

Kinetik der Oxydation der Ameisensäure durch Jodsäure

Von

E. ABEL und A. BILDERMANN

korrr. Mitglied

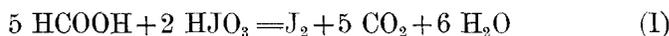
Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 7. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 5. 1936)

Analogieschlüsse ließen für die Oxydation der Ameisensäure durch Jodsäure eine kinetische Gesetzmäßigkeit erwarten, für die deren geschwindigkeitsbestimmende Stufe, die Oxydation der Ameisensäure durch Jod, zunächst keinen Raum zu bieten schien. Es wurde daher eine ausführliche Untersuchung sowohl der Gesamtreaktion als ihres maßgebenden Teilumsatzes vorgenommen. Diese förderte in der Tat den vorausgesehenen indirekten Weg — über unterjodige Säure — zutage, der unter geeigneten Umständen zum vorherrschenden gemacht werden kann. Die bezügliche Kinetik wird entwickelt. Sie führt — gleich der Oxydation der Oxalsäure — zu eigenartigen Wurzelbeziehungen.

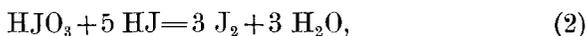
Die Oxydation der Ameisensäure durch Jodsäure



scheint bisher keinerlei Bearbeitung gefunden zu haben. Uns interessierte die Reaktion insbesondere im Hinblick auf ihre äußerlich offenkundige Analogie zur entsprechenden Oxydation der Oxalsäure, über deren Kinetik jüngst ausführlich berichtet worden ist¹. Letztere führt auf dem Wege der Hydrolyse des Reaktionsproduktes (Induktors) Jod über die sich in ihre quasistationären Konzentrationsniveaus einstellenden Zwischenstoffe HJO und J' innerhalb weiter Bereiche der Versuchsbedingungen zu eigenartigen Wurzelausdrücken für die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei überdies der nicht allzu häufige Fall verwirklicht werden konnte, ihren numerischen Betrag aus den unabhängig (isoliert) zugänglichen Geschwindigkeiten der den Bruttovorgang zusammensetzenden Einzelvorgänge vorausberechnen zu können.

¹ E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, Z. physik. Chem. (B) 32 (1936) 85; vgl. auch E. ABEL, Z. physik. Chem. (A) 154 (1931) 167; E. ABEL und K. HILFERDING, Z. physik. Chem. (A) 172 (1935) 353.

Für eine über die äußerliche — stöchiometrische — Ähnlichkeit hinausgehende, tiefere, also den Reaktionsmechanismus betreffende Analogie zwischen Ameisensäure und Oxalsäure bei ihrer Oxydation zu CO_2 durch Jodsäure schien die Literatur keinen Raum zu bieten. Wohl wird im gesamten Reaktionsbereich auch die genannte Oxydation der Ameisensäure erst durch Jod in Gang gesetzt, induziert², so daß hier wie dort die Zerlegung in die beiden Hauptstufen ganz offenbar die gleichartige ist; mithin im Falle der Ameisensäure:



woraus (I) = 5(1) + 2(2) und daher im Umfange dieser Stöchiometrie

$$v_{\text{I}}^3 = \left(\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} \right)_{\text{I}} = 5 \left(\frac{d(\text{J}_2)}{dt} \right)_{\text{I}} = - \left(\frac{5}{2} \frac{d(\text{JO}_3)}{dt} \right)_{\text{I}} = - \left(\frac{d(\text{HCOOH})}{dt} \right)_{\text{I}} = v_1$$

folgt; für den Ablauf von (1) aber war der Literatur⁴ lediglich ein einziger, mit dem Bruttovorgang (1) übereinstimmender Weg (A) zu entnehmen, nicht aber auch eine über HJO führende Reaktionslinie (B), wie diese für die Oxalsäureoxydation entscheidend ist. Ist nun aber in der Tat der Weg (A) die einzige Bahn für den Ablauf von (1), dann wäre auch für den Ablauf von (I) (A) die einzige Bahn — eine andersartige Zerlegung von (I) als in (1) und (2) schien schon auf Grund von Handversuchen sehr unwahrscheinlich —, und Mechanismus und Geschwindigkeit von (I) wäre im gesamten Reaktionsbereich gegeben durch Mechanismus und Geschwindigkeit von (A).

In einem Bereichsteil, nämlich in dem Umfange, in welchem auch bei Gegenwart von JO_3 und trotz dieser Gegenwart

² Vgl. insbes. S. 225, Fig. 3.

³ Die Geschwindigkeiten sind durchaus an CO_2 gemessen.

⁴ N. R. DHAR, J. chem. Soc. London **111** (1917) 707; Ann. d. Chim. [9], **11** (1919) 130; vgl. auch Z. anorg. allg. Chem. **144** (1925) 289. — H. BERKOVITS, Diss. Szeged 1926. — D. L. HAMMICK und M. ZVEGINTZOV, J. chem. Soc. London **1926**, 1105. — M. BOBTELSKY und D. KAPLAN, Z. anorg. allg. Chem. **182** (1929) 382. — A. URMÁNCZY, Magyar Chemiai Folgoirat **38** (1932) 56 (Chem. Zbl. **1932** II, 1428). — Á. v. KISS und A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933) 353. — S. S. DOÓSAJ und W. V. BHAGWAT, Z. anorg. allg. Chem. **216** (1934) 241.

das Ausmaß von (1) praktisch mit dem Ausmaß von (A) zusammenfällt, wird diese Koinzidenz im Fortschritt von (I) und (A) allerdings notwendig zutreffen, also $v_I \doteq v_A \doteq v_{AVI}$ sein, wenn wir mit v_{AVI} den Geschwindigkeitsanteil bezeichnen, den Reaktion I aus dem Wege (A) schöpft. Wir haben daher zunächst diese letztere Geschwindigkeit (v_A) für 60°, unsere Versuchstemperatur, in weiterem Umfange bestimmt. Bezüglich der Versuchsanordnung sei auf die Publikationen über Oxalsäure verwiesen; über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse orientiere Fig. 1.

