

# Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure unter Störung der stationären Einstellung des Reaktionszwischenstoffes

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

und

LEOPOLD BLUMENKRANZ

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule  
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

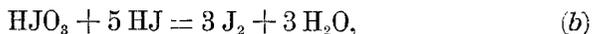
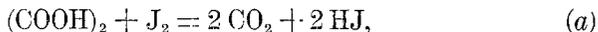
(Eingegangen am 16. 5. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Bei Aufzwingung einer die Stationaritätseinstellung hindernden  $J'$ -Konzentration durch den Kunstgriff des Zusatzes von  $AgJ$ - $AgJO_3$  erfolgt die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure unter Reduktion der letzteren nicht zu Jod, sondern zu Jodid. Die Kinetik dieser Reaktion wird entwickelt.

Die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure vollzieht sich im Rahmen der zwischen Jod, Jodion und den genannten Komponenten sich abspielenden Reaktionsfolge, über die der eine<sup>1</sup> von uns ausführlich berichtet hat, im Sinne der Bruttoreaktion



also unter Reduktion der Jodsäure zu *Jod*, mit den Bruttoteilreaktionen [ $5(a) + 2(b) = (1)$ ]:



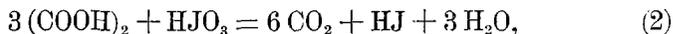
also mit  $J'$  als *Brutto*<sup>2</sup>-*Reaktionszwischenstoff*. Die Einstellung dieses letzteren in sein (quasi-) stationäres Konzentrationsniveau ( $s$ ) erfolgt mit außerordentlich großer Geschwindigkeit, u. zw. dank der großen Schnelligkeit des Ablaufes von ( $b$ ) auch dann, wenn Jodion in irgend

<sup>1</sup> E. ABEL, Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 167; E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 353. Eine weitere Abhandlung, betreffend die Zahlenwerte der Kinetik von (1), folgt.

<sup>2</sup> Daß der *Brutto*-Reaktionszwischenstoff  $J'$  — neben  $HJO$  — auch *tatsächlicher* Zwischenstoff ist (vgl. E. ABEL, l. c.), kann hier zunächst außer Betracht bleiben; vgl. auch Anmerkung 15.

erheblicher Konzentration vorgegeben wird; auch diesfalls währt die „Vorperiode“, die der Einstellung von  $J'$  in die stationäre Konzentration vorangeht, so kurz, daß die Oxydation der Oxalsäure gleichfalls so gut wie ausschließlich nach (1) vor sich geht.

Anders wird der Vorgang, wenn man die *Einstellung von  $J'$  in seine stationäre Konzentration  $[J']_s$  dauernd stört*, was — prinzipiell — so geschehen kann, daß man eine von  $[J']_s$  verschiedene Konzentration  $[J']$  „künstlich“ aufrechthält. Hiedurch *erzwingt* man automatisch einen *Wechsel* im (Brutto-) Reaktionszwischenstoff, indem  $J'$  und  $J_2$  ihre Rolle tauschen müssen: der „normale“ Reaktionszwischenstoff  $J'$  wird Reaktionspartner, der „normale“ Reaktionspartner  $J_2$  wird Reaktionszwischenstoff<sup>3</sup>, und Bruttoreaktion wird  $[3(a) + (b) = (2)]$ :



also Oxydation der Oxalsäure unter Reduktion der Jodsäure zu *Jodid*, eine Reaktion, die bisher kaum durchgeführt wurde, bzw. auch wohl kaum bekannt war.

Die den Vorgang in Richtung von (2) lenkende *Aufrechthaltung* von  $[J']$  kann selbstverständlich nur automatisch erfolgen, und wir suchten uns hiefür eines ähnlichen Kunstgriffes zu bedienen, wie ihn E. ABEL und K. HILFERDING<sup>4</sup> zu anderer Gelegenheit benützt haben, nämlich des Zusatzes von  $\text{AgJ} + \text{AgJO}_3$ , in der Absicht, auf diese Weise dem System dauernd eine konstante (sehr kleine) und berechenbare  $J'$ -Konzentration ( $= \frac{L_{\text{AgJ}}}{L_{\text{AgJO}_3}} [\text{JO}_3']$ , wenn  $L$  die bezüglichen Löslichkeitsprodukte bedeuten) aufzuzwingen. Diese Absicht ließ sich indessen nicht verwirklichen, u. zw., wie sich herausstellte, infolge der Trägheit der Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenkörper und Substrat, die dem durch Reaktion (2) bedingten Zuwachs an  $J'$  nicht vollends nachzukommen vermag. Wohl aber stellte sich eine zwar nicht thermodynamisch definierte<sup>5</sup>, aber, wie aus den Geschwindigkeitsverhältnissen hervorging, jedenfalls hinreichend konstante *stationäre*  $J'$ -Konzentration ein; ihr Niveau bestimmt sich aus der reaktionskinetisch-homogenen Bildungsgeschwindigkeit von  $J'$  einerseits und

<sup>3</sup> Abgesehen von Begleitvorgängen; vgl. weiter unten.

