

38. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil II: Die säurekatalysierte Reaktion

14. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von **H. Dahn** und **Lotte Loewe**

(19. XI. 59)

Lässt man die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO_2 in ca. 0,1 M oder stärkerer HClO_4 ablaufen, so kann man Säurekatalyse beobachten. Die Reaktion lässt sich bei 0° leichter in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) als in Wasser untersuchen, daher sei zuerst die kinetische Analyse in diesem Mischlösungsmittel besprochen.

Dioxan-Wasser. Die meisten Versuche wurden nach der «Alkali-Stop»-Methode durchgeführt (Teil I), ergänzt durch einige direkte Messungen in der Kühlzelle (Nr. 249, 250, 251, 327, 328 in Tab. 1). Beide Methoden ergaben übereinstimmende Resultate. Bei mehrfachem Überschuss an salpetriger Säure und HClO_4 über Ascorbinsäure zeigten die Reaktionen Kinetik 1. Ordnung in Ascorbinsäure, d. h. bei der Darstellung von $\log(D - D_\infty)$ gegen t geradlinigen Verlauf über annähernd oder mehr als 90% der Reaktion (Fig. 1)²⁾: $v = k_1^{\text{beob.}} [\text{Asc}]$. Gegen Ende der Reaktion

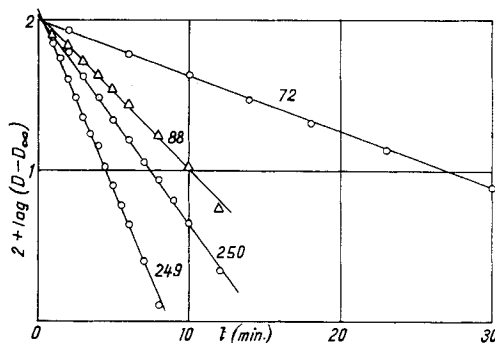


Fig. 1. Reaktionsverlauf 1. Ordnung bei der säurekatalysierten Ascorbinsäure-Oxydation durch HNO_2 ($1,6 \cdot 10^{-3}$ bis $4,0 \cdot 10^{-3}$ M) in 0,1- bis 0,2 M HClO_4

6°; Dioxan-Wasser 40:60 (Konzentrationsangaben und Konstanten 1. Ordnung s. Tab. 1)

war meist Verlangsamung zu beobachten; dies hängt damit zusammen, dass der HNO_2 -Überschuss nicht gross genug war, um wirklich über die ganze Reaktionszeit als konstant betrachtet zu werden. Zur Bestätigung der 1. Reaktionsordnung wurde die Ausgangskonzentration an Ascorbinsäure verdoppelt, wobei sich k_1 nur innerhalb der Versuchsunauigkeit änderte (Nr. 79, 80 in Tab. 1).

¹⁾ 13. Mitt.: H. DAHN, LOTTE LOEWE, E. LÜSCHER & R. MENASSÉ, *Helv.* 43, 287 (1960).

²⁾ Wir benutzen hier und im folgenden die unteren Indices (k_1 , k_2 usw.) zur Bezeichnung der Ordnung der Konstanten.

Varierte man den Überschuss an HNO_2 bei praktisch konstanter Acidität, so änderte sich k_1 annähernd proportional der HNO_2 -Konzentration³⁾ (Fig. 2): $v \sim [\text{HNO}_2]$. Schliesslich wurde bei gleichbleibenden Ascorbinsäure- und HNO_2 -Anfangs-

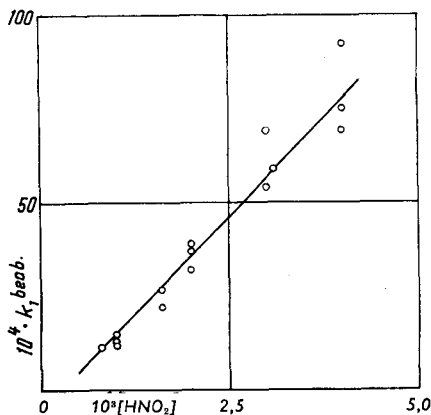


Fig. 2. Säurekatalysierte Ascorbinsäure-Oxydation

Variation der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ($k_1^{\text{beob.}}$) mit der HNO_2 -Konzentration bei (annähernd) konstanter Acidität; $[\text{HClO}_4] = 0,196$ bis $0,199$ M; $[\text{Ascorbinsäure}] = 0,2 \cdot 10^{-3}$ M; 0° ; Dioxan-Wasser 40:60 (v/v)

