

Rühren bei 210° zum Schmelzen gebracht. Man steigert die Temperatur in  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 290° und läßt dann erkalten. Die Schmelze wird in verd. Salzsäure aufgelöst und der Rückstand gewaschen und getrocknet. Er wird bei etwa 250° im Vak. im CO<sub>2</sub>-Strom sublimiert. Die gelben Krystalle werden noch 2-mal aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält so lange, blaßgelbe Nadeln, die im geschlossenen Schmelzpunktsrohr bei 255—256° schmelzen und sich in konz. Schwefelsäure grünblau mit roter Fluorescenz, beim Erwärmen olivgrün lösen. Die Lösung in Xylol zeigt eine lebhaft violettblaue Fluorescenz. Mit Maleinsäureanhydrid in Xylol gekocht entsteht ein farbloses Additionsprodukt.

20.62, 21.14, 21.69, 5.167\*) mg Sbst.: 70.75, 72.58, 74.52, 17.800\*) mg CO<sub>2</sub>, 11.18, 11.24, 11.38, 2.730\*) mg H<sub>2</sub>O

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub> (358.18). Ber. C 93.81,

H 6.19.

Gef. „ 93.58, 93.64, 93.71, 94.00\*), „ 6.07, 5.95, 5.87, 5.91\*).

\*) Analyse von Dr. A. Schoeller, Berlin-Schmargendorf.

## 71. Karl Weber und Maria Pichler: Über Hemmungserscheinungen bei der katalysierten Oxydation des Jodions mit Chlorat, III. Mittel. \*) Osmiumtetroxyd und EisenIII-chlorid als Katalysator.

[Aus d. Institut für Physikal. Chemie d. techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslaw.]  
(Eingegangen am 4. März 1940.)

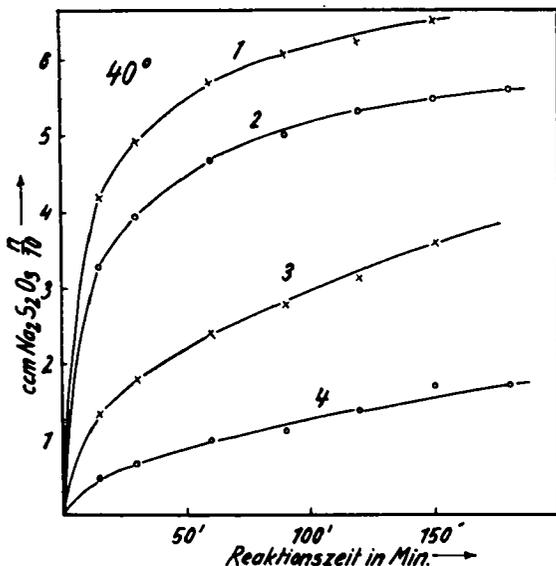
In Fortführung der Untersuchungen über Hemmungserscheinungen bei der Oxydation des Jodions mit Kaliumchlorat in salzsauren wäßr. Lösungen wurden Versuche über die Reaktionsgeschwindigkeit (R. G.) bei Verwendung von Osmiumtetroxyd bzw. EisenIII-chlorid als Katalysatoren und verschiedenen anorganischen Salzen als Fremdstoffen durchgeführt. Die Versuchsergebnisse, die sich von denen, die bei Verwendung von Vanadylsulfat bzw. Rutheniumchlorid als Katalysatoren erhalten wurden, in mancher Hinsicht unterscheiden, werden im folgenden mitgeteilt.

Das Osmiumtetroxyd ist von den bisher für den genannten Zweck erprobten Stoffen der beste Katalysator der Reaktion:  $6J^- + ClO_3^- + 6H^+ = 3J_2 + Cl^- + 3H_2O^1$ ). So genügen z. B. bei der Temperatur von 25°, gleiche Versuchsbedingungen vorausgesetzt, etwa 20-mal kleinere Konzentrationen des OsO<sub>4</sub> als des RuCl<sub>3</sub>, um gleiche Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion zu erzielen. Auch dem Vanadylsulfat ist das OsO<sub>4</sub> in dieser Beziehung etwas, wenn auch nicht im oben angeführten Verhältnis, überlegen. Allerdings machen sich in den vorgeschrittenen Stadien der Reaktion bei Verwendung von OsO<sub>4</sub> als Katalysator sehr ausgeprägte Hemmungserscheinungen geltend, die die R. G. weitgehend beeinflussen. Da diese Hemmung der ursprünglichen R. G. jedoch — wie wir sehen werden — anscheinend durch eine chemische Umsetzung des OsO<sub>4</sub> bedingt ist, beeinträchtigt sie die obige Feststellung über die vorzügliche katalytische Wirksamkeit dieses Stoffes gegenüber der erforschten Reaktion nicht. Die Säurekonzentration spielt auch hier eine große und teilweise merkwürdige Rolle. Die R. G. nimmt mit zunehmenden

\*) II. Mittel.: B. 72, 1488 [1939].