Tabelle 1.

$$(KA)^5 = 0.01.$$

Vers. Nr.	$[J_2] \cdot 10^3$	$v_A^0 \cdot 10^5$ ⁶	$\frac{v_A^0}{[J_2]}$
57	0.80 ⁷	46	0.58 ⁸
28	4.20 ⁹	260	0.62 ⁸

⁵ Der Kürze halber seien HCOOH und HCOO' durch die Symbole AH und A' bezeichnet. — Runde Klammern bedeuten die analytische, eckige Klammern die tatsächlichen Konzentrationen (Mol/L). — $(KA) \doteq [A]$.

⁶ Konzentrationen in Mol/L, Zeit in Minuten. — v^0 bedeutet die Anfangsgeschwindigkeit, aus dem Kurvenverlauf graphisch ermittelt; im übrigen ergab sich bei einem Großteil der Versuche der Reaktionsfortschritt innerhalb des Meßbereiches nahezu linear der Zeit.

⁷ Praktische Konstanz der Jodkonzentration, erreicht im Wege des Verteilungsgleichgewichtes zwischen wäßriger Lösung und Tetrachloräthan (Verteilungskoeffizient 115; 60° C).

⁸ Der Absolutwert ist — wohl infolge zufälliger Umstände — tiefer als die sonstigen Ergebnisse es erwarten lassen.

⁹ Jod als Bodenkörper. Die Löslichkeit von Jod in Wasser bei 60° beträgt in Anschmiegun an den Gesamtverlauf der Löslichkeitskurve (GMELIN, 1931, Jod-Band, S. 130; Critical Tables IV, S. 31) $4.20 \cdot 10^{-3}$ Mole J_2/L ; praktisch übereinstimmend mit der direkten Messung, $4.16 \cdot 10^{-3}$ (R. LUTHER und G. V. SAMMET, Z. Elektrochem. 11 [1905] 295; G. V. SAMMET, Z. physik. Chem. 53 [1905] 648). Der Wert von J. LANZA (An. Soc. Espan. Fis. Quim. 29 [1931] 221, 470; Tab. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 3. Erg. Bd. I, S. 498) ($3.35 \cdot 10^{-3}$) ist offenbar irrtümlich. — Der Löslichkeiterniedrigung in Gegenwart von Schwefelsäure (s Mol/L) wurde im Anschluß an eine Untersuchung von J. ST. CARTER (J. chem. Soc. London 127 [1925] 2861) Rechnung getragen; demnach ergibt sich für 60° für Elektrolyte vom Typus Na_2SO_4 $1_s \doteq 1_0 \cdot 10^{-0.288s}$; vgl. auch Á. v. KISS und A. URMÁNCZY, Z. anorg. allg. Chem. 202 (1931) 172.

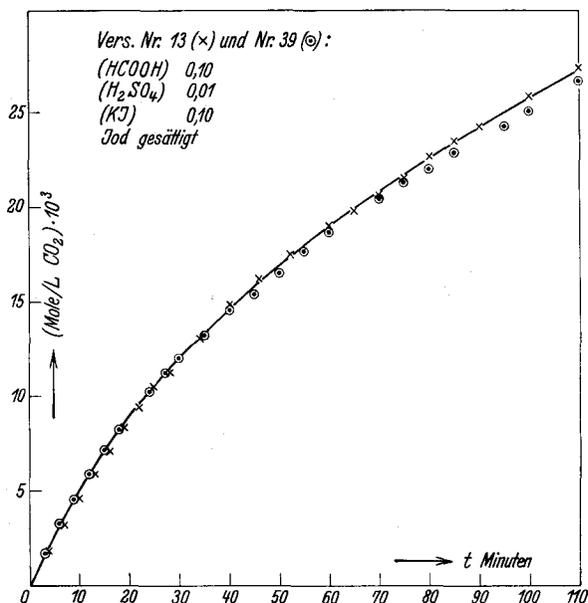


Fig. 1.

Tabelle 2.

(H₂SO₄) = 0,100; Jod gesättigt.

Vers. Nr.	[AH] ¹⁰	(J)	[J] ¹¹	v _A ⁰ · 10 ⁵
21		0,010	0,0037	19,8
22		0,050	0,0185	21,2
17	0,200	0,100	0,0371	20,6
23		0,200	0,0742	21,4 ¹²
			Mittel	20,7
52		0,003	0,0011	27,2
55		0,010	0,0037	28,0
19, 49	0,300	0,100	0,0371	30,0, 31,2
20		0,300	0,1113	32,0 ¹²
			Mittel	29,7

¹⁰ [AH] ≐ (AH).¹¹ [J] = (J') $\frac{K_J}{K_J + [J_2]}$ = 0,371 (J') (K_J = 2,30 · 10⁻³ [60°]); R. O. GRIFFITHund A. MACKEOWN, Trans. Faraday Soc. **28** [1932] 752).¹² Der — geringfügige — Anstieg der Geschwindigkeit ist durch den Anstieg der ionalen Konzentration (j) bedingt; vgl. w. u., S. 222.

Tabelle 3.
Jod gesättigt; (J')=0'100.

Vers. Nr.	(H ₂ SO ₄)	[AH]	v _A ⁰ · 10 ⁵	$\frac{v_A^0}{[AH]} \cdot 10^3$
41		0'100	10'4	1'04
17	0'100	0'200	20'6	1'03
19, 49		0'300	30'6	1'02
Mittel				1'03
<hr/>				
40		0'100	5'5	0'55
18	0'200	0'200	12'0	0'60
48		0'300	16'4	0'55
Mittel				0'57

Tabelle 4.
Jod gesättigt.