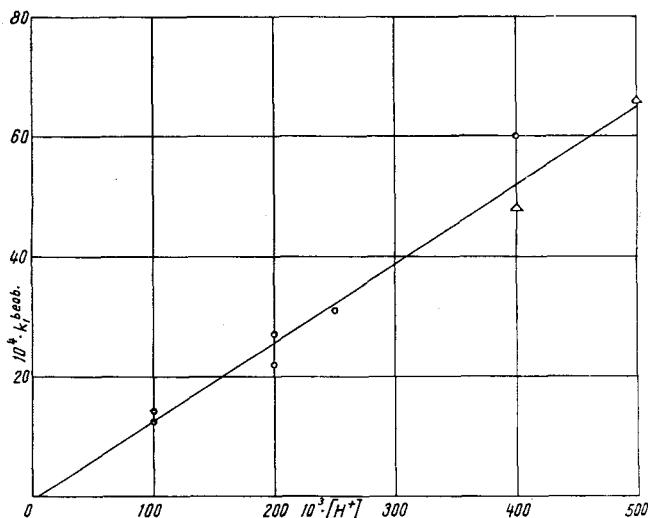


Fig. 3. Säurekatalysierte Ascorbinsäure-Oxydation

Variation der beobachteten Geschwindigkeitskonstanten ($k_1^{\text{beob.}}$) mit $[\text{H}^+]$ bei konstanter HNO_2 -Anfangskonzentration ($1,6 \cdot 10^{-3}$ M). Ascorbinsäure-Anfangskonzentration $0,2$ M (\circ) bzw. $0,4$ M (Δ); 0° ; Dioxan-Wasser (40:60 v/v)

³⁾ Als HNO_2 -Konzentration $[\text{HNO}_2]$ bezeichnen wir hier und im folgenden die stöchiometrische Gesamtkonzentration, die sich aus der Menge des angewendeten Natriumnitrits bzw. der zugesetzten Säure ergibt, ohne Berücksichtigung der Frage, welche Partikeln wirklich in Lösung vorliegen. $[\text{Asc}^0]$, $[\text{Asc}^-]$, $[\text{Asc}^{\text{asc}}]$ = Konzentration an Ascorbinsäure bzw. Ascorbat-Ion bzw. Gesamtkonzentration.

konzentrationen die Acidität zwischen 0,098 M und 0,498 M variiert: die Gesamtgeschwindigkeit änderte sich annähernd proportional $[H^+]$ (Fig. 3): $v \sim [H^+]$. Zusammensetzung der drei so gewonnenen Proportionalitäten ergibt: $v = k_1 [Asc] = k_3 [H^+] [HNO_2] [Asc]$. Die Frage, ob in diese Proportionalität $[Asc^o]$ oder $[Asc^-]$ einzusetzen ist, lässt sich leicht zugunsten von $[Asc^o]$ entscheiden; denn wenn man statt dessen $[Asc^-]$ einsetzt, erhält man den Ausdruck $v = k_3' [H^+] [HNO_2] [Asc^-]$; dieser lässt sich umformen in $v = k_3' K_{Asc} [HNO_2] [Asc^o]$, liefert also eine $[H^+]$ -unabhängige Kinetik⁴⁾ (wenigstens solange Ascorbinsäure praktisch zu 100% undissoziiert vorliegt, was für eine schwache Säure ($K_{Asc} = 6,0 \cdot 10^{-6}$) in 0,1 bis 0,5 M $HClO_4$ zutrifft). Einsetzen von $[Asc^o]$ dagegen ergibt nach Gl. (1) Proportionalität zu $[H^+]$, in Übereinstimmung mit der Erfahrung:

$$v = k_3^{oH} [H^+] [HNO_2] [Asc^o]. \quad (1)$$

Angesichts der geringen Dissoziation kann man $[Asc^o] = [Asc^s]$ setzen; die optische Bestimmung liefert hier $[Asc^s]$, daher gilt bei genügender Acidität:

$$v = k_1 [Asc^s] = k_3^{oH} [H^+] [HNO_2] [Asc^s]. \quad (2)$$

Die Versuche, die zur Berechnung von k_3^{oH} dienen können, sind in Tab. 1 zusammengefasst.

In unseren Versuchen war $HClO_4$ in 100- bis 1000fachem Überschuss über die anderen Reagentien. Die Ionenstärke der Lösung blieb daher bei Variation von $[HNO_2]$ und $[Asc^s]$ bei konstanter Acidität praktisch unverändert, dagegen nicht bei Variation der Säurekonzentration. Um den Einfluss der Ionenstärke abzuschätzen, wurde bei gleichbleibender Acidität die Ionenstärke durch Zusatz von 0,1 M $NaClO_4$ verdoppelt (Nr. 67, 72, Tab. 1); die Geschwindigkeit wurde dadurch nur unwesentlich erhöht. Eine Kontrolle bei höheren Ionenstärken war infolge der ungenügenden Löslichkeit von $NaClO_4$ in Dioxan-Wasser nicht möglich. – Im Zusammenhang mit Aciditätsfunktionen (s. u.) brauchen Salzeffekte der starken Säuren nicht besonders berücksichtigt zu werden.