<sup>4</sup> Z. physik. Chem. **136** (1928) 186; vgl. auch R. LUTHER und G. V. SAMMET, Z. physik. Chem. **53** (1905) 641.

<sup>5</sup> So ergab sich beispielsweise in einem Substrat mit 0.950 *m* Oxalsäure, 0.450 *m* Jodsäure und 0.0001 *m* Jod die tatsächliche  $J'$ -Konzentration in der Größenordnung  $10^{-8}$ , während sie im thermodynamischen Gleichgewichte  $4.0 \cdot 10^{-10}$  hätte betragen müssen.

dessen im Wege der Umsetzung und Bildung von Bodenkörper heterogenen Entzugsgeschwindigkeit andererseits:  $\text{AgJO}_3(s) + \text{J}'(\text{gel.}) = \text{AgJ}(s) + \text{JO}_3'(\text{gel.})$ , und läßt sich offenbar aus der experimentell zu ermittelnden Geschwindigkeit  $v_g$  des  $\text{JO}_3'$ -J'-Umsatzes auf Grund ihres bekannten Zusammenhanges mit J' berechnen:

$$v_g = - \frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = [\text{JO}_3'] [\text{H}']^2 [\text{J}'] \left\{ k_\beta + k_\beta' F^6 [\text{J}] + k_\beta'' F [\text{J}_3'] \right\}.$$

Der *Mechanismus* der Reaktion (2) leitet sich, gemäß dem Zustandekommen der letzteren aus (a) und (b), in bekannter Weise<sup>7</sup> aus den Bruttoteilvorgängen ab:



Der Reaktionsbahn ( $\alpha$ ) schaltet sich — je nach den Konzentrationsverhältnissen — die inverse bzw. tatsächliche Jodhydrolyse



parallel, was zur Folge hat, daß Reaktion (2) von Reaktion (b) bzw. von Reaktion (a) begleitet ist, wobei HJO Gabelungs- bzw. Vereinigungspunkt der sich hier kreuzenden Reaktionslinien ist. Das gesamte Reaktionenspiel führt also im allgemeinen zu *zwei* Reaktionsprodukten<sup>8</sup>,  $\text{CO}_2$  und  $\text{J}_2$ , und ihr (momentanes) Ausbeuteverhältnis  $\varphi$  ist gegeben durch

$$\varphi = \frac{d(\text{CO}_2)}{d(\text{J}_2)} = \frac{d(\text{CO}_2)}{dt} \bigg/ \frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \frac{v_{\text{CO}_2}}{v_{\text{J}}}.$$

Vorversuche ergaben, in Übereinstimmung mit der Voraussicht, daß  $\text{CO}_2$ - und  $\text{J}_2$ -*Entwicklung*<sup>9</sup>, also *Gabelung* an der Stelle HJO, nur bei geringer  $\text{J}_2$ -Konzentration eintritt, und da andererseits zur Erzielung eines gesicherten, über die Reaktionszeit zu nehmenden Mittels für das Ausbeuteverhältnis auf möglichste Konstanz der Partnerkonzentrationen während

<sup>6</sup> In  $F$  sei die Abhängigkeit von der ionalen Konzentration ( $j$ ) zusammengefaßt;  $k_\beta$  ist von der ionalen Konzentration praktisch unabhängig (E. ABEL und K. HILFERDING, l. c.); der Aktivitätskoeffizient sei mit  $f$  bezeichnet.

<sup>7</sup> Vgl. E. ABEL, l. c.

<sup>8</sup> Für  $v_{\text{J}} < 0$  tritt an Stelle von *Jod-Bildung* *Jod-Verbrauch*.