Vers. Nr.	[AH]	(H ₂ SO ₄)	j	f _A ¹³	[H'] ¹⁴	v _A ⁰ · 10 ⁵	v _A ⁰ [H'] · 10 ⁵	v _A ⁰ [H'] ² f _A ² · 10 ⁵
32		0'030	0'09	0'820	0'0387	24'0	0'92	0'64
33		0'100	0'26	0'757	0'115	10'0	1'15	0'77
34	0'100	0'200	0'47	0'731	0'217	4'7	1'03	0'55
30		0'300	0'67	0'728	0'318	3'6	1'15	0'61
Mittel							1'07	0'62
<hr/>								
55		0'100	0'26	0'76	0'115	28'0	3'22	1'86
44	0'300	0'200	0'47	0'73	0'217	15'4	3'35	1'78
Mittel							3'28	1'82

v_A ist proportional [J₂] (Tab. 1), bei konstantem [J₂] unabhängig von (J') bzw. von [J'] (Tab. 2), proportional [AH] (Tab. 3) und verkehrt proportional [H'], bzw. — bei wechselndem Betrag des

¹³ Über f_A, den Aktivitätskoeffizienten der Ameisensäure, vgl. w. u., S. 222.

¹⁴ Für den Zahlenwert von [H'] (K_{H₂SO₄} = 0'00596 [60°]; W. I. HAMER, J. Amer. chem. Soc. 56 [1934] 860) spielt bei den vorliegenden Schwefelsäuregehalten der Aktivitätskoeffizient in Hinblick auf die vollständige Dissoziation der ersten Stufe keine wesentliche Rolle; für kleine ionale Konzentrationen läßt sich ihm im übrigen an Hand der Untersuchungen von J. SHRAWDER und I. A. COWPERTHWAYTE (J. Amer. chem. Soc. 56 [1934] 2340) Rechnung tragen, wobei das Verhältnis K/cK praktisch temperaturunabhängig angenommen werden kann; für höhere ionale Konzentrationen hat man mit cK_{H₂SO₄} = 0'02 (60°) wohl kaum einen in Betracht kommenden Fehler zu gewärtigen. Vgl. auch: M. S. SHERILL und A. A. NOYES, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 1861. — H. M. DAWSON, Proc. Leeds philos. lit. Soc. 2 (1933) 359. — H. S. HARNED und N. D. EMBREE, J. Amer. chem. Soc. 96 (1934) 1050. — H. S. HARNED und W. J. HAMER, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 27. — W. C. BRAY und A. LIEBHAFSKY, J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 51.

Tabelle 5.

Jod gesättigt¹⁵, mit Ausnahme von Vers. Nr. 61 ($[J_2]^{16} = 0.010$, $[J_2]^{16} = 2.2 \cdot 10^{-4}$) und von Vers. Nr. 58 ($[J_2] = 8.0 \cdot 10^{-4}$).

Vers. Nr.	[AH] (H ₂ SO ₄)	(J)	j	f _A ¹⁶	[H] ¹⁶	$\frac{[A]}{10^4}$ ¹⁶	v _A ⁰ · 10 ⁵	k _A · 10 ⁻²	
30	0.100	0.300	0.0010	0.67	0.728	0.318	0.92	3.6	1.16
34	0.100	0.200	0.0010	0.47	0.731	0.217	1.32	4.71	0.98
40	0.100	0.200	0.100	0.67	0.728	0.217	1.35	5.5	1.13
33	0.100	0.100	0.0010	0.26	0.757	0.115	2.36	10.0	1.06
41	0.100	0.100	0.100	0.46	0.733	0.115	2.50	10.4	1.06
18	0.200	0.200	0.100	0.67	0.728	0.217	2.70	12.0	1.23
44	0.300	0.200	0.0010	0.47	0.731	0.217	3.96	15.4	1.08
53	0.300	0.200	0.0030	0.47	0.731	0.217	3.96	15.6	1.09
48	0.300	0.200	0.100	0.67	0.728	0.217	4.05	16.4	1.12
21	0.200	0.100	0.010	0.28	0.752	0.115	4.8	19.8	1.05
22	0.200	0.100	0.050	0.36	0.742	0.115	4.9	21.2	1.10
17	0.200	0.100	0.100	0.46	0.733	0.115	5.0	20.6	1.05
23	0.200	0.100	0.200	0.66	0.728	0.115	5.1	21.4	1.06
32	0.100	0.030	0.0010	0.09	0.820	0.0387	5.9	24.0	0.97
45	0.300	0.100	0.0010	0.26	0.755	0.115	7.1	25.4	0.92
52	0.300	0.100	0.0030	0.27	0.750	0.115	7.1	27.2	0.98
55	0.300	0.100	0.010	0.28	0.752	0.115	7.1	28.0	1.02
19, 49	0.300	0.100	0.100	0.46	0.733	0.115	7.6	30.6	1.03
20	0.300	0.100	0.300	0.86	0.727	0.115	7.7	32.0	1.10
31	0.100	0.010	0.0010	0.038 ¹⁷ 0.865 ¹⁷	0.0145	14.3	—	0.96 ¹⁸	
46	0.300	0.030	0.0010	0.09	0.820	0.0387	17.7	60.0	0.83
16	0.200	0.010	0.100	0.24 ¹⁹	0.762 ¹⁹	0.0156	34.5	—	1.13 ²⁰
5	0.100	—	—	—	—	—	39.4	—	0.86 ¹⁸
43	0.300	0.010	0.0010	0.038 ¹⁷ 0.865 ¹⁷	0.0145	42.9	—	0.94 ²¹	
61 ²²	—	—	0.100	—	—	—	200	50	(1.14)
58 ²²	—	—	—	—	—	—	500	360	0.90
Mittel									1.0

¹⁵ Vgl. S. 217, Anm. 9.