Bevor eine Auswertung von k_3^{oH} auf Grund der beobachteten k_1^{bco} -Werte möglich ist, sind noch Korrekturen für Konkurrenzreaktionen, die die gleichen Produkte liefern, anzubringen; denn wir haben es praktisch immer mit gemischten Reaktionen zu tun (s. Teil VI). Die vervollständigte Reaktionsgleichung lautet:

$$v = k_1^{bco} [Asc^s] = k_3^{oH} [H^+] [HNO_2] [Asc^o] + k_3^o [HNO_2]^2 [Asc^o] + k_3^- [HNO_2]^2 [Asc^-]. \quad (3)$$

Die beiden letzten Terme auf der rechten Seite von Gleichung (3) entsprechen den in Teil III berechneten Reaktionen⁵⁾; sie werden im folgenden auch « k_3^o -Term» und « k_3^- -Term» genannt. Man kann also aus den gemessenen k_1^{bco} durch Subtraktion der

⁴⁾ Zur Frage des Nachweises dieser kinetischen Form vgl. Teil VI.

⁵⁾ Wie in Teil III ausgeführt wird, setzt die Ermittlung von k_3^o und k_3^- ihrerseits die Kenntnis von k_3^{oH} als Korrekturfaktor voraus. Wir verfahren daher so, dass wir zunächst unkorrigierte k_3^{oH} berechneten, diese zur Korrektur erster Näherung von k_3^o und k_3^- benutzen und mittels dieser Werte k_3^{oH} in erster Näherung korrigierten. Die verbesserten Konstanten wurden zu wechselseitigen Korrekturen zweiter Näherung benutzt und so fort, bis eine Wiederholung keine signifikante Änderung der drei Konstanten mehr brachte.

Korrekturterme ein korrigiertes $k_1^{\text{kor.}}$ gewinnen, das nunmehr Gleichung (2) entspricht. Um dies durchzuführen, setzen wir in Gl. (3)

$$[\text{Asc}^{\circ}] = [\text{Asc}^{\text{s}}]; \text{ sowie } [\text{Asc}^{-}] = K_{\text{Asc}} \cdot [\text{Asc}^{\text{s}}]/[\text{H}^{+}].$$

Umformung ergibt:

$$k_1^{\text{kor.}} = k_1^{\text{beob}} - k_3^{\circ} [\text{HNO}_2]^2 - k_3^{-} K_{\text{Asc}} [\text{HNO}_2]^2/[\text{H}^{+}] = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^{+}] [\text{HNO}_2]. \quad (4)$$

Die in Gl. (4) enthaltenen Korrekturterme sind in Tab. 1 aufgenommen. Es zeigt sich, dass unter den gewählten Bedingungen nur der « k_3° -Term» merklich zur Gesamtgeschwindigkeit beiträgt, und auch dies vor allem bei relativ niedriger Acidität. Bei

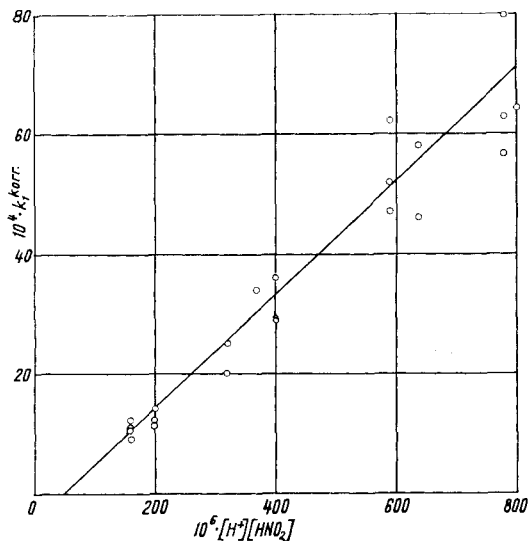


Fig. 4. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure

$k_1^{\text{kor.}}$ als Funktion von $[\text{H}^+][\text{HNO}_2]$ mit Regressions-Gerade⁶⁾; 0°; Dioxan-Wasser (40:60 v/v).

hoher Acidität und relativ niedriger $[\text{HNO}_2]$ stammt die beobachtete Geschwindigkeit praktisch ausschliesslich von der gesuchten Reaktion nach Gl. (1).