<sup>1)</sup> Bezüglich der Literatur über diese Reaktion vergl. die II. Mittel.

der Säurekonzentration zu, gleichzeitig ändert sich aber teilweise der Charakter der Geschwindigkeitskurven (G. K.), indem die Abnahme der R. G. während der Reaktionszeit um so größer ist, je größer die Anfangskonzentration der Salzsäure gewählt wurde. Die G. K. sind am Anfang sehr steil, sie flachen aber sehr stark ab, in viel höherem Maße als einem bimolekularen Geschwindigkeitsverlauf entsprechen würde (vergl. Abbild. 1). Die Reaktionsbeschleunigung durch den Säurezusatz findet offenbar nur in den Anfangsstadien der Reaktion statt, während sich mit zunehmender Reaktionszeit die schon erwähnte Hemmung der Reaktion geltend macht. Diese Hemmung ist auch bei kleiner Säurekonzentration vorhanden und kommt so zum Ausdruck, daß die für konstante Katalysatorkonzentration und konstant betrachtete, da im Überschuß vorhandene, Säurekonzentration nach der bimolekularen Geschwindigkeitsgleichung berechneten „Konstanten“ mit zunehmender Reaktionszeit kleiner werden.



Abbild. 1. Geschwindigkeitskurven (G. K.) mit  $\text{OsO}_4$   $1.25 \times 10^{-4}$  Mol/l, bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen. Kurve 1: 0.075 Mol/l; Kurve 2: 0.06 Mol/l; Kurve 3: 0.025 Mol/l; Kurve 4: 0.010 Mol/l.

— wie später noch ausführlicher besprochen wird — je höher die Reaktionstemperatur gewählt wird. Um nun den Einfluß der Säurekonzentration auf die R. G. zu prüfen, betrachten wir die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Anfangsstadien der Reaktion — etwa die nach 15 Min. Reaktionszeit berechneten ( $k_{15}$ ) —, die sich auf verschiedene Anfangskonzentrationen der Salzsäure beziehen. Es ist festzustellen (Tafel 1), daß sich die R. G. mit zunehmender Salzsäurekonzentration stärker erhöht als der direkten Proportionalität entspricht. Andererseits nimmt die R. G. nicht in dem Maße zu, daß Proportionalität mit  $[\text{HCl}]^2$  vorhanden sein könnte.

Tafel 1.

[HCl]	$k_{15}$	$k_{15}/[\text{HCl}]$	$k_{15}/[\text{HCl}]^2$
0.010	0.0939	9.39	939
0.025	0.2834	11.33	453
0.060	0.9208	15.34	255
0.075	1.4093	18.76	250

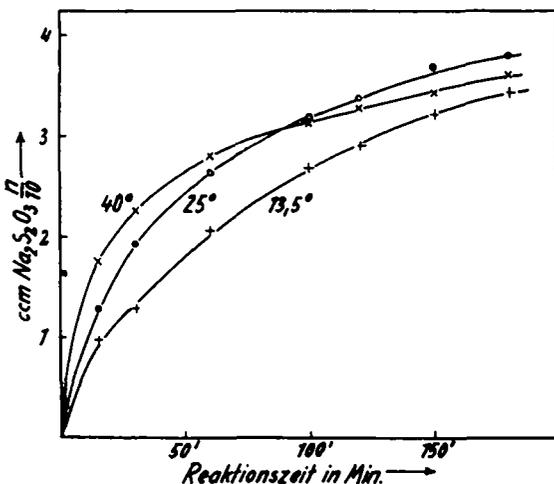
Reaktionstemperatur:  $40^\circ$ ; Konzentration d.  $\text{OsO}_4$ :  $1.25 \times 10^{-4}$  Mol/l.

Da aber für die unkatalysierte Reaktion tatsächlich Proportionalität zwischen der R. G. und dem Quadrat der Säurekonzentration beobachtet wurde<sup>2)</sup>, ist naheliegend anzunehmen, daß dies bei der hier untersuchten Reaktion auch in den Anfangsstadien darum nicht erreicht werden kann, weil die beobachtete Hemmungswirkung mit zunehmender Säurekonzentration gleichfalls zunimmt.