¹⁶ Anfangswert.

¹⁷ $j_m = 0.07$; $(f_A)_m = 0.83$.

¹⁸ In Hinblick auf den geringen Anfangsgehalt der Säure und ihrer starken Veränderung während des Versuchsablaufes wurde k_A durch Integration ermittelt. Sind a und s die Anfangskonzentrationen an AH und H₂SO₄, x die zur Zeit t entwickelten Mole/L CO₂, so lautet bei Konstanz von $[J_2]$ die Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{dt} = x \frac{a-x}{s+2x}$$

mit $z = \frac{k_A [J_2] K_A}{\alpha_m (f_A)_m^2}$, wo α_m , über die Versuchsdauer gemittelt, der aus der HSO₄'-Dissoziation stammenden, relativen Vermehrung der H⁺-Ionen Rechnung trägt (über

K_A und f_A siehe S. 222). Dies gibt integriert

$$x = \frac{1}{t} \left\{ 2a + s \ln \frac{a}{a-x} - 2x \right\},$$

bzw. bei hinreichendem Überschuß von a über x

$$x[\text{AH}]_m = \frac{1}{t} x(s+x):$$

Ad Vers. Nr. 31 ($\alpha_m = 1.25$).

t	$x \cdot 10^3$	$x \cdot [\text{AH}]_m \cdot 10^6$
20	6.8	5.7
30	9.4	6.1
40	11.6	6.3
50	14.1	6.8
60	15.4	6.5
70	17.4	6.8
80	18.6	6.7
90	20.2	6.8
Mittel		6.5

Ad Vers. Nr. 5 ($\alpha = 1$).

t	$x \cdot 10^3$	j_m	f_A	$x f_A^2 \cdot 10^6$
20	9.9	0.020	0.898	2.6
32	13.3	0.027	0.890	2.4
41	15.4	0.031	0.880	2.5
50	17.5	0.035	0.870	2.6
62	20.2	0.040	0.860	2.7
72	22.5	0.045	0.857	3.0
82	24.2	0.048	0.850	3.1
102	26.9	0.054	0.848	3.1
Mittel				2.8

$$^{19} j_m = 0.30; (f_A)_m = 0.748.$$

²⁰ Berechnet wie ad Vers. Nr. 31 ($\alpha_m = 1.30$); vgl. Anm. 18.

²¹ Berechnet wie ad Vers. Nr. 31 ($\alpha_m = 1.25$); vgl. Anm. 18.

²² Für die Reaktion zwischen Jod (c) und ameisenurem Salz (b) lautet mit Rücksicht auf den Charakter der Ameisensäure als schwacher Säure die Bruttogleichung



so daß sich — sofern das Reaktionsausmaß nicht etwa durch c bestimmt wird — der Reaktionsverlauf *praktisch* in zwei Abschnitte teilt, zunächst Verbrauch des Formiates:

$$\frac{dx}{dt} = k_A \beta_m (b - 2x)(c - x) \quad (0 < x < \frac{b}{2}),$$

gefolgt vom Verbrauch der entstandenen Ameisensäure:

$$\frac{dx}{dt} = k_A \beta_m K_A \frac{b-x}{(2x-b)f_A^2} (c-x) \quad (\frac{b}{2} < x < b),$$

wobei β_m , über den Reaktionsbereich gemittelt, das durchschnittliche Verhältnis zwischen $[J_2]$ und (J_2) bedeutet. Dieser in Wirklichkeit natürlich stetig ineinander übergehende Verlauf der beiden Reaktionsteile findet seinen Ausdruck in anfänglich steilem Anstieg der CO_2 -Entwicklung, die in der Gegend der Hälfte der möglichen Ausbeute starker Verflachung Platz macht. — Für den ersten Reaktionsanteil wurde k_A nicht nur aus der Anfangsgeschwindigkeit, sondern auch nach der genannten Differentialgleichung, und zwar bei Vers. Nr. 61 ($\beta_m = 2.13 \cdot 10^{-2}$) bimolar ($k_A \cdot 10^{-2} \sim 1.4$), bei Vers. Nr. 58 (c auf dem Wege der Verteilung konstant gehalten; $\beta = 1$) monomolar ($k_A \cdot 10^{-2} = 0.92$) berechnet.

Aktivitätskoeffizienten f_A der Ameisensäure — verkehrt proportional $[H^+]f_A^2$ (Tab. 4). Soweit mithin die Oxydation von Ameisensäure durch Jodsäure (I) in ihrer ersten (geschwindigkeitsbestimmenden) Stufe (1) über den Weg (A)(=1) verläuft, muß dieser ihr Geschwindigkeitsanteil $_{AVI}$ *proportional* sein der J_2 - und der *Formation-Konzentration*:

$$v_A =_{AVI} = z_A [J_2] \frac{[AH]}{[H^+]f_A^2} = k_A [J_2] [A'],$$

da $\frac{[AH]}{[H^+]f_A^2} = \frac{[A']}{K_A}$, so daß $k_A = \frac{z_A}{K_A}$,

wenn $K_A (=1.55 \cdot 10^{-4}{}^{23} [60^\circ])$ die Dissoziationskonstante der Ameisensäure ist. Der Aktivitätskoeffizient f_A wurde graphisch dem Verlauf der Mittelwerte der Aktivitätskoeffizienten entnommen, wie diese in Abhängigkeit von der ionalen Konzentration j von H. S. HARNED und B. B. OWEN²⁴ für Ameisensäure bei Gegenwart von NaCl und KCl ermittelt worden sind²⁵. Der solcherweise berechnete Geschwindigkeitskoeffizient k_A findet sich in Tabelle 5 verzeichnet; er ergibt sich in weitem Umfange befriedigend konstant:

$$\left. \begin{aligned} k_A &= 1.0 \cdot 10^2 \\ z_A &= 1.0 \cdot 10^2 \cdot 1.55 \cdot 10^{-4} = 1.5 \cdot 10^{-2} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} 60^\circ; \text{Konzentrationen} \\ \text{in Mol/L; Zeit in Min.} \end{array}$$

Hierbei wurde $[J_2]$ im Verhältnisse 1:5, (J') bzw. $[J']$ 1:300, $[AH]$ 1:3, $[H^+]$ 1:22, $[A']$ 1:500 variiert; die Geschwindigkeit variierte im Verhältnisse 1:100.