$k_1^{\text{kor.}}$ sollte nach Gl. (5) nur noch abhängig sein von $[\text{H}^+][\text{HNO}_2]$:

$$k_1^{\text{kor.}} = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+][\text{HNO}_2]. \quad (5)$$

Um dies zu kontrollieren, wurde $k_1^{\text{kor.}}$ gegen $[\text{H}^+][\text{HNO}_2]$ aufgetragen (Fig. 4): nach Gl. (5) ist eine Gerade durch den Nullpunkt mit der Steigung k_3^{OH} zu erwarten. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelegte Gerade schneidet die Ordinate im Wert -4 , d. h. innerhalb der Fehlergrenze im Nullpunkt, ein Zeichen dafür, dass keine wesentlichen Konkurrenzreaktionen übersehen wurden. k_3^{OH} lässt sich nach Gl. (5) für jeden Versuch individuell ausrechnen (Tab. 1). Der Mittelwert⁶⁾ liegt bei $k_3^{\text{OH}} = 7,7 \pm 1,2 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$.

⁶⁾ Da bei gleicher relativer Genauigkeit der Versuchsergebnisse die hohen Zahlenwerte bei der linearen Regression stärker ins Gewicht fallen als die niedrigen, ziehen wir zur Berechnung von k_3^{OH} die Bildung des arithmetischen Mittels vor.

Phenylhydroxytetronsäure reagiert unter vergleichbaren Bedingungen ein wenig langsamer als Ascorbinsäure, doch ist der Unterschied nicht gross (s. Tab. 2). Zur Auswertung analog den Ascorbinsäure-Versuchen sollten die Korrekturgrössen k_3^o und k_3^- für Phenylhydroxytetronsäure in Dioxan-Wasser bekannt sein; sie wurden jedoch nicht bestimmt, sondern es wurden die k_3^o - und k_3^- -Werte der Ascorbinsäure eingesetzt. Da in Wasser Ascorbinsäure und Phenylhydroxytetronsäure sich in den Korrekturkonstanten nur um 20–30% unterscheiden und da die beiden Korrektur-

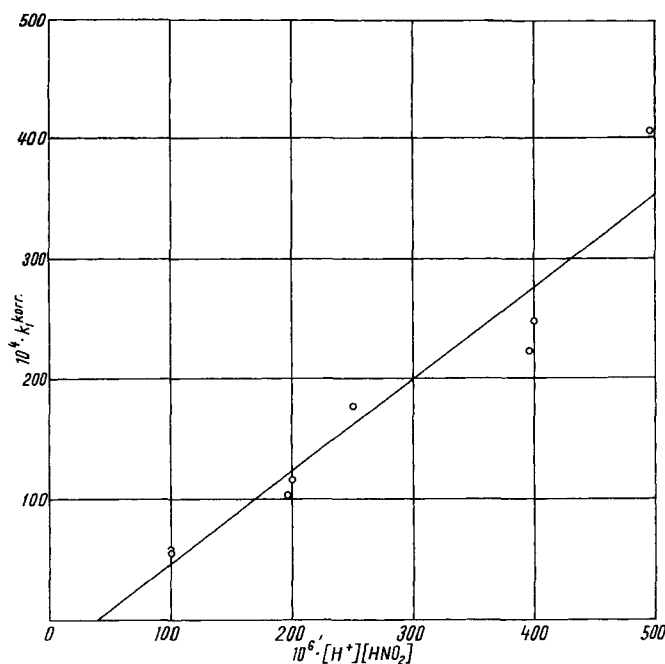


Fig. 5. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure

k_1^{korr} als Funktion von $[H^+] [HNO_2]$ mit Regressions-Gerade⁶⁾;
 $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$; Wasser

terme zusammen 20% der Messwerte ($k_1^{beob.}$ von Tab. 2) nicht überschreiten, liegt der so begangene Fehler sicher innerhalb der Fehlergrenze unserer Methode. Es resultiert: $k_3^{oH} = 4,9 \pm 1,2 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$.

In Wasser verläuft die säurekatalysierte Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO_2 etwa 10mal rascher als in Dioxan-Wasser. Daher machte ihre Messung zunächst beträchtliche Schwierigkeiten: senkt man die Säurekonzentration, um die Reaktion zu verlangsamen, so gelangt man bald in einen pH-Bereich (Säurekonz. $< 0,1 \text{ M}$), in dem Konkurrenzreaktionen (vgl. Teil III) überhandnehmen. Es gelang zwar, Reaktionen mit Halbwertszeiten von ca. 30 sec und darunter noch sicher zu verfolgen; die Anwendung blieb indessen auf einen recht engen pH-Bereich eingeschränkt. Die graphischen Darstellungen von $\log (D - D_\infty)$ gegen die Zeit liessen

erkennen, dass die Reaktionen wiederum gut der 1. Ordnung in Ascorbinsäure folgten; die Werte in Tab. 3 zeigen, dass auch hier bei Säurekonzentrationen $< 0,5$ M HClO_4 annähernde Proportionalität der Geschwindigkeitskonstanten $k_1^{\text{beob.}}$ mit $[\text{H}^+]$ und mit $[\text{HNO}_2]$ besteht, d. h. Gl. (2) gilt auch für wässrige Lösung. Die Konstante k_3^{OH} von Gl. (2) für wässrige Lösung wurde wie oben für Dioxan-Wasser bestimmt; die in Gl. (4) einzusetzenden Korrekturterme für Konkurrenzreaktionen setzen die Kenntnis der Grössen k_3^{O} und k_3^{H} voraus (vgl. Teil III)⁵⁾. Es wurde ermittelt: $k_3^{\text{OH}} = 63 \pm 10 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$. (Tab. 3 und Fig. 5).