Um die beobachtete, mit steigender Reaktionszeit zunehmende, Hemmung der R.G. erklären zu können, ist es zunächst wesentlich, daß diese Erscheinung mit einer Abnahme der Katalysatorkonzentration während des Reaktionsverlaufs gleichzusetzen ist. Nun haben bereits K. A. Hofmann und Mitarbeiter<sup>3)</sup> die katalytische Wirksamkeit des  $\text{OsO}_4$  bei Oxydationen mit  $\text{NaClO}_3$  in Anwesenheit von Kaliumbicarbonat aufgefaßt als eine Sauerstoffübertragung, die über eine Additionsverbindung der Form  $\text{OsO}_4 \cdot \text{NaClO}_3$  verläuft und durch freies Jod aufgehoben werden kann, indem letzteres die Additionsverbindung unter Bildung von  $\text{OsO}_4 \cdot \text{J}_4$  zerlegt. Auch bei unseren Versuchen scheint der Katalysator infolge einer Umsetzung mit  $\text{J}_2$  oder wahrscheinlicher mit  $\text{HJ}$  unwirksam zu werden, was auch folgender Versuch bestätigt. Fügt man einer Lösung von  $\text{OsO}_4$  etwas  $\text{KJ}$  und Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung schon nach einigen Minuten intensiv grün bzw. bei großer Jodidkonzentration gelbbraun; es bildet sich eine Verbindung des Osmiums, der keine oder eine nur sehr geringe katalytische Wirksamkeit auf die hier erforschte Reaktion zukommt (s. Versuchsteil). Die beobachtete Hemmung der R.G., die zur Folge hat, daß der hochwirksame Katalysator seine Fähigkeit, die Reaktion zu beschleunigen, mit zunehmender Reaktionszeit immer mehr einbüßt, kann somit mit großer Sicherheit durch eine chemische Umsetzung des Katalysators während des Reaktionsverlaufs erklärt werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die R. G. ist bei Verwendung von  $\text{OsO}_4$  als Katalysator gleichfalls merkwürdig. Die Abbild. 2 zeigt drei G. K., die bei sonst gleichen Versuchsbedingungen bei den Temperaturen von 13,5°, 25° und 40° erhalten wurden.

Es ist ersichtlich, daß die R. G. auch in den Anfangsstadien der Reaktion mit steigender Temperatur nur wenig zunimmt. Diese Zunahme wird dann mit zunehmender Reaktionszeit kleiner und wandelt sich sogar bei 40° und Reaktionszeiten, die größer als 90 Min. sind, in eine Abnahme um. In diesen Stadien der Reaktion ist also ein Temperaturkoeffizient (T. K.), der kleiner als 1 ist, zu beobachten, was aber einer Hemmung durch Temperatursteigerung gleichkommt. Berechnet man den T. K. für die Anfangsstadien der Reaktion — für die Reaktionszeiten von 15 Min. —, so



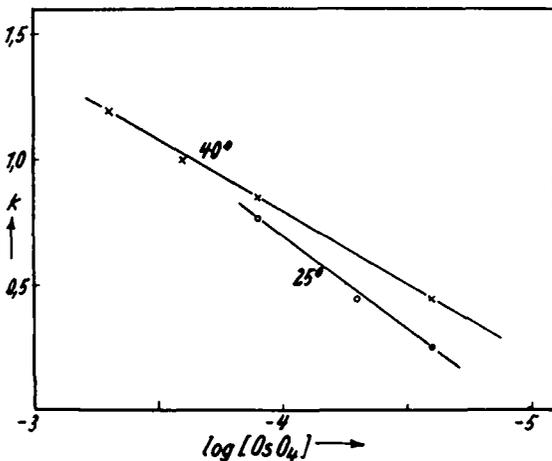
Abbild. 2. Geschwindigkeitskurven bei verschiedenen Temperaturen.

<sup>2)</sup> Vergl. Gmelins Handb. d. anorgan. Chem. Syst.-Nr. 8. Jod, Lief. 2, S. 576.  
<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, O. Ehrhart u. O. Schneider, B. 46, 1664 [1913].

ergibt sich zwischen  $13.5^{\circ}$  und  $25^{\circ}$ , berechnet für  $10^{\circ}$ , der Wert von  $T. K. = 1.34$ ; zwischen  $25^{\circ}$  und  $40^{\circ}$ , gleichfalls für  $10^{\circ}$  berechnet, aber der Wert von  $T. K. = 1.27$ . Die beschleunigende Wirkung der Temperatur auf die R. G. ist also auch in den Anfangsstadien der Reaktion ein wenig kleiner, wenn das betrachtete Temperaturintervall höher gewählt wurde. Diese Erscheinung steigert sich natürlich mit zunehmender Reaktionszeit und führt schließlich zu den schon erwähnten Werten des  $T. K.$ , die kleiner als 1 sind.