<sup>9</sup> Diese Versuchsgruppe erwies sich für die Diskussion geeigneter als jene mit Jodverbrauch, bei letzterer ergab sich starke Zeitabhängigkeit von  $\varphi$ ; vgl. S. 184.

der Reaktionsdauer Bedacht genommen werden mußte, so vereinigten wir diese beiden Forderungen durch Vorlage einer entsprechend konzentrierten Lösung von Jod in Benzol  $[(J_2)_B]$ , die durch schnelle Schüttelung des Reaktionsgefäßes dauernd im Verteilungsgleichgewicht mit der wässrigen Lösung (Verteilungskoeffizient  $\rho$ ) gehalten wurde; die übrigen Partner wurden aus gleichem Grunde unmittelbar in hinreichend hoher Konzentration zugesetzt. Im übrigen schloß sich die Versuchsanordnung der an anderer Stelle<sup>10</sup> von E. ABEL und K. HILFERDING beschriebenen an, auf die verwiesen sei. Versuchstemperatur 25°. Die Bestimmung des (mittleren) Geschwindigkeitsverhältnisses  $\varphi$  erfolgte so, daß zu geeignetem Zeitpunkte, bis zu welchem die  $CO_2$ -Entwicklung verfolgt wurde ( $\Delta t'$  nach Reaktionsbeginn), die dem  $\Delta(CO_2)$  zugeordnete Veränderung  $\Delta(J_2)$  durch Titration ermittelt und der Quotient dieser  $\Delta$ -Beträge gebildet wurde, wobei freilich bei manchen Versuchen eine erhebliche Abweichung der zeitlichen  $CO_2$ -Entwicklung (und daher auch der  $J_2$ -Veränderung) von der Linearität, also starke Zeitabhängigkeit von  $\varphi$ , mit in Kauf genommen werden mußte. Zur Berechnung wurden nur jene Versuche herangezogen, bei denen die  $CO_2$ -Entwicklung zumindest annähernd linear mit der Zeit anstieg, in welchem Falle auf entsprechenden Verlauf der  $J_2$ -Veränderung bzw. auf hinlängliche Konstanz von  $[J']$  geschlossen werden durfte. — Für  $(J_2)_B$  wurde der Mittelwert zwischen Anfangs- und Endgehalt eingesetzt.

Das unter wechselnden Konzentrationsverhältnissen erhaltene Ausbeuteverhältnis  $\varphi$ <sup>11</sup> gibt Tabelle 1 wieder.

Was die *Kinetik*<sup>12</sup> dieses Reaktionenspiels betrifft, so ist nach bekannten Ansätzen<sup>13</sup>:

$$v_{CO_2} = 2 [HJO]_s (k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH'])^{14} = 2 \eta_s \Sigma k_\alpha [Ox],$$

$$v_J = \bar{k}_H \eta_s [H'] [J'] f^2 - k_H [J_2],$$

wenn  $\eta_s (= [HJO]_s)$  die aus der Stationaritätsbedingung

$$3 v_g + k_H [J_2] = \eta_s \Sigma k_\alpha [Ox] + \bar{k}_H \eta_s [H'] [J'] f^2$$

sich ergebende stationäre Konzentration an HJO<sup>15</sup> ist.

<sup>10</sup> Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 353.

<sup>11</sup> Negatives Vorzeichen bedeutet in Verfolg der obigen Feststellungen *Jodverbrauch*, also (2) begleitet von (a).

<sup>12</sup> Die Geschwindigkeitskonstanten beziehen sich auf die angeschriebenen „Gleichungsformen“ als Umsetzungseinheiten.

<sup>13</sup> Vgl. E. ABEL, l. c.

<sup>14</sup> Der Kürze halber seien die Symbole eingeführt:  $OxH_2 = (COOH)_2$ ;  $OxH' = HOOC-COO'$ ;  $\Sigma k_\alpha [Ox] = k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH']$ . Eckig geklammerte Symbole bedeuten die tatsächliche, rund geklammerte die analytische Konzentration (Mol/L).

<sup>15</sup> Im Hinblick auf die Entstehungs- und Verschwindungsweise von  $J_2$  (über HJO) ist im Gegensatz zu  $J'$  (vgl. Anm. 2)  $J_2$  lediglich *Brutto*-Reaktionszwischenstoff.

Tabelle 1.