Bevor unsere Messtechnik die Verfolgung des raschen Reaktionsablaufes in Wasser gestattete, wurde versucht, durch Senken von $[\text{HNO}_2]$ die störenden Konkurrenzreaktionen (die proportional $[\text{HNO}_2]^2$ sind) zu verringern. Daher wurden Versuche mit stöchiometrisch äquivalenten Konzentrationen an Ascorbinsäure (bzw. Phenylhydroxytetronsäure) und HNO_2 durchgeführt (1:2). Wegen experimenteller Schwierigkeiten (s. u.) zeigten die Reaktionen nach 50% Umsatz, manchmal auch bereits vorher, Abweichungen vom Verlauf 2. Ordnung. Beschränkte man sich auf die Anfangsgeschwindigkeiten, so erhielt man brauchbare Übereinstimmung unter den 12 Messergebnissen dieser Serie. Nach üblicher Auswertung (unter Berücksichtigung der Korrekturgrössen der eben erwähnten Konkurrenzreaktionen) wurde gefunden: Ascorbinsäure $k_3^{\text{OH}} = 92 \pm 16 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$; Phenylhydroxytetronsäure $k_3^{\text{OH}} = 72 (\pm 16) \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$. Der Wert für Ascorbinsäure liegt um mehr als 40% höher als nach der Reaktion 1. Ordnung bestimmt (s. o.); wir betrachten die Werte der 2. Ordnung aus den erwähnten Gründen als weniger zuverlässig, halten jedoch die Relation von Ascorbinsäure zu Phenylhydroxytetronsäure (die nach 1. Ordnung nicht gemessen wurde) für real.

Aciditätsfunktion. Bei vielen wichtigen Reaktionen besteht die Säurekatalyse nur in der Protonierung eines der Reaktionsteilnehmer. HAMMETT⁷⁾⁸⁾ zeigte, dass die Protonierungskraft eines Mediums nicht durch die stöchiometrische Säurekonzentration $[\text{H}^+]$, sondern durch eine andere Funktion ausgedrückt wird, z. B. im Fall ungeladener Basen durch die HAMMETT'sche Säurefunktion H_0 . Bei Reaktionen, deren Säurekatalyse nicht der Funktion H_0 , sondern einer anderen Funktion folgt, sind kompliziertere Reaktionsmechanismen anzunehmen; z. B. wird Proportionalität der Säurekatalyse zur stöchiometrischen Säurekonzentration $[\text{H}^+]$ als Anzeichen dafür gedeutet, dass H_2O in den Übergangszustand eintritt (z. B. bei der Ester- und Amid-Hydrolyse⁷⁾⁸⁾). Andererseits sollten Reaktionen, die unter Wasseraustritt vor sich gehen, der Funktion J_0 folgen⁸⁾⁹⁾. Es schien von Interesse, zu erfahren, welcher dieser Säurefunktionen die Oxydation der Ascorbinsäure durch HNO_2 in verdünnter Säure folgt. Um für eine bestimmte Reaktion zwischen H_0 , J_0 und $-\log [\text{H}^+]$ zu entscheiden, muss man einen pH-Bereich aufsuchen, in dem sich die Funktionen deutlich unterscheiden; dies ist in Wasser erst bei Säurekonzentrationen $> 0,5$ M der Fall. Bei dieser Säurekonzentration verläuft indessen die Reaktion der Ascorbinsäure mit HNO_2 in Wasser viel zu rasch, um sich nach unserer Methode verfolgen zu lassen. Selbst in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) stellt, nach unserer Technik der HNO_2 -Überschüsse, 1 M HClO_4 die obere Grenze des Messbereiches dar. Um zu höherer Acidität zu gelangen, verlangsamten wir die Reaktion durch Senken von $[\text{HNO}_2]$, indem wir

7) L. P. HAMMETT & A. J. DEYRUP, J. Amer. chem. Soc. 54, 2721 (1932); L. P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, New York 1940.

8) F. A. LONG & M. A. PAUL, Chem. Reviews 57, 935 (1957).