Zur Erklärung dieses merkwürdigen Temperatureinflusses kann wieder die Hemmung der Reaktion durch eine chemische Umsetzung des Katalysators während des Reaktionsverlaufs herangezogen werden. Die Versuche zeigen, daß diese Umsetzung und damit auch die Hemmung der Reaktion mit zunehmender Temperatur größer wird, was bei bestimmten Versuchsbedingungen zu einer kleineren R. G. bei höherer Temperatur führen kann.

Gleichfalls eigenartig ist der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die R. G. Die zu erwartende lineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeitskonstante ( $k$ ) und der Konzentration des  $OsO_4$  ist — auch wenn wieder nur die Anfangsstadien der Reaktion berücksichtigt werden — nicht vorhanden. Es zeigt sich vielmehr, daß  $k$  linear mit  $\log [OsO_4]$  ansteigt, wie aus der Abbild. 3 ersichtlich ist. Die Tatsache, daß bei  $25^{\circ}$  eine etwas steilere Gerade erhalten wird als bei  $40^{\circ}$ , hängt wohl wieder mit der Zunahme der Hemmung der Reaktion, durch Inaktivierung des Katalysators bei Erhöhung der Temperatur, zusammen.



Abbild. 3. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Katalysatorkonzentration.

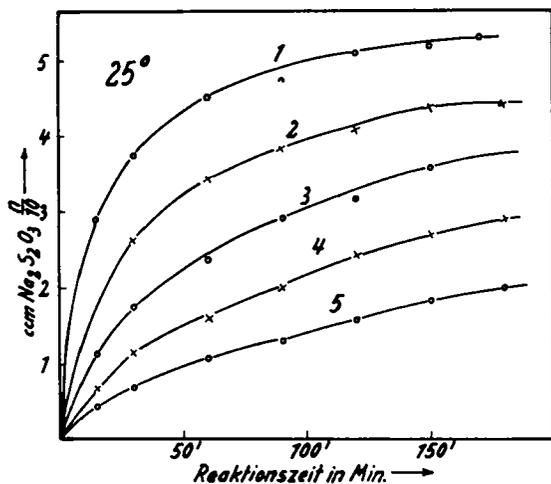
Die logarithmische Beziehung zwischen der R. G. und der Katalysatorkonzentration wird vielleicht durch die sehr große katalytische Wirksamkeit des  $OsO_4$  verursacht. Da die R. G. auch bei kleiner Konzentration des  $OsO_4$  sehr groß ist, kann sie anscheinend nur in gewissen Grenzen linear mit der Konzentration dieses Stoffes ansteigen und muß bei weiterer Erhöhung derselben etwas zurückbleiben bzw. sich einem Grenzwert nähern, wodurch dann schließlich der logarithmische Verlauf verursacht wird.

Fügt man dem Reaktionsgemisch mit  $OsO_4$  als Katalysator anorganische Salze hinzu, die keine chemische Umsetzung mit den Reaktionskomponenten oder den Reaktionsprodukten ergeben und auch den Katalysator nicht verändern, oder die Acidität der Lösung beeinflussen, die also in gewissem Sinne als Fremdstoffe der Reaktion zu betrachten sind, so ist allgemein eine Herabsetzung der R. G. zu beobachten. Einige G. K. bei Anwesenheit von  $NiSO_4$

Gerade erhalten wird als bei  $40^{\circ}$ , hängt wohl wieder mit der Zunahme der Hemmung der Reaktion, durch Inaktivierung des Katalysators bei Erhöhung der Temperatur, zusammen. Die logarithmische Beziehung zwischen der R. G. und der Katalysatorkonzentration wird vielleicht durch die sehr große katalytische Wirksamkeit des  $OsO_4$  verursacht. Da die R. G. auch bei kleiner Konzentration des  $OsO_4$  sehr groß ist, kann sie anscheinend nur in gewissen Grenzen linear mit der Konzentration dieses Stoffes ansteigen und muß

in verschiedener Konzentration zeigt die Abbild. 4. Es ist ersichtlich, daß dieses Salz die R. G. stark herabsetzt. In die Tafel 2 sind für verschiedene Salze die Konstanten der Anfangsgeschwindigkeit ( $k_{15}$ ) eingetragen, und zwar für Reaktionsgemische, die — bei sonst gleichen Versuchsbedingungen — das betreffende Salz immer

in 0.1 molarer Konzentration enthalten; der erste Zahlenwert dieser Tafel gibt die Konstante für das Reaktionsgemisch ohne Fremdstoffzusatz an. Es ist zunächst allgemein festzustellen, daß die R. G. der mit  $\text{OsO}_4$  katalysierten Reaktion in hohem Maße durch Fremdstoffe beeinflussbar ist. Weiterhin zeigen die Zahlenwerte der Tafel 2, daß sowohl Kationen als auch Anionen die R. G. zu hemmen vermögen. Dies geht aus der verschieden starken hemmenden Wirkung des  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  einerseits und der Sulfate des Ni und Co andererseits hervor. Die Ionen



