismus der Hemmung durch die Schwermetallionen können folgende, mit den Versuchsergebnissen vereinbare Vorstellungen entwickelt werden. Die Oxydation des Jodions zu elementarem Jod erfolgt durch Abgabe eines Elektrons, das in sauren Lösungen durch ein Wasserstoffion eingefangen wird, nach der Gleichung:



Während nun die so gebildeten Jodatome sich zu Molekülen vereinigen bzw. mit überschüssig vorhandenen Jodionen das Trijodion bilden, werden die Wasserstoffatome durch den Sauerstoff des Chlorats zu Wasser oxydiert. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß in einzelnen Fällen die Wasserstoffatome mit den gleichfalls soeben entstandenen Jodatomen unter Zurückbildung der Jod- und H-Ionen reagieren. Für die Geschwindigkeit der Reaktion ist der Elektronensprung vom Jodion zum H-Ion maßgebend und die Energie für diesen Vorgang muß durch die thermische Energie des Systems gedeckt werden. Da der Energiebetrag, der für den Elektronensprung erforderlich ist, groß ist, hat die Reaktion bei Abwesenheit von Katalysatoren eine große Aktivierungsenergie und geht deshalb auch in stark sauren Lösungen nur mit sehr kleiner Geschwindigkeit vor sich. In neutralen Lösungen sind fast keine H-Ionen verfügbar, die ein Elektron des Jodions aufnehmen könnten; der Elektronensprung muß zu einem Wassermolekül der Hydrathülle erfolgen³⁾, nach der Gleichung:



Da für diesen Vorgang ein noch größerer Energiebetrag erforderlich ist, findet die Reaktion in neutralen Lösungen, im Dunkeln und ohne Katalysatoren, überhaupt nicht statt. In neutralen Lösungen bilden die Wasserstoffionen gemäß der Theorie von Debye-Hückel

³⁾ Vergl. J. Franck u. F. Haber, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1931, 250.

positive Ionenwolken um die negativ geladenen Jodionen, und die Wahrscheinlichkeit, daß ein durch die thermische Energie gelockertes Elektron der Jodionen durch Wasserstoffionen eingefangen wird, nimmt mit zunehmender Säurekonzentration zu. In die positiven Ionenwolken werden nun auch die Katalysatoren, die Ionen $\text{Ru}(\text{OH})^{++}$, eingebaut, und sie spielen die Rolle von Vermittlern zwischen den Jodionen und den H-Ionen. Sie werden die Elektronen der Jodionen zunächst bei geringerem Energiebedarf aufnehmen und dann weiterleiten. Der Primärprozeß der Reaktion ist nun der Elektronensprung vom Jodion zum Katalysatorion, und da anzunehmen ist, daß für diesen Vorgang ein geringerer Energiebetrag erforderlich ist, erniedrigt sich die Aktivierungsenergie, und die R.-G. wird größer, wobei zu beachten ist, daß der Gesamtprozeß — gleichgültig ob Katalysatoren vorhanden sind oder nicht — ein exothermer Vorgang ist, da durch die Reduktion des Chlorats beträchtliche Energiebeträge frei werden. Bei Anwesenheit der hemmenden Schwermetall-Kationen werden sich nun auch diese an der Ausbildung der Ionenwolken um die Jodionen beteiligen. Die Elektronensprünge, deren Anzahl in der Zeiteinheit durch das thermische Gleichgewicht des Systems als gegeben erscheint, werden teilweise auch zu den positiv geladenen Schwermetallionen erfolgen, wobei als Zwischenstoffe instabile Reduktionsprodukte der letzteren entstehen. Fehlt nun diesen Zwischenstoffen die Fähigkeit, reduzierend auf Chlorat einzuwirken bzw. die aufgenommenen Elektronen an H-Ionen abzugeben, so müssen die Elektronen wieder an die gebildeten Jodatome zurückgehen, wodurch die Oxydationsreaktion des Jodions als gehemmt erscheint. Die Schwermetallionen verhindern durch ihre Anwesenheit Elektronensprünge von den Jodionen zum Katalysator, sie verdrängen gewissermaßen den Katalysator aus der Wirkungssphäre der Jodionen, ohne aber an einer dauernden chemischen Veränderung beteiligt zu sein. Sie wirken demzufolge als wahre negative Katalysatoren.

Außer den bisher besprochenen Versuchen wurde noch der Temperatureinfluß auf die R.-G., bei Abwesenheit von hemmenden Zusätzen und bei einer Salzsäurekonzentration von 0.05 Mol/l, untersucht. Die Werte der erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten für 40° und 25° sind folgende: $k'_{40^\circ} = 0.3355$ und $k'_{25^\circ} = 0.1280$. Daraus berechnet sich der Temperaturkoeffizient für 10° zu 1.90, was einer Aktivierungsenergie — nach der Arrheniusschen Beziehung — von 11900 cal entspricht.

Schließlich wurde noch festgestellt, daß bei Verwendung von Ferrichlorid als Katalysator ähnliche Hemmungserscheinungen durch überschüssige Salzsäure zu beobachten sind, während bei der Reaktion, die durch Osmiumtetroxyd katalysiert wird, die R.-G. mit zunehmender Säurekonzentration stets zunimmt. Über diese Versuche wird ausführlicher später berichtet.