9) V. GOLD & B. W. V. HAWES, J. chem. Soc. 1957, 2102.

statt eines Überschusses nur die stöchiometrisch erforderliche Menge (2 HNO₂ pro Ascorbinsäure) anwendeten. Man erhielt dabei eine Reaktion 2. Ordnung nach

$$v = k_2^{\text{beob}} [\text{HNO}_2] [\text{Asc}^s].$$

Die graphische Auswertung durch Auftragen von $1/[\text{Asc}]$ gegen t sollte bei einer Reaktion 2. Ordnung eine Gerade ergeben, deren Steigung der Grösse $2 k_2^{\text{beob}}$ entspricht¹⁰). Praktisch wichen die erhaltenen Kurven jedoch deutlich von der Geraden ab; dies hängt mit experimentellen Schwierigkeiten zusammen: Ascorbinsäurelösungen in Dioxan-Wasser sind sehr luftempfindlich, die Dosierung war daher trotz Vorsichtsmassnahmen zweifellos ungenau. Wir beschränkten uns daher auf die Anfangsgeschwindigkeiten und haben eine erhöhte Ungenauigkeit in Kauf zu nehmen. Die Experimente sind in Tab. 4 zusammengefasst.

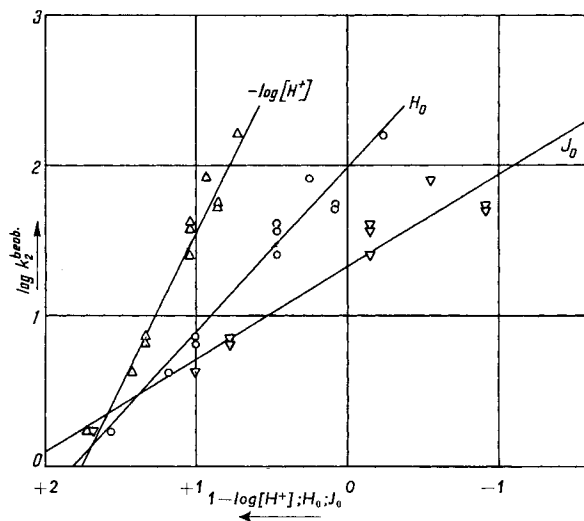


Fig. 6. Ascorbinsäure-Oxydation in 0,19 bis 1,88 M Säure

Versuche zweiter Ordnung in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle). Die beiden niedrigsten Punkte stammen aus Versuchen 1. Ordnung. $\log k_2$ in Abhängigkeit von den Säurefunktionen $\log[\text{H}^+]$ (Δ), $-H_0$ (\circ) und $-J_0$ (∇): Steigung der Regressionsgeraden: 2,00 bzw. 1,10 bzw. 0,61 (Idealwert bei Proportionalität: 1,00)

H_0 war für HClO₄ in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bekannt¹¹), J_0 wurde für dies System von uns gemessen¹²). In Fig. 6 sind die $\log k_2$ (zusammen mit zwei Werten, die nach der Versuchstechnik 1. Ordnung bei niedriger Säurekonzentration bestimmt (vgl. Tab. 1) und nach $k_2 = k_1^{\text{korr.}}/[\text{HNO}_2]$ umgerechnet wurden) gegen $-H_0$ bzw. gegen $-J_0$ aufgetragen. $-H_0$ liefert eine Gerade der Steigung 1,10, was mit dem idealen Wert 1,00 gut übereinstimmt; $-J_0$ gibt die stark vom Idealwert abweichende Steigung 0,61. Darstellung von $\log k_2$ gegen $\log[\text{H}^+]$ ergibt eine Gerade von der

¹⁰) Der Faktor 2 rührt davon her, dass pro Mol Ascorbinsäure 2 Mol HNO₂ verbraucht werden.

¹¹) C. A. BUNTON, J. B. LEY, A. J. RHIND-TUTT & C. A. VERNON, J. chem. Soc. 1957, 2327.

¹²) H. DAHN, LOTTE LOEWE & G. ROTZLER, unveröffentlichte Versuche.

Steigung 2,00, d. h. keine Proportionalität, sondern möglicherweise quadratische Abhängigkeit. Die vorhandenen Daten gestatten nicht, zwischen $[H^+]^2$ und H_0 zu differenzieren; die chemische Wahrscheinlichkeit spricht jedoch sehr stark gegen die Abhängigkeit $[H^+]^2$, die einer doppelten Protonierung unter Wassereintritt entspricht und bisher unseres Wissens nie nachgewiesen wurde¹³⁾. Von allen geprüften Funktionen passt H_0 also am besten auf unsere Resultate.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sowie der CIBA-STIFTUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit, und Herrn Dr. C. A. BUNTON, London, für wertvolle Ratschläge.