Tabelle 6 enthält für *verschiedene Temperaturen* die Werte von k_A , soweit sie sich aus anderweitigen Beobachtungen berechnen

²³ H. S. HARNED und M. D. EMBREE, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1042. — Vgl. auch: F. AUERBACH und H. ZEGLIN, Z. physik. Chem. **103** (1923) 178. — C. W. DAVIES, Phil. Mag. [7] **4** (1927) 244. — H. S. HARNED und B. B. OWEN J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 5079. — Á. v. KISS und A. ÚRMÁNCZY, loc. cit.

²⁴ l. c.

²⁵ Dieser Vorgang dürfte berechtigt sein, zumal auch im vorliegenden Fall der Gehalt an einwertigen Ionen bei weitem überwiegt. — Der algebraische Zusammenhang zwischen f_A und j kann nach H. S. HARNED und B. B. OWEN (l. c.) wiedergegeben werden durch

$$\log f_A = - \frac{0.358 \sqrt{j}}{1 + 0.830 \sqrt{j}} + 0.475 j.$$

lassen²⁶; den Verlauf von $\log k_A$ mit der Temperatur gibt Fig. 2 wieder. Man erkennt, daß der oben ermittelte Betrag für 60° sich dem allgemeinen Gange sehr befriedigend anschmiegt. Der Temperaturkoeffizient für rund 25° ergibt sich zu 3'96, jener für 55° zu 2'78, er ist also bei niedriger Temperatur ungewöhnlich hoch, mit steigender Temperatur fallend.

Dieses Verhalten des Temperaturkoeffizienten spricht nicht eigentlich für die Berechtigung, den *tatsächlichen* Mechanismus der Reaktionslinie (A) aus der vorliegenden Reaktionskinetik ableiten zu dürfen; vielmehr dürfte wohl an den Bestand eines vorgelagerten, in endothermer Reaktion²⁷ einen geschwindigkeitsbestimmenden Zwischenstoff liefernden Gleichgewichtes zu denken

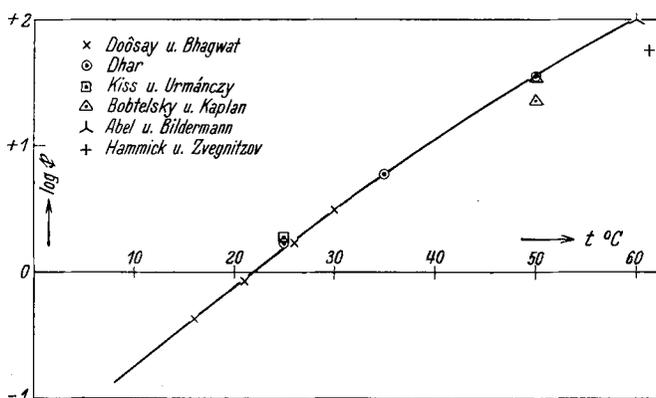


Fig. 2.

sein, ohne daß sich freilich über dessen Beschaffenheit vorerst Näheres aussagen läßt²⁸. In diesem Zusammenhange sei auch des wohl bemerkenswerten Umstandes Erwähnung getan, daß sich im Gegensatze zur Jod-Oxalat-Reaktion ein über Jodatome führender Weg bei *Formiat* überhaupt nicht finden ließ²⁹, während

²⁶ Der Geschwindigkeitskoeffizient selbst wird — mit einer einzigen Ausnahme — in keiner der vorausgegangenen Arbeiten aus den Versuchsdaten herausgelöst, so daß durchwegs Neuberechnung Platz greifen mußte; hierbei wurde natürlich die Temperaturveränderlichkeit sowohl von K_J als von K_A mitberücksichtigt.

²⁷ Der Abfall des Temperaturkoeffizienten würde allerdings noch zusätzliche Annahmen erfordern.

²⁸ S. S. DOṚSAY und M. V. BHAGWAT (l. c.) nehmen, ohne diese Vorstellung näher zu entwickeln, die Zwischenbildung „aktiver Jodmoleküle“ an.

²⁹ Wir haben nach einem solchen Weg vorsätzlich gesucht, aber ohne Ergebnis.

andererseits bei Oxalat Jodmoleküle kinetisch indifferent sind, wohl ein eindrucksvoller Hinweis auf die Unterschiedlichkeit dieser beiden Säuren gegenüber dem Angriffe des gleichen Partners, des Jods. Auch sei die große Verschiedenheit in der Reaktionsgeschwindigkeit angemerkt; Jod reagiert, z. B. bei 50°, bei Jodsättigung und 1-molarem Salzgehalt mehr als 1500mal schneller mit Ameisensäure als mit oxalsaurem Salz³⁰.