Abbild. 4. Hemmung der Reaktion durch  $\text{NiSO}_4$ .  
 Kurve 1: Ohne Nickelsalz; Kurve 2: 0.010 Mol/l;  
 Kurve 3: 0.025 Mol/l; Kurve 4: 0.05 Mol/l;  
 Kurve 5: 0.10 Mol/l.

dieser Schwermetalle und das Sulfation hemmen die Reaktion stark; die Wirkungen sind der Größenordnung nach gleich den Hemmungen die bei der Reaktion mit  $\text{RuCl}_3$  als Katalysator beobachtet wurden. Bezüglich der Schwermetallionen trifft dies auch für die Reaktion mit  $\text{VOSO}_4$  als Katalysator zu. Chlorionen und Natriumionen hemmen die Reaktion nur wenig, letztere anscheinend überhaupt nicht. Merkwürdig ist die Wirkung der Mangansalze; sowohl bei Anwesenheit des Sulfats als auch des Chlorids wurden größere Konstanten erhalten als bei Zusatz der entsprechenden Natriumsalze. Diese Feststellung entspricht einer geringen beschleunigenden Wirkung des  $\text{Mn}^{++}$ , da angenommen werden kann, daß eine solche beschleunigende Wirkung teilweise die hemmende Wirkung der Anionen aufhebt. Die beschleunigende Wirkung des Manganions kann direkt nicht beobachtet werden, weil auch die Reaktion ohne Anwesenheit eines Katalysators — wie diesbezügliche Versuche bewiesen haben — durch  $\text{MnSO}_4$  und  $\text{MnCl}_2$  in geringem Maße gehemmt wird. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß bereits W. Ostwald<sup>4)</sup> eine geringe beschleunigende Wirkung des  $\text{MnCl}_2$  auf die Reaktion zwischen  $\text{HBrO}_3$  und  $\text{HJ}$  beobachtet hat.

Tafel 2. Temperatur: 25°.

Salz . . . . .	—	$\text{NiSO}_4$	$\text{CoSO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MnSO}_4$	$\text{MnCl}_2$	$\text{NaCl}$
$k_{15}$ . . . . .	0.7859	0.0840	0.1115	0.1345	0.2038	0.6416	0.6085

<sup>4)</sup> Ztschr. physik. Chem. 2, 145 [1888].

Bezüglich der theoretischen Erklärung der beobachteten Hemmungswirkungen der Schwermetallionen sei auf die betreffenden Ausführungen der II. Mitteil. hingewiesen. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß es sich — besonders im Hinblick auf die Tatsache, daß auch Anionen die Reaktion stark hemmen — um Elektrolytwirkungen (Salzeffekte) im Sinne der Brönstedtschen Theorie handelt. Für diese Annahme spricht besonders die Feststellung, daß bei der Hemmung der R. G. durch Nickelsulfat — dessen Wirkung hier am eingehendsten untersucht wurde —, die Abnahme des Wertes der Konstante der Anfangsgeschwindigkeit ( $k_{1s}$ ) mit zunehmender Fremdsalzkonzentration ( $c$ ) ziemlich genau durch die Gleichung:  $\log k_0 - \log k_{1s} = b \sqrt{c}$  ( $k_0$  = Geschwindigkeitskonstante des Reaktionsgemisches ohne Fremdstoff) wiedergegeben werden kann. Dies geht aus der Konstanz der  $b$ -Werte in der Tafel 3 hervor. Die Gleichung  $\log k_0 - \log k_{1s} = \beta \cdot c$ , deren Gültigkeit vielfach bei verschiedenen Inhibitorwirkungen festgestellt wurde, ergibt in diesem Falle keine konstanten Werte für  $\beta$ .

Tafel 3.

$C_{NiSO_4}$ Mol/l	$k_{1s}$	$b$	$\beta$
—	0.7859	—	—
0.010	0.4309	2.61	26.1
0.025	0.2303	3.37	21.3
0.05	0.1319	3.46	15.5
0.10	0.0840	3.07	9.7