Vers.Nr.	(OxH <sub>2</sub> )	(HJO <sub>3</sub> )	(NaJO <sub>3</sub> )	(J <sub>2</sub> ) <sub>B</sub>	v <sub>J</sub> · 10 <sup>6</sup>	v <sub>CO<sub>2</sub></sub> · 10 <sup>6</sup>	φ	Δt'
47	0·300	0·300	—	0·0621	2·3	38·0	16·5	200
74	0·600	0·200	0·200	0·0868	5·33	85·0	16·0	120
77	0·950	0·200	0·200	0·0998	9·67	133	13·8	120
75	0·950	0·200	0·200	0·101	10·0	130	13·0	120
82	0·500	0·275	0·200	0·155	10·0	105	10·5	110
84	0·500	0·275	0·200	0·0790	7·7	76·4	9·9	110
98	0·300	0·400	—	0·0681	5·33	44·4	8·3	180
86	0·500	0·275	0·200	0·0208	4·7	36·5	7·8	180
81	0·500	0·275	0·200	0·0423	7·0	52·3	7·5	120
85	0·500	0·275	0·200	0·0297	5·7	41·7	7·3	110
76	0·950	0·200	0·200	0·0120	5·8	38·7	6·0	120
36	0·300	0·300	—	0·0253	6·0	35·3	5·9	240
38	0·200	0·400	—	0·0583	7·0	38·3	5·4	240
63	0·297	0·248	—	0·0858	9·25	50·0	5·4	120
91	0·500	0·275	0·200	0·0038	2·8	15·0	5·3	180
87	0·500	0·270	0·200	0·0074	3·4	17·6	5·2	170
37	0·300	0·400	—	0·0256	6·4	32·4	5·0	240
49	0·400	0·300	—	0·0394	7·6	37·8	4·9	200
54	0·950	0·450	—	0·0638	28·0	133	4·7	100
48	0·300	0·300	—	0·0636	8·7	37·0	4·3	120
92	0·500	0·275	0·200	0·0022	2·5	9·4	3·8	160
(52)	0·970	0·450	—	0·0050	8·7	32·0	3·7	180
57	0·950	0·450	—	0·0381	28·7	103	3·6	120
56	0·950	0·450	—	0·159	63·3	212	3·4	120
88	0·500	0·275	0·200	0·0047	3·6	12·1	3·4	240
59	0·950	0·450	—	0·0390	36·3	99	2·7	120
55	0·950	0·450	—	0·003	66·0	168	2·5	120
65	0·950	0·450	—	0·0411	50·7	111	2·2	120
58	0·950	0·450	—	0·130	96·7	194	2·0	120
62	0·297	0·248	—	0·0680	38·7	36·0	0·93	120
46	0·400	0·200	—	0·085	-39·0	83·0	-2·1 <sup>16</sup>	200
44	0·500	0·100	—	0·200	-198	441	-2·2	95
43	0·500	0·100	—	0·220	-118	313	-2·7	100
72	0·150	0·100	—	0·080	-6·6	18·9	-2·9	180
42	0·500	0·200	—	0·061	-16·2	66	-4·1	200
41	0·200	0·200	—	0·266	-27·0	124	-4·6	200
39	0·300	0·200	—	0·155	-16·0	80	-5·0	200

Da unter Einführung des Trijodiongleichgewichtes  $K_J \left( = \frac{[J_2][J']}{[J_3']^2} \right)$

$$v_J = \frac{1}{6} v_{CO_2} + \frac{1}{3} v_J = \frac{1}{6} (v_{CO_2} + 2 v_J) =$$

$$= [JO_3] [H]^2 [J'] \left\{ k_3 + [J'] F \frac{k_3' K_J + k_3'' (J_2)_B}{\rho K_J} \right\},$$

<sup>16</sup> Die Annäherung an  $\varphi = -2.0$  bedeutet, daß — dank besonders geringer  $J'$ -Konzentration — Reaktion (2) gegenüber der  $J_2$ -OxH<sub>2</sub>-Reaktion weitgehend zurücktritt.

so folgt

$$[J'] = \gamma \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\},$$

wo

$$\gamma = \frac{k_\beta \rho K_J}{2 [k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B] F}, \quad \lambda = \frac{4 [k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B]}{k_\beta^2 \rho K_J} F,$$

weiterhin

$$\eta_s = \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{\rho (\Sigma k_\alpha [Ox] + \bar{k}_H [H'] [J'] f^2)}.$$

Daher

$$v_{CO_2} = 2 \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{\rho (\Sigma k_\alpha [Ox] + \bar{k}_H \gamma f^2 [H'] \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\})} \cdot \Sigma k_\alpha [Ox]$$

und

$$\varphi = 2 \Sigma k_\alpha [Ox] \frac{3 \rho v_g + k_H (J_2)_B}{3 \bar{k}_H \gamma \rho v_g f^2 [H'] \left\{ \sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1 \right\} - k_H (J_2)_B \Sigma k_\alpha [Ox]}$$

bzw.