Tabelle 1. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei $0^\circ \pm 0,05^\circ$

Versuche nach der Alkali-Stop-Methode, soweit nicht anders angegeben. Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ ·Ausgangskonz.			10 ⁴ ·k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ ·Korr.-Terme ^{c)}		10 ⁴ ·k ₁ ^{korr.}	k ₃ ^{OH}
	[Asc]	[HNO ₂]	[H ⁺]		«k ₃ ^o -Term»	«k ₃ ⁻ -Term»		
67	0,2	1,6	98	12,5	2,1	0,2	10,2	6,5
72 ^{a)}	0,2	1,6	98	14,3	2,1	0,2	12,0	7,6
68	0,2	1,6	198	27	2,1	0,11	25	7,9
86	0,2	1,6	198	22	2,1	0,11	20	6,3
69	0,2	1,6	248	31	2,1	0,09	29	7,3
79	0,4	1,6	398	48	2,1	0,05	46	7,2
80	0,2	1,6	398	60	2,1	0,05	58	9,1
78	0,4	1,6	498	66	2,1	0,04	64	8,0
84	0,2	0,8	199	11,3	0,5	0,03	10,8	6,8
91	0,2	0,8	199	9,3	0,5	0,03	8,8	5,5
85	0,2	1,0	199	13,0	0,8	0,04	12,2	6,1
92	0,2	1,0	199	12,0	0,8	0,04	11,2	5,6
251 ^{b)}	0,2	1,0	199	14,8	0,8	0,04	14,0	7,0
87	0,2	2,0	198	32	3,2	0,17	29	7,3
88	0,2	2,0	198	39	3,2	0,17	36	9,1
327 ^{b)}	0,2	2,0	186	37	3,2	0,18	34	9,1
328 ^{b)}	0,2	2,0	374	80	3,2	0,09	77	10,4
89	0,2	3,0	197	59	7,3	0,4	51	8,6
90	0,2	3,0	197	69	7,3	0,4	61	10,3
250 ^{b)}	0,2	3,0	197	54	7,3	0,4	46	7,8
95	0,2	4,0	196	69	13,0	0,7	55	7,0
96	0,2	4,0	196	75	13,0	0,7	61	7,8
249 ^{b)}	0,2	4,0	196	92	13,0	0,7	78	10,0

a) Versuch unter Zusatz von 10⁻¹ M NaClO₄.
 b) Versuche unter direkter spektroskopischer Verfolgung in der Kühlzelle; t = +0,6° ± 0,1°.
 c) «k₃^o-Term» = 81 [HNO₂]²; «k₃⁻-Term» = 1,4 · 10⁵ · 6,0 · 10⁻⁶ [HNO₂]²/[H⁺].

¹³⁾ Kürzlich postulierten H. SCHMID & CH. ESSLER (Mh. Chem. 90, 222 (1959)) für die Diazotierung von Anilin in 0,1 bis 4 M wässriger HClO₄ Abhängigkeit von einem Term mit $[H^+]^2$, den sie mit der Annahme eines protonierten Nitrosylperchlorates deuteten. Wir halten diese Erklärung für recht wenig wahrscheinlich, da NO⁺ ClO₄⁻ vollständig ionisiert ist und daher nicht molekular protoniert werden kann. Wir fanden jedoch, dass die Summe der säureabhängigen Terme von SCHMID & ESSLER recht gut H₀ (Steigung 1,21) folgt und von J₀ deutlich abweicht (Steigung 0,52).

Tabelle 2. Säurekatalysierte Oxydation der Phenylhydroxytetronsäure in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle)

Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ ·Ausgangskonz.			10 ⁴ ·k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ ·Korr.-Terme ^{a)}		10 ⁴ ·k ₁ ^{korr.}	k ₃ ^{oH}
	[Ph]	[HNO ₂]	[H ⁺]		«k ₃ ^o -Term»	«k ₃ ⁻ -Term»		
253	0,2	1,0	199	9,2	0,8	0,04	8,4	4,2
252	0,2	3,0	197	30	7,3	0,3	22	3,7
255	0,2	4,0	196	60	13,0	0,6	46	5,9
254	0,2	1,6	398	39	2,1	0,04	37	5,8

a) «k₃^o-Term» = 81 [HNO₂]²; «k₃⁻-Term» = 1,4·10⁵·5,0·10⁻⁶ [HNO₂]²/[H⁺].

Tabelle 3. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure in Wasser bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle)

Reaktionen 1. Ordnung in 0,1 bis 0,4 M Säure. Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ ·Ausgangskonz.			10 ⁴ ·k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ ·Korr.-Terme ^{a)}		10 ⁴ ·k ₁ ^{korr.}	k ₃ ^{oH}
	[Asc]	[HNO ₂]	[H ⁺]		«k ₃ ^o -Term»	«k ₃ ⁻ -Term»		
288	0,2	1,0	99	73	14	1,8	57	58
289	0,2	1,0	99	74	14	1,8	58	59
290	0,2	1,0	199	132	14	0,9	117	59
291	0,2	1,0	249	194	14	0,7	179	72
292	0,2	1,0	399	262	14	0,4	248	62
293	0,2	2,0	98	169	56	7,1	106	54
294	0,2	2,0	198	284	56	3,5	224	57
295	0,2	2,0	248	468	56	2,8	409	82

a) «k₃^o-Term» = 1400 [HNO₂]²; «k₃⁻-Term» = 3,4·10⁵·5,1·10⁻⁵ [HNO₂]²/[H⁺].