Die Versuche mit EisenIII-chlorid als Katalysator wurden zunächst so durchgeführt, daß eine Hydrolyse dieses Salzes vor Beginn der Reaktion nach Möglichkeit nicht stattfinden konnte. Um dies zu erreichen wurde der Katalysator nicht in Wasser, sondern stets in Salzsäure entsprechender Konzentration aufgelöst. Als erstes Ergebnis der Versuche konnte die verhältnismäßig schwache katalytische Wirksamkeit des EisenIII-Ions auf die Oxydation des Jodions mit Chlorat festgestellt werden. Zahlenmäßig läßt sich dies im Vergleich zur Wirksamkeit des  $OsO_4$  bei 25° etwa durch das Verhältnis 1:70 ausdrücken; d. h. eine 70-mal größere Konzentration des  $FeCl_3$  als des  $OsO_4$  ergibt ungefähr die gleiche R. G. Bei der Temperatur von 40° ist dies Verhältnis etwa 1:40, was wohl damit zusammenhängt, daß die Reaktion mit  $OsO_4$  als Katalysator — wie wir sahen — einen sehr kleinen, die durch  $FeCl_3$  katalysierte aber einen größeren Temperaturkoeffizienten hat. Der Einfluß der Säurekonzentration auf die Reaktion ist recht gering. Wohl wird bei Erhöhung der Konzentration der Salzsäure auch die R. G. größer, aber die Anfangsgeschwindigkeiten sind — wie aus der Tafel 4 ersichtlich ist — nicht einmal der Quadratwurzel aus der Säurekonzentration proportional.

Tafel 4.

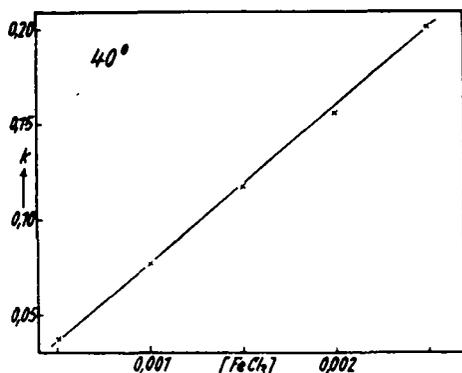
[HCl]	$k_{1s}$	$k_{1s}/[HCl]$	$k_{1s}/\sqrt{[HCl]}$
0.05	0.1450	2.90	0.648
0.07	0.1715	2.45	0.647
0.12	0.1744	1.45	0.504
0.22	0.1771	0.81	0.378
0.42	0.2019	0.48	0.312

Reaktionstemperatur: 40°; Konzentration d.  $FeCl_3$ :  $2 \times 10^{-3}$  Mol/l.

Diese Feststellung kann, bei Berücksichtigung der stark beschleunigenden Wirkung der Salzsäure auf die Reaktion ohne Katalysator bzw. bei Anwesenheit von  $\text{OsO}_4$ , als eine teilweise Hemmung der mit  $\text{FeCl}_3$  katalysierten Reaktion durch die Säure aufgefaßt werden. Anscheinend wirkt die Säure in 2-facher Richtung: stark beschleunigend durch Häufung der H-Ionen in der Nähe der zu oxydierenden Jodionen und etwas schwächer hemmend, wohl durch Veränderung (Inaktivierung) des Katalysators etwa durch Zurückdrängung einer noch bestehenden geringfügigen Hydrolyse des  $\text{FeCl}_3$ . Als Resultat beider Wirkungen ergibt sich dann eine geringe Beschleunigung durch Säurezusatz. Es scheinen hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie bei der Reaktion mit  $\text{RuCl}_3$  als Katalysator, nur in quantitativer Beziehung überwiegt die Beschleunigung, nicht die Hemmung.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion mit  $\text{FeCl}_3$  als Katalysator ist etwas größer und beträgt zwischen  $25^\circ$  und  $40^\circ$  T. K. = 1.73, für  $10^\circ$  berechnet. Aber auch dieser Wert entspricht eigentlich nicht einem „normalen“ Verhalten der Reaktion bei Temperaturerhöhung. Anscheinend sind außer dem direkten Temperatureinfluß (Erhöhung der Zahl der aktivierten Moleküle), auch noch indirekte Wirkungen vorhanden (etwa Verschiebung eines chemischen Gleichgewichts), die dem direkten Einfluß entgegenwirken, weshalb der Gesamteinfluß geringer wird. Diese Erscheinung wurde bei Verwendung aller bisher erprobter Katalysatoren für die erforschte Reaktion beobachtet, mit Ausnahme des  $\text{VOSO}_4$  als Katalysator, das ein „normales“ Verhalten der Reaktion bei Temperaturerhöhung verursacht<sup>5)</sup> (T. K. = 2.87, für  $10^\circ$ ). In allen anderen Fällen sind die Werte für den T. K., eben durch die vermuteten und teilweise nachgewiesenen Nebeneinflüsse, unerwartet niedrig.

Zwischen der R. G. und der Konzentration des  $\text{FeCl}_3$  wurde direkte Proportionalität beobachtet, was aus dem linearen Anstieg der k-Werte mit zunehmender Katalysatorkonzentration (Abbild. 5) hervorgeht. Auch in dieser Beziehung ist also die katalytische Wirkung des  $\text{FeCl}_3$  ähnlicher der des  $\text{RuCl}_3$  als der Wirkung des  $\text{OsO}_4$ . — Durch Fremdsalze ist die Reaktion mit



Abbild. 5. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (k) von der Katalysatorkonzentration.