Beschreibung der Versuche.

Die bei den Versuchen verwendeten Chemikalien waren Kahlbaum-Präparate zur Analyse. Als Rutheniumsalz wurde Rutheniumchlorid Kahlbaum benützt, das sich in Wasser leicht löst, dunkelrotbraune Lösungen gab und anscheinend aus RuO_4 und HCl erhalten wurde. Die Zusammensetzung dieses Stoffes ist nicht ganz einheitlich⁴⁾. Die Anfangskonzentrationen des Kaliumjodids und Chlorats waren bei allen Versuchen gleich: KJ 0.05 Mol/l, KClO_3 0.005 Mol/l, und die Salzsäurekonzentration betrug bei allen Versuchen, die nicht zwecks Prüfung des Einflusses der Säure auf die R.-G. vorgenommen wurden, 0.05 Mol/l. Das RuCl_3 wurde stets in einer Konzentration von 0.0005 Mol/l verwendet, mit Ausnahme der Versuche über die Abhängigkeit der R.-G. von der Katalysatorkonzentration. Desgleichen war auch die Versuchstemperatur — mit Ausnahme der Versuche über den Temperaturkoeffizienten der Reaktion — bei allen Versuchen dieselbe, nämlich $40^\circ \pm 0.2^\circ$. Die Reaktionsgemische befanden sich während der Reaktionszeit in einem Thermostaten und waren vor der Einwirkung von

⁴⁾ Vergl. Gmelins Handb. d. anorg. Chem. Syst.-Nr. 63, Ruthenium, S. 47.

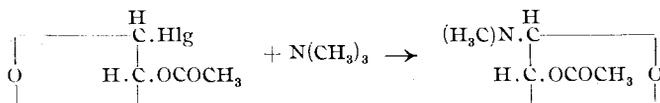
Licht geschützt. Das Reaktionsvolum betrug stets 200 ccm, und zur Titration des freigeordneten Jods mit 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ wurden immer 25 ccm dem Reaktionsgemisch entnommen. Bei der graphischen Darstellung des Reaktionsverlaufs (Abbild. 1, 2, 4, und 5) wurden die zur Titration dieses Volums verbrauchten ccm als Ordinaten aufgetragen, als Abszissen aber die Reaktionszeit in Minuten. Die Geschwindigkeitskonstanten haben wir nach der bimolekularen Formel berechnet, nachdem festgestellt war, daß die trimolekulare Formel nicht einmal annähernd konstante Werte für k ergab. Auch die bimolekulare Formel — die bei Verwendung von VOSO_4 als Katalysator mit großer Genauigkeit erfüllt ist — ergab einen Gang der Werte der Konstanten, indem diese mit zunehmender Reaktionszeit stets etwas abnahmen. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Salzsäurekonzentration bei diesen Versuchen — mit Rücksicht auf das Hydrolysegleichgewicht des Katalysators — nicht allzu groß gewählt werden konnte. Trotzdem scheinen uns die Werte der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten ein verlässliches Maß für die R.-G. darzustellen. Die Konstanten beziehen sich auf die Konzentrationen in Grammäquivalenten pro l und die Minute als Zeiteinheit.

Hrn. Prof. J. Plotnikow danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

248. Kurt Hess und Karl E. Heumann: Zur Frage der Konfigurationsbestimmung am glucosidischen Kohlenstoffatom in Zuckern durch Ammoniumsalzbildung.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]
(Eingegangen am 1. Juli 1939.)

F. Micheel und H. Micheel¹⁾ haben darauf hingewiesen, daß die Umsetzung von 1-Halogen-acetyl-zuckern mit Trimethylamin zu den Salzen quartärer Ammoniumbasen unter Waldenscher Umkehrung erfolgt (Übergang der α -Reihe in die β -Reihe) und daß dabei nur α -Halogenzucker zu reagieren vermögen, d. h. nur solche, bei denen die Substituenten der C-Atome 1 und 2 in *cis*-Stellung stehen:



Dieses an einigen übersichtlichen Beispielen erkannte verschiedenartige Verhalten der α - und β -Formen von Halogenzuckern ist von F. Micheel und H. Micheel zur Ermittlung der Konfiguration am glucosidischen Kohlenstoffatom herangezogen worden.

K. Hess und K. E. Heumann²⁾ haben unlängst die reinen α - und β -Formen einiger weiterer Derivate der 2,3,6-Trimethyl-*D*-glucofuranose dargestellt, so daß nunmehr die Drehwerte einer größeren Zahl sterisch reiner Formen dieses Zuckers verglichen werden können (Tafel 1). Nimmt man die Bestimmung der Zucker als α - oder β -Form auf Grund von Größe und Richtung der Drehwerte als gegeben an, dann ordnet sich in diese Reihe die von K. Hess und F. Micheel³⁾ dargestellte 1-Chlor-2,3,6-trimethyl-

¹⁾ B. **63**, 386 [1930]; **65**, 253 [1932].

²⁾ B. **72**, 152 [1939].

³⁾ A. **466**, 111 [1928].