Tabelle 6.

t ^o	k _A	Beobachter
16	0'43	DOÓSAJ und BHAGWAT
21	0'87	DOÓSAJ und BHAGWAT
25	1'7	DHAR
	1'9	KISS und URMÁNCZY
26	1'65	DOÓSAJ und BHAGWAT
30	3'0	DOÓSAJ und BHAGWAT
35	6	DHAR
50	36	DHAR
	23, 34	BOBELSKY und KAPLAN
60	100	ABEL und BILDERMANN
61	58	HAMMICK und ZVEGINTZOV

Der Weg (A)³¹ ist indessen *nicht der einzige Weg*, der gemäß dem Bruttoumsatz (1) von Ameisensäure und Jod zu CO₂

$$^{30} v_{A'} = 36 \cdot 3 \cdot 07 \cdot 10^{-3} = 1 \cdot 1 \cdot 10^{-1}; v_{Ox''} = 1 \cdot 29 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{3 \cdot 07 \cdot 10^{-3}} = 7 \cdot 1 \cdot 10^{-5}.$$

³¹ Bei praktischer Identität von v_I und v_A (vgl. S. 217) muß, was in Hinblick auf das Folgende bemerkt sei, die Geschwindigkeit naturgemäß unabhängig vom Niveau sein, auf welches sich der Zwischenstoff J' im Wege seiner Lieferung (durch (1)) und seines Verbrauches (durch (2)) einstellt; seine Konzentration (ξ_s) läßt sich im übrigen aus der Stationaritätsbedingung

$$2 \alpha_A \frac{[J_2][AH]}{[H]^2 f_A^2} = 5 [JO_3'] [H]^2 \xi_s (k_{d_3} + k_d F \xi_s)$$

berechnen, in welcher der rechtsstehende Ausdruck die Geschwindigkeit der JO₃'-J'-Reaktion darstellt (vgl. E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, l. c. insbes. S. 92 und S. 99); unter der genannten Voraussetzung, welche im allgemeinen mit relativ erheblichem Werte von ξ_s verknüpft ist (vgl. auch S. 227, Anm. 38), also im allgemeinen den ersten Term der rechten Seite gegen den zweiten zu vernachlässigen erlaubt, ergibt sich

$$\xi_s = \sqrt{\frac{2 \alpha_A}{5 k_d F f_A^2}} \sqrt{\frac{[J_2][AH]}{[JO_3'] [H]^3}}.$$

Ist z. B. AH und HJO₃ je 0'01 m, so stellt sich in jodgesättigter Lösung [J']_s auf ein Niveau der Größenordnung 10⁻⁵ ein.

führt. Zwar erwies es sich — wie sich herausstellte, aus sehr durchsichtigen Gründen³² — nicht möglich, *unmittelbar* an (1) eine zweite Reaktionslinie aufzuzeigen, wohl aber glückte es, auf dem Wege über Reaktion (I), also über die Oxydation von Ameisensäure durch Jodsäure, für (1) *noch eine von (A) abweichende Bahn* zu finden, die sich bisher der Kenntnis entzogen hatte.

Die Oxydation von Ameisensäure durch Jodsäure geht nämlich, wie sich zeigte, und zwar mit erheblicher Geschwindigkeit, auch unter Bedingungen vor sich, die nach dem bisher aufgedeckten Formalismus einen merklichen Verlauf überhaupt nicht zuließen, und unter denen die Rolle, die die einzelnen Partner spielen, eine durchaus andersartige, die der H⁺-Ionen sogar eine

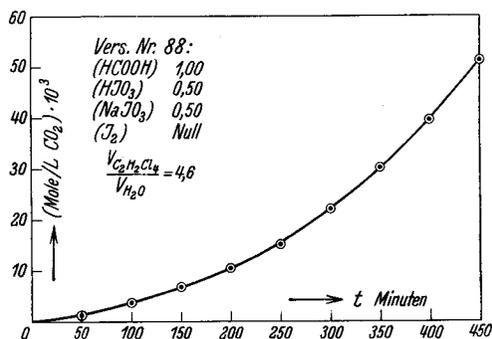


Fig. 3.

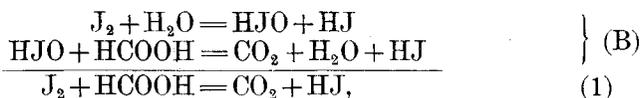
geradezu entgegengesetzte ist. Daß hierbei trotzdem die Stufe (1) passiert wird, also nicht etwa Jodsäure mit Ameisensäure direkt reagiert, zeigt augenfällig das Verhalten des Reaktionsproduktes Jod, das auch unter diesen — veränderten — Verhältnissen als Induktor wirkt: ohne Vorlage von Jod geht die Reaktion verzögert an, und zwar umso verzögerter, je langsamer das entstehende Jod in der wäßrigen Lösung anreichern gelassen wird, wie sich dies etwa durch Zusatz wechselnder Mengen Tetrachloräthans erreichen läßt (Vers. Nr. 88³³, Tab. 7; Fig. 3³⁴).

³² Vgl. S. 231.

³³ Herrn Dr. R. LARISCH danken wir bestens für die sorgfältige Durchführung einer Reihe von Versuchen.

³⁴ Graphisch ausgeglichene Kurve.

Die Ordnung in Bezug auf $[J_2]$ ergibt sich in dem hier in Betracht kommendem Bereiche zu $1/2$ ³⁵ (Tab. 7), also gerade zu dem Betrage, der zu erwarten ist, wenn Ameisensäure gleich der Oxalsäure mit Jod (auch) über sein Hydrolyseprodukt HJO reagiert (Weg (B)):



wobei sich dessen quasistationäre Konzentration (η_{sg}) mit jener von J' (ξ'_{sg}) und mit Jod ins Gleichgewicht (K_b) setzt. Es ist der dem Weg (B) zugeordnete Geschwindigkeitsanteil:

$$Bv_I = \eta_{sg} \cdot \varphi([AH]),$$

wenn φ die Konzentrationsfunktion darstellt, gemäß welcher

Tabelle 7.