$\text{FeCl}_3$  als Katalysator sehr wenig beeinflussbar. Es können zwar geringfügige Hemmungen, ja auch Beschleunigungen, beobachtet werden, aber die Abnahme der k-Werte betragen bei 0.1 molarer Konzentration der Fremdsalze höchstens rund 18%, während bei den Reaktionen mit den anderen Katalysatoren, bei gleichen Versuchsbedingungen, auch Abnahmen der k-Werte um fast 90% beobachtet werden (vergl. die Tafel 2). Einige Konstanten der Anfangsgeschwindigkeiten ( $k_{16}$ ), die bei Zusatz verschiedener Salze (Konz. 0.1 Mol/l) erhalten wurden, sind in Tafel 5 verzeichnet. Es ist ersichtlich, daß, außer den

<sup>5)</sup> Vergl. die I. Mittel.: Arh. Hemiju Tehnoj. 12, 12 [1938]; C. 1939 I, 9.

Tafel 5.

Salz...	—	NiSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	NaCl	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MnCl <sub>2</sub>
k <sub>15</sub> ....	0.1963	0.1850	0.1771	0.1663	0.1689	0.1609	0.1607	0.2018

Temperatur: 40°; Konzentration d. FeCl<sub>3</sub>: 2.10<sup>-3</sup> Mol/l.

geringfügigen Hemmungen der anderen Salze, das MnCl<sub>2</sub> eine gleichfalls geringe Erhöhung der R. G. bewirkt; erhöht man die Konzentration dieses Salzes auf 0.25 Mol/l, so wird k<sub>15</sub> = 0.2244 erhalten, so daß die beschleunigende Wirkung des Mn<sup>++</sup> als sicher nachgewiesen erscheint.

Die Tatsache, daß die hemmende Wirkung der Salze auf die R. G. bei dieser Reaktion nur gering ist, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Katalysatorkonzentration in diesem Falle verhältnismäßig groß gewählt werden muß. Ist aber die Katalysatorkonzentration groß, so können die Eisen III-Ionen durch Fremdionen — gemäß der früher vertretenen theoretischen Ansichten<sup>6)</sup> — aus der Wirkungssphäre der Jodionen nicht so leicht verdrängt werden; ihre katalytische Wirkung wird also nicht so leicht aufgehoben.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde mit Katalysatorlösungen gearbeitet, in denen das FeCl<sub>3</sub> teilweise hydrolysiert war. Es wurde versucht, ähnliche Versuchsbedingungen wie bei der Verwendung von RuCl<sub>3</sub> als Katalysator zu erreichen, um festzustellen, ob ein Hydrolysenprodukt des FeCl<sub>3</sub> die Reaktion vielleicht gleichfalls besser katalysiert als die Eisen III-Ionen. Eine direkte Bestätigung dieser Annahme konnte aber durch die Versuche nicht erfolgen, wenn auch der Einfluß der Säurekonzentration auf die R. G. bei den früheren Versuchen eine solche Vermutung besonders nahelegt. Da die Ergebnisse der Versuche mit dem hydrolysierten FeCl<sub>3</sub> außerdem — im Gegensatz zu den gleichen Versuchen mit RuCl<sub>3</sub> — mit verhältnismäßig großer Unsicherheit behaftet sind, werden sie nicht näher besprochen.

### Beschreibung der Versuche.

Die besprochenen Messungen der R. G. erfolgten unter gleichen Bedingungen, wie die in der II. Mitteil. beschriebenen. Als Katalysatoren dienten Osmiumsäure Erg. B. 5 und Eisenchlorid kryst. zur Analyse von Kahlbaum. Die Konzentrationen des Jodids und Chlorats waren bei allen Versuchen: KJ 0.05 Mol/l und KClO<sub>3</sub> 0.005 Mol/l. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden nach:

$$+ d [J] / d t = k [KJ] [KClO_3 / 6]$$

berechnet, mit der Minute als Zeiteinheit. Die nach dieser Gleichung berechneten k-Werte ergaben oft — wenn auch nicht immer — bei Verwendung von FeCl<sub>3</sub> als Katalysator, innerhalb eines Versuches für verschiedene Reaktionszeiten, gute Konstanz. War der Katalysator OsO<sub>4</sub>, so nahmen die k-Werte — wie schon besprochen — wegen der Veränderung des Katalysators durchweg ab. Diese chemische Veränderung des Katalysators, die ein in katalytischer Beziehung inaktives Reaktionsprodukt ergab, wurde durch folgenden Versuch nachgewiesen: Es wurde 1 ccm OsO<sub>4</sub> 0.01 Mol/l mit 10 ccm KJ 0.005 Mol/l und 10 ccm HCl 1.0 Mol/l zusammengemischt; nach einigen Minuten bildete sich bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelgrüne Lösung. Nun wurden 10 ccm KClO<sub>3</sub> 0.005 Mol/l hinzugefügt und nach 2.5 Min. das ausgeschiedene Jod titriert, wobei 0.2 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbraucht wurden. In einem zweiten Versuch wurden dieselben Lösungen zusammengemischt, das OsO<sub>4</sub> aber zum Schluß (nach der Zugabe des KClO<sub>3</sub>) hinzugegeben und gleichfalls nach 2.5 Min. titriert. Der Verbrauch an n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war jetzt 2.5 ccm. Dies Ergebnis bestätigt die Annahme, daß KJ und HCl das OsO<sub>4</sub> in eine katalytisch unwirksame Osmiumverbindung überzuführen vermögen. —

<sup>6)</sup> Vergl. die II. Mitteil.: B. 72, 1494 (1939).

Zum Nachweis der Wirkung des  $Mn^{++}$  auf die Oxydation des Jodids mit Chlorat ohne Katalysator wurden Lösungen von  $KJ$ ,  $KClO_3$  und  $HCl$  entsprechender Konzentration zusammengemischt und mit Zusatz von  $MnCl_2$  bzw.  $MnSO_4$  und ohne Zusatz einige Tage bei Zimmertemperatur stengelassen. Bei der sodann vorgenommenen Titration wurden für 25 ccm der Lösung ohne Mangansalz 0.41 ccm  $n_{/10}$ - $Na_2S_2O_3$  verbraucht, während bei Anwesenheit von  $MnCl_2$  in 0.1-n. bzw.  $MnSO_4$  gleichfalls in 0.1-n. Konzentration 0.18 bzw. 0.13 ccm Thiosulfatlösung zur Bindung des freien Jods notwendig waren. Die Mangansalze hemmen also auch die Reaktion, die ohne Katalysator vor sich geht. Allerdings kann diese Wirkung auch durch das betreffende Anion verursacht werden. — Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch Kupfersalze — in geringen Konzentrationen angewandt — die Oxydation des Jodids durch Chlorat etwas katalytisch zu beschleunigen vermögen.

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

## 72. Alfred Pongratz und Helmut Wüstner: Über das Verhalten von Azobenzol und Hydrazobenzol gegenüber Methyljodid; ein Beitrag zur Kenntnis der Benzidinumlagerung.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 3. April 1940.)

In einer früheren Mitteilung hat der eine von uns berichtet<sup>1)</sup>, daß Azobenzol mit Methyljodid in Reaktion tritt. Die Beobachtung wurde anlässlich der Darstellung von Jodmethylaten des Dimethylaminoazobenzols bzw. des 4-Acetamino-4'-dimethylamino-azobenzols gemacht, als wir uns vergewissern wollten, daß sich Jodmethyl in zweifelsfreier Weise an die Dimethylaminogruppen anlagert. Um so überraschender war es damals für uns feststellen zu müssen, daß Azobenzol in überschüssigem Jodmethyl gelöst beim Erhitzen auf Temperaturen um  $100^\circ$  reagiert, obwohl das Molekül keine Dimethylaminogruppe enthält. Nach dem Abkühlen der ursprünglich klaren Lösung finden sich darin zahlreiche bronzeglänzende Krystalle, die sich vom Azobenzol durch Aussehen, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Die neue Verbindung läßt sich aus Glykolmonomethyläther oder etwas wasserhaltigem Aceton oder auch aus einer alkohol. Kaliumjodidlösung umkrystallisieren.

Die Verbindung enthält außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff noch beträchtliche Mengen Jod. Die Auswertung der Elementaranalyse führte uns auf eine Verbindung, die als Tetramethylbenzidin-dijodmethylat-tetrajodid anzusprechen ist. Solche Perjodide sind bekanntlich nicht selten; es sei in diesem Zusammenhang an das Dijodid des Phenyltrimethylammoniumjodids erinnert, das sich leicht aus Phenyltrimethylammoniumjodid und freiem Jod bildet<sup>2)</sup>. Eine andere derartige Verbindung

<sup>1)</sup> A. Pongratz, G. Markgraf u. E. Mayer-Pitsch, B. 71, 1293 [1938].

<sup>2)</sup> F. W. Dafert, Monatsh. Chem. 4, 500 [1883]; wir selbst konnten die Bildung dieser Verbindung beobachten, als wir eine wäbr. Lösung von Phenyltrimethylammoniumjodid und  $NaNO_3$  und Salzsäure behandelten.