$$k_H = \frac{6 \rho}{\mu [H'] \frac{\sqrt{1 + \lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2}} - 1}{k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH']} \varphi - \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)},$$

$$\text{wo } \mu = \frac{3 \rho \gamma f^2}{K_H} = \frac{3 k_\beta \rho^2 K_J f^2}{2 K_H (k'_\beta \rho K_J + k''_\beta (J_2)_B) F}.$$

Ist  $\lambda \frac{v_g}{[JO_3'] [H]^2} \ll 1^{17}$ , so vereinfachen sich diese Beziehungen; etwa rücksichtlich  $k_H$ :

$$k_H = \frac{6 \rho}{\frac{3 \rho f^2}{K_H k_\beta} \frac{v_g \varphi}{(k_\alpha [OxH_2] + k'_\alpha [OxH']) [JO_3'] [H']} - \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)}.$$

Man erkennt, daß (2) nur in dem Sonderfalle bzw. in dem Zeitmomente isoliert auftritt, wenn  $v_J = 0$ , also wenn die Konzentrationen so gelegen sind, daß  $\eta_s$  im Hydrolysegleichgewicht ( $K_H$ ) zu liegen kommt.

<sup>17</sup> Dies bedeutet, daß von den drei Parallelwegen, auf denen  $JO_3'$  mit  $J'$  zu reagieren vermag, praktisch nur der in  $J'$  monomolare (Geschwindigkeitskoeffizient  $k_\beta$ ) in Betracht kommt; bei der Mehrzahl unserer Versuche war dies der Fall.

Andererseits muß Jod unter übereinstimmenden Verhältnissen gleichsam als Schleuse wirken, deren Niveaueinstellung das relative Ausmaß der beiden Reaktionen (2) und (b) regelt. Nun ist, wie bereits erwähnt, das Niveau, auf welches sich die  $J'$ -Konzentration einstellt, zum Teil von nicht streng reproduzierbaren Verhältnissen (Teilchengröße der Bodenkörper, Schüttelung usw.) abhängig, so daß auch bei identischen Ausgangsbedingungen mit übereinstimmenden Verhältnissen nicht gerechnet werden kann; trotzdem gelang es durch möglichst sorgfältige Einhaltung aller experimentellen Details, eine Versuchsreihe (Tabelle 2) durchzuführen, bei der diese Wirksamkeit (primär in der Benzolphase) vorgegebenen Jods deutlich zutage tritt: wachsende Jodkonzentration begünstigt die Oxydation der Oxalsäure, das Verhältnis  $\varphi$  steigt mit steigender Jodvorlage an.

Tabelle 2

(OxH<sub>2</sub>) = 0·500; (HJO<sub>3</sub>) = 0·275; (NaJO<sub>3</sub>) = 0·200.

Vers. Nr.	(J <sub>2</sub> ) <sub>B</sub>	$\varphi$
92	0·00200	3·82
91	0·00380	5·26
88	0·00470	(3·39)
87	0·00742	5·21
86	0·0208	7·77
85	0·0297	7·32
81	0·0423	7·47
84	0·0790	9·92
82	0·155	10·5

Der sich hier im Prinzip eröffnende Weg zur Bestimmung des Geschwindigkeitskoeffizienten<sup>18</sup> der Jodhydrolyse (und natürlich auch

---

<sup>18</sup> Den Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_H$  der Jodhydrolyse hat der eine von uns [E. ABEL, Z. physik. Chem. **136** (1928) 161] vor geraumer Zeit aus dem Reaktionenspiel zwischen Wasserstoffsperoxyd, Jod und Jodion zu ermitteln versucht; späterhin haben W. C. BRAY und A. L. CAULKINS [J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 44; vgl. auch W. C. BRAY und H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 38] in ähnlichen Versuchen  $k_H$  von gleicher Größenordnung gefunden, in der Folge aber hat H. A. LIEBHAFSKY [Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 289; J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2074; **54** (1932) 1792; vgl. auch J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3499] diesen Betrag scheinbar nicht wieder erhalten können, glaubt vielmehr zu einem um mehrere Größenordnungen höheren Wert für  $k_H$  gelangt zu sein, ohne daß bisher diese Diskrepanz Aufklärung gefunden hat. In einer kürzlich erschienenen Arbeit versucht nun der letztgenannte Forscher [J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 2369], dem genannten Reaktionenspiel einen Mechanismus zugrunde zu legen, in den die Jodhydrolyse in einem vorgelagerten *Gleichgewicht* eintritt, der also die Bestimmung