Vers.Nr.88. $[AH] = 1'00$; $[JO_3]^{36} = 1'00$; $[H']^{36} = 0'50$;
kein Jodzusatz.

t	$x \cdot 10^3$	$\frac{\sqrt{x}}{t} \cdot 10^4$
50	1'21	(6'9)
100	3'85	(6'2)
150	6'85	5'5
200	10'45	5'1
250	14'9	4'9
300	22'1	4'9
350	30'2	5'0
400	39'4	5'0
450	51'6	5'1
Mittel		5'0

Ameisensäure mit HJO reagiert, wobei

$$2 \nu_A \frac{[J_2][AH]}{[H']^2 f_A^2} + 2 \eta_{sg} \cdot \varphi([AH]) = 5 [JO_3'] [H']^2 \xi_{sg} (k_{d_3} + k_d F \xi_{sg})^{37}$$

$$\eta_{sg} \xi_{sg} = K_b \frac{[J_2]}{[H'] f^3}$$

$$^{35} \frac{dx}{dt} = \text{prop } \sqrt{x}; \text{ integriert: } \frac{\sqrt{x}}{t} = \text{konst.}$$

³⁶ Für HJO_3 wurde praktisch vollständige Dissoziation angenommen; vgl. E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, l. c., S. 88, Anm. 2.

³⁷ Die Bezeichnungsweise schließt sich der in den Oxalsäurearbeiten gebrauchten an; siehe S. 215, Anm. 1. Bezüglich der numerischen Daten siehe insbes. E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, l. c., S. 92.

welche Gleichungen im Falle weitgehenden Rücktretens einerseits des Weges (A), andererseits³⁸ der mit k_d verknüpften Reaktionslinie der JO_3' - J' -Reaktion zu

$$B^{VI} = z_B \frac{1}{f} \sqrt{[\text{JO}_3'] [\text{J}_2] [\text{H}'] \varphi([\text{AH}])}$$

führen³⁹, wo

$$z_B = \sqrt{\frac{5}{2} K_b k_{d_3}}$$

Tabelle 8.

Vers. Nr.	$[\text{J}_2] \cdot 10^5$	$[\text{JO}_3']$	$[\text{H}']$	$[\text{AH}]$	j	f^{40}	$B^{VI} \cdot 10^5$	$\frac{B^{VI} \cdot 10^5}{\sqrt{[\text{JO}_3'] [\text{J}_2] [\text{H}']}} \cdot 10^3$	$k_B^* \cdot 10^2$	$k_B^* \cdot 10^2$
									gef.	ber.
78	4'35	1'00	1'00	0'050	0'20	0'83	4'35	5'5	2'45	2'26
75	8'70	0'20	0'20		0'4	0'71	2'0	7'6	2'40	
69	8'70	0'50	0'50		1'0	0'71	5'4	8'3	2'62	
79	4'35	1'00	1'00	0'100	2'0	0'83	7'2	9'2	2'90	
70	4'35	0'50	0'50		1'0	0'71	3'5	7'5	2'37	
71	8'70	0'70	0'20		1'4	0'75	4'0	8'6	2'72	
							Mittel	8'2	2'60	2'50
67	8'70	0'20	0'20	0'200	0'4	0'71	3'0	11'1	2'48	2'91
76	8'70	0'20	0'20		0'4	0'71	6'5	24'6	3'47	
73	8'70	0'50	0'50	0'500	1'0	0'71	20'0	30'4	4'30	
							Mittel	27'5	3'88	3'94
82	4'35	1'00	1'00	0'800	2'0	0'83	35'6	43'7	4'90	4'72
74	8'70	1'00	0'50		2'0	0'83	37'1	46'5	4'65	
80	4'35	1'00	1'00	1'00	2'0	0'83	38'0	45'5	4'55	
88 ⁴¹	—	1'00	0'50		2'0	0'83	—	60'3	6'03	
							Mittel	50'7	5'07	5'18
87	8'70	0'20	0'20		0'4	0'71	26'8	104	6'45	
86	8'70	0'50	0'50	2'50	1'0	0'70	60'5	91	5'75	
							Mittel	97'5	6'10	
84	8'70	0'20	0'2		0'4	0'71	40'4	152	7'13	
83	8'70	0'50	0'500	4'60	1'0	0'71	185'0	129	6'05	
							Mittel	140	6'59	

³⁸ Diese beiden Merkmale bedingen einander in weitem Bereiche; denn (A) wird gegenüber (B) umso mehr zurücktreten, je kleiner $[\text{J}_2]$ und je größer $[\text{H}']$ und $[\text{JO}_3']$ ist (vgl. auch S. 229), dies sind aber gerade die Voraussetzungen für praktisch völliges Verschwinden des Weges ad k_d , also für Vorherrschen des l. c. (siehe Anm. 39) diskutierten „monomolaren“ Falles.

³⁹ E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, l. c., S. 99 f.

⁴⁰ Die Bewertung von f geschah auf dem l. c. (Anm. 39) S. 91 (vgl. auch S. 92) angegebenen Wege.

⁴¹ Vgl. Tabelle 7.

Vorstehende Tabelle 8, in der einerseits $\frac{Bv_I^2 f^{42}}{\sqrt{[JO_3'] [J_2] [H^+]}} (=z_B \sqrt{\varphi([AH])})$, andererseits $z_B \sqrt{\frac{\varphi([AH])}{[AH]}} (=k_B^*)$ angegeben ist, enthält eine Reihe von Versuchen, bei denen v_{VI} gegenüber v_{VII} vollständig vernachlässigt werden kann, bei denen also $v_{VI} \doteq v_{VII}$, was insbesondere durch Schaffung kleiner J_2 - und hoher HJO_3 -Konzentrationen zu erreichen ist⁴². Über die Reproduzierbarkeit der Versuche orientiere Fig. 4.