Tabelle 4. Säurekatalysierte Oxydation der Ascorbinsäure in 0,19 bis 1,88 M HClO₄
Kühlzelle: $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$; Dioxan-Wasser (40:60 v/v). Ausgangskonzentrationen (soweit nicht anders angegeben): Ascorbinsäure $0,2 \cdot 10^{-3}$ M; HNO₂ $0,4 \cdot 10^{-3}$ M. Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	[H ⁺]	-log [H ⁺]	H ₀	J ₀	k ₂ ^{beob.}	log k ₂ ^{beob.}
327 ^{a)}	0,19	0,72	1,56	1,68	1,7	0,23
328 ^{a)}	0,37	0,43	1,18	1,00	4,1	0,61
335	0,47	0,33	1,00	0,77	7,3	0,86
336	0,47	0,33	1,00	0,77	6,5	0,81
333	0,94	0,03	0,46	-0,15	36	1,56
337	0,94	0,03	0,46	-0,15	25	1,40
341	0,94	0,03	0,46	-0,15	41	1,61
344	1,17	-0,07	0,25	-0,55	82	1,91
338	1,41	-0,15	0,08	-0,92	51	1,71
343	1,41	-0,15	0,08	-0,92	55	1,74
334	1,88	-0,27	-0,24	-1,60	159	2,20

a) [Asc] = $0,2 \cdot 10^{-3}$; [HNO₂] = $2,0 \cdot 10^{-3}$. Versuch 1. Ordnung:
k₂ = k₁^{korr.}/[HNO₂]. Vgl. Tab. 1.

SUMMARY

In 0.1 to 0.5 M perchloric acid the oxidation by nitrous acid of the two reductones, ascorbic acid and phenyl hydroxytetronic acid, follows the rate law

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{red}^{\circ}]$$

k_3^{OH} has been determined for both reductones in aqueous dioxan and for ascorbic acid in water.

In 0.5 to 2 M perchloric acid the rate follows HAMMETT's acidity function H_0 rather than J_0 or stoichiometric acid concentration.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

39. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil III: Kinetik im Gebiet der TAYLOR'schen Gleichung

15. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von H. Dahn, Lotte Loewe und C. A. Bunton²⁾

(19. XI. 59)

Bei pH ca. 1,5 bis ca. 2,5 zeigt die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO_2 einen rascheren Verlauf, als nach der in Teil II besprochenen säurekatalysierten Oxydation möglich ist. Ferner war die Reaktion höher als erster Ordnung in HNO_2 ; sie musste also prinzipiell anders verlaufen als die Säurekatalyse (Teil II). Die Reaktion wurde wiederum zuerst in Dioxan-Wasser studiert, weil hier durch den allgemein langsameren Verlauf mehr Variationen möglich waren.

In Dioxan-Wasser. Die kinetische Untersuchung der Oxydationsreaktion geschah wie in Teil I beschrieben: bei Anwesenheit von überschüssigem $[\text{H}^+]$ und $[\text{HNO}_2]$ wurde die Abnahme der Ascorbinsäure-Gesamtkonzentration $[\text{Asc}^{\text{s}}]$ als Funktion der Zeit spektrophotometrisch verfolgt³⁾. Die Versuche wurden in relativ verdünnten Lösungen ($< 0,05$ M) durchgeführt; Salzeffekte sind daher im Rahmen unserer Versuchsgenauigkeit zu vernachlässigen. Kontrollen zeigten, dass sich das pH* während der Reaktion nur unbedeutend änderte; dies hatte zur Folge, dass auch die mittlere molare Extinktion des Substrates während eines Versuches konstant blieb (vgl. Teil IV). Da ausserdem im vorliegenden pH*-Bereich Ascorbinsäure fast völlig undissoziiert ist, darf man $[\text{Asc}^{\circ}] = [\text{Asc}^{\text{s}}]$ setzen.

Die Reaktion war 1. Ordnung in Ascorbinsäure; denn die graphische Darstellung von $\log(D - D_{\infty})$ gegen t verlief über 80–90% der Reaktion geradlinig; es wurde dadurch bestätigt, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ($k_1^{\text{beob.}}$) von der Ascorbinsäurekonzentration unabhängig waren.

¹⁾ 14. Mitteilung: H. DAHN & LOTTE LOEWE, *Helv.* 43, 294 (1960).

²⁾ Adresse: William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, Gower Street, London, W.C.1.

³⁾ Betr. Definitionen vgl. Fussnoten ²⁾ in Teil II.