desjenigen der inversen Reaktion) erwies sich bei kritischer Bewertung der numerischen Beträge der in obige Beziehung eingehenden Konstanten als nicht gangbar, da ihre Struktur sie gegen kleine Änderungen der Zahlenwerte allzu empfindlich macht; bereits die mangelnde Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten bringt bei den behufs Erzielung der Meßmöglichkeit nicht zu umgehenden hohen Konzentrationen der Partner eine Unsicherheit mit sich, die sich in der Termdifferenz des Nenners entscheidend auswirkt; in gleicher Richtung wirken Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von der Reaktionsdauer (vgl. S. 184), Mittelwertbildungen usw.

Bei dieser Sachlage scheint die wohl einwandfreieste Prüfung der Zusammenhänge in Variation des Jodgehaltes bei Festhaltung der übrigen Partnerkonzentrationen zu bestehen. Die geforderte Konstanz des Nenners soll dann zu einer linearen Beziehung zwischen den experimentellen Größen  $v_g \varphi$  und  $\frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2)$  führen, deren Bestand sich einerseits graphisch prüfen läßt und die andererseits auch eine numerische Verifikation ermöglicht, indem

$$\frac{d}{d(v_g \varphi)} \left( \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2) \right) = \frac{3 \rho f^2}{K_H k_\beta (k_\alpha [\text{OxH}_2] + k'_\alpha [\text{OxH}']) [\text{JO}_3'] [\text{H}']} (= m)$$

sein soll, wobei aus genannten Gründen kaum mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwartet werden kann. Die bei dieser Prüfung verwendeten

---

der Hydrolysegeschwindigkeit nicht zuließe. Ein derartiger Mechanismus ist notwendig unzutreffend, wird im übrigen natürlich auch von dem erbrachten experimentellen Material durchaus nicht gefordert. Denn da im gleichen Reaktionssystem die gleiche Reaktion bruttogemäß nur nach *einer* Richtung ablaufen kann, so *muß* bei der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jod und Jodion zu Sauerstoff und Jod HJO bzw. JO' *Verzweigungsstelle* sein, an welcher *Reaktionsaufteilung* zwischen Sauerstoffentwicklung und — inverser — Jodhydrolyse erfolgt, eine Reaktionenweise, derzufolge die inverse Jodhydrolyse der Sauerstoffentwicklung *parallel* liegt und die daher zur Einführung der Hydrolysegeschwindigkeit in den Ansatz für den Mechanismus *zwingt*. Von Jodentwicklung zu Jodverbrauch geht das Reaktionspiel stetig über, unter Passierung reiner H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse, des einzigen Punktes, woselbst in der Tat Jod im (thermodynamischen) Hydrolysegleichgewicht steht, so daß der von dem einen von uns seinerzeit diskutierte Mechanismus naturgemäß für den gesamten Bereich gilt. Es liegt mit anderen Worten auch bruttogemäß keinesfalls, wie LIEBHAFSKY annimmt, Superposition der beiden Reaktionen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + J' → J<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + J<sub>2</sub> → O<sub>2</sub> vor, sondern Superposition jeweils der *einen* dieser beiden Reaktionen mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Katalyse.

Zahlenwerte<sup>19</sup> (25° C)

waren folgende:

$$\begin{array}{ll}
 \rho = 390^{20} & k'_{\beta} = 7 \cdot 3 \cdot 10^{10} {}^{25} \\
 K_H = 3 \cdot 10^{-13} {}^{21} & k''_{\beta} = 5 \cdot 9 \cdot 10^{10} {}^{25} \\
 K_J = 1 \cdot 39 \cdot 10^{-3} {}^{22} & k_{\alpha} = 3 \cdot (0) \cdot 10^3 {}^{26} \\
 \frac{[\text{OxH}'] [\text{H}^-]}{[\text{OxH}_2]} = 5 \cdot 7 \cdot 10^{-2} {}^{23} & k'_{\alpha} = 1 \cdot 6 \cdot 10^3 {}^{26} \\
 k_{\beta} = 3 \cdot 0 \cdot 10^4 {}^{24} & f = 10^{-0.358\sqrt{j} + 0.225j} {}^{27}.
 \end{array}$$

<sup>19</sup> Bezogen auf Mol/L; Zeit in Minuten.<sup>20</sup> Von uns aus Verteilungsversuchen an Jod zwischen Benzol und Wasser (wässrigen Lösungen entsprechender Zusammensetzung) gesondert bestimmt.<sup>21</sup> W. C. BRAY und E. L. CONNOLLY, J. Amer. chem. Soc. **33** (1911) 1485.<sup>22</sup> R. O. GRIFFITH und A. MCKEOWN, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 752; vgl. P. FEDOTIEW, Z. anorg. Chem. **69** (1911) 91. Die Abhängigkeit von der ionalen Konzentration [vgl. E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 353] kommt im Rahmen der vorliegenden Versuche nicht nennenswert in Betracht.<sup>23</sup> H. M. DAWSON, C. K. HOSKINS und J. E. SMITH, J. chem. Soc. London, 1929 II, 1884.<sup>24</sup> E. ABEL und K. HILFERDING (l. c.) fanden  $2 \cdot 4 \cdot 10^4$ ; eine für vorliegenden Zweck unternommene Neubestimmung ergab den etwas höheren Wert  $3 \cdot 0 \cdot 10^4$ . — Die vorzügliche Konstanz von  $k_{\beta}$  unter Annahme praktisch vollständiger Dissoziation der Jodsäure ließ uns auch im vorliegenden Falle die gleiche Voraussetzung beibehalten; immerhin vergleiche R. M. FUOSS und CH. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 476; E. ABEL, O. REDLICH und P. HERSCH, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 112.<sup>25</sup> E. ABEL und F. STADLER, Z. physik. Chem. **122** (1926) 49; die daselbst unter Einsetzung der analytischen H<sup>+</sup>-Konzentration (H') gegebene Geschwindigkeitsbeziehung wurde unter Verwertung der Dissoziationskonstante von HSO<sub>4</sub>' (M. S. SHERILL und A. A. NOYES, J. Amer. chem. Soc. **48** (1926) 1861) auf die tatsächliche H<sup>+</sup>-Konzentration [H<sup>+</sup>] umgerechnet; man erhält (nunmehr vervollständigt)

$$-\frac{d(\text{JO}_3')}{dt} = [\text{JO}_3'] [\text{H}^+]^2 [\text{J}'] \{ 3 \cdot 0 \cdot 10^4 + 7 \cdot 3 \cdot 10^{10} F [\text{J}'] + 5 \cdot 9 \cdot 10^{10} F [\text{J}_3'] \},$$

wo  $F = 10^{-1.43\sqrt{j} + 0.90j}$  ( $= f^4$ ), in gutem Anschluß an das DEBYE'SCHE Grenzgesetz.<sup>26</sup> E. ABEL und K. HILFERDING, l. c. Die daselbst vermerkte Verlangsamung, die von der Jodseite her die Jod-Oxalsäure-Reaktion in konzentrierten Oxalsäurelösungen zu erfahren scheint und deren Ursachen noch nachgegangen werden soll, scheint unter den vorliegenden Bedingungen nicht einzutreten.<sup>27</sup> Wir wählten im Hinblick auf  $F$  (vgl. Anmerkung 25) diese Formulierung; H. M. DAWSON, C. H. HOSKINS und J. E. SMITH (l. c.) geben für  $f$  die an

Für die in Tabelle 2 enthaltenen Versuche finden sich die bezüglichen Werte in Tabelle 3 zusammengestellt. Die graphische Auftragung in Fig. 1 zeigt in der Tat sehr befriedigende Linearität mit einer Neigung

$$\operatorname{tg} \alpha = m = 4 \cdot 0 \cdot 10^8,$$

während die Berechnung  $m = 2 \cdot 0 \cdot 10^8$  ergibt.

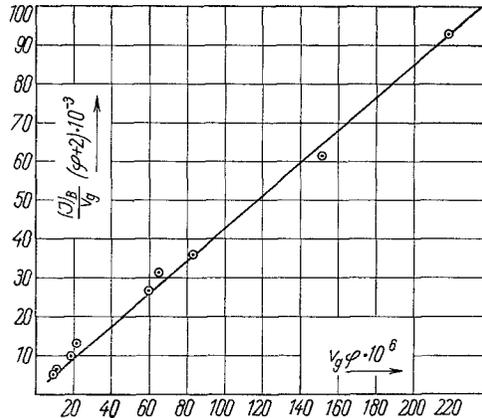


Fig. 1.

Tabelle 3.

$$[\text{OxH}_2] = 0.423; [\text{OxH}] = 0.077; [\text{JO}_3]^{28} = 0.475; [\text{H}^+] = 0.552.$$

Vers. Nr.	$(J_2)_B$	$v_g \cdot 10^6$	$\varphi$	$v_g \varphi \cdot 10^6 \frac{(J_2)_B}{v_g} (\varphi + 2) \cdot 10^{-3}$	
92	0.00200	2.39	3.82	9.15	5.4
91	0.00380	3.45	5.26	10.9	6.4
88	0.00470	3.21	3.39 <sup>29</sup>	18.1	9.9
87	0.00742	4.06	5.21	21.1	13.2
86	0.0208	7.6	7.77	59.4	26.6
85	0.0297	8.85	7.32	64.8	31.3
81	0.0423	11.1	7.47	83.0	36.0
84	0.0790	15.3	9.92	151.5	61.5
82	0.155	20.8	10.5	218	93.2

1-1-wertigen Salzen (KCl) gefundene empirische Beziehung

$$\log f = -0.149\sqrt{j} + 0.069j,$$

die zu etwas größeren  $f$ , also zu etwas größeren Beträgen für  $m$  führt, ohne natürlich deren Größenordnung zu verändern.

<sup>28</sup> Siehe Anmerkung 24.

<sup>29</sup> Diese Form der Darstellung ist von der Reproduzierbarkeit der  $J'$ -Konzentration unabhängig; vgl. S. 187.

In analoger Weise sind in Tabelle 4 einige weitere Versuchsgruppen einerseits berechnet, andererseits hinsichtlich der experimentell gefundenen Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten in obiger Art diskutiert. Die Übereinstimmung muß als eine durchaus befriedigende bezeichnet werden<sup>30</sup>.

Tabelle 4.

Vers. Nr.	[OxH <sub>2</sub> ]	[OxH']	[JO <sub>3</sub> ']	[H·]	<i>m</i> · 10 <sup>-8</sup>	
					gef.	ber.
Tabelle 3	0·423	0·077	0·475	0·552	4·0	2·0
52, 65, 59, 57, 55, 58, 54, 56	0·809	0·141	0·450	0·591	0·9	1·0
62, 63	0·222	0·075	0·248	0·328	10·0	10·3
76, 77, 75	0·798	0·152	0·400	0·552	1·8	1·2

### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Oxydation von Oxalsäure durch Jodsäure zu CO<sub>2</sub>, die normalerweise unter Reduktion der Jodsäure zu Jod verläuft, läßt sich bei Störung der stationären Einstellung des „normalen“ Reaktionszwischenstoffes Jodion durch künstliche Aufzwingung einer stationaritätsfernen Konzentration an letzterem in Richtung der Reduktion von Jodsäure zu Jodid leiten.

2. Diese Aufzwingung einer geeigneten Jodionkonzentration erfolgte durch Zusatz von AgJ-AgJO<sub>3</sub> zu Oxalsäure-Jodsäure-Lösungen.

3. Die CO<sub>2</sub>-Entwicklung ist im allgemeinen nicht zu isolieren, sie ist von Jodumsatz begleitet, unter geeigneten Bedingungen — insbesondere bei Herabdrückung des Jodniveaus, z. B. durch Schaffung eines passenden Verteilungsgleichgewichtes — im Wege der JO<sub>3</sub>'-J'-Reaktion von Jodentwicklung.

4. Unter solchen Verhältnissen liegt an der Verzweigungsstelle HJO des bis dahin gemeinsamen Reaktionsweges Reaktionsaufteilung zwischen den beiden über HJO entstehenden Reaktionsprodukten CO<sub>2</sub> und J<sub>2</sub> vor.

5. Steigende Jodvorlage verschiebt in Übereinstimmung mit der sich aus dem zugrunde liegenden Mechanismus ergebenden Kinetik die Ausbeute zugunsten von CO<sub>2</sub>.

<sup>30</sup> Vgl. S. 188.

6. Der sich prinzipiell darbietende Weg der Berechnung des Geschwindigkeitskoeffizienten der Jodhydrolyse aus der Aufteilung des Reaktionsproduktes zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{J}_2$  erwies sich als numerisch nicht hinreichend gesichert. Folgerungen, die im übrigen aus der entwickelten Kinetik gezogen werden konnten, fanden ihre Bestätigung.

Dem *Verbande der Freunde der Technischen Hochschule Wien* danken wir bestens für eine uns gewidmete Zuwendung.