Man erkennt, daß auch in Bezug auf $[JO_3']$ und $[H^+]$ die Reaktionsordnung (je $1/2$) der hier aufgezeigten Kinetik befrie-

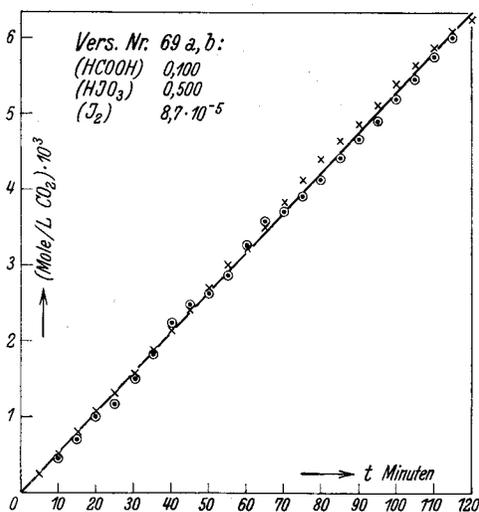


Fig. 4.

digend folgt — in völliger Analogie zu der entsprechenden Oxalsäure-Reaktion —, und daß letzteres auch für $[AH]$ in umso höherem Grade gilt ($\varphi([AH]) = k_c [AH]$), je verdünnter die Ameisensäure ist, daß aber bei Steigerung ihres Gehaltes eine über diese Beziehung hinausgehende Steigerung der Geschwindigkeit eintritt,

⁴² Auf diese behufs Herausschälung des Weges (B) notwendige Höhe des Elektrolytgehaltes sind wohl sicherlich gewisse Unebenheiten der Ergebnisse zurückzuführen. — Niedriges Jodniveau wurde wieder auf dem Wege geeigneten Verteilungsgleichgewichtes geschaffen; in den Fällen, in denen, infolge erheblichen Umsatzes, (J_2) trotzdem als nicht mehr hinreichend konstant angesehen werden konnte, wurde der Geschwindigkeitskoeffizient und in weiterer Folge die Anfangsgeschwindigkeit an Hand der Wurzelbeziehung durch Integration gewonnen, wobei sich durchwegs befriedigende Konstanz des Koeffizienten ergab.

der für einen Gehalt der Ameisensäure bis etwa 1'0*m* durch den Ansatz⁴³ $\varphi([\text{AH}]) = k_c [\text{AH}] + k'_c [\text{AH}]^2 = k_c [\text{AH}] (1 + \gamma [\text{AH}])$ Rechnung getragen werden kann; mit den Werten

$$k_c = 5.7 \cdot 10^2, \quad k'_c = 3.2 \cdot 10^3; \quad \gamma = \frac{k'_c}{k_c} = 5.7 \quad (60^\circ; \text{Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten})$$

erhält man die in der letzten Kolonne (Tab. 8) verzeichneten Werte für $k_{B \text{ ber.}}^*$ ($= \alpha_B \sqrt{k_c / (1 + \gamma [\text{AH}])}$), die mit $k_{B \text{ gef.}}^*$ im genannten Bereiche recht gut übereinstimmen. Bei noch höherem Gehalt an Ameisensäure wächst die Geschwindigkeit langsamer als diesem Ansatz entspräche; ob hier etwa bereits ein „Einfluß des Lösungsmittels“ in Erscheinung tritt, bleibe dahingestellt.

Demnach lautet unter den genannten Bedingungen, das ist insbesondere in stark saurer, jodtreicher, jodarmer Lösung⁴⁴, die Geschwindigkeitsgleichung von (I) bzw. die Geschwindigkeitsgleichung auf Reaktionsweg (B):

$$\begin{aligned} {}_B v_I (= v_I) &= \frac{1}{f} k_B \sqrt{[\text{JO}_3'] [\text{J}_2] [\text{H}'] [\text{AH}] (1 + \gamma [\text{AH}])} \\ k_B &= \sqrt{\frac{5}{2} K_b k_d k_c} = \\ &= \sqrt{\frac{5}{2} 5.0 \cdot 10^{-12.45} \cdot 5.6 \cdot 10^{4.45} \cdot 5.7 \cdot 10^2} = 2.0 \cdot 10^{-2} \left. \begin{array}{l} 60^\circ; \\ \text{Konzentrationen in} \\ \text{Mol/L;} \\ \gamma = 5.7 \quad \left. \begin{array}{l} \text{Zeit in Minuten.} \end{array} \right\} \end{array} \right\} \end{aligned}$$

Unter den genannten Voraussetzungen ergibt sich für das Verhältnis

$$\frac{{}_A v_I}{{}_B v_I} = 0.75 \frac{f}{f_A^2} \frac{1}{[\text{H}']^{3/2}} \cdot \sqrt{\frac{[\text{J}_2] [\text{AH}]}{[\text{JO}_3'] (1 + \gamma [\text{AH}])}}$$

⁴³ Ob dieser Ansatz, speziell rücksichtlich seines zweiten Terms, bloß ein empirisch-näherungsweise ist, oder aber den Mechanismus der Reaktion zwischen HJO und HCOOH in der Tat wiedergibt, muß vorerst wohl unentschieden bleiben; in letzterem Falle würde dies bedeuten, daß HJO nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Molekülen HCOOH (Doppelmolekül?) in Umsatz tritt, wobei dann primär ein der Oxalsäure isomeres Zwischenprodukt(?) anzunehmen sein dürfte.

⁴⁴ Bei übereinstimmender Konzentration reagiert (Weg (B)) HJO mit verdünnter Ameisensäure etwa 100mal *langsamer* als mit verdünnter Oxalsäure (60°); vgl. demgegenüber (S. 224) das entgegengesetzte Verhältnis bei Reaktionsweg (A).

⁴⁵ Vgl. E. ABEL, K. HILFERDING und O. SMETANA, l. c., S. 92. — Bei dieser Gelegenheit sei nachgetragen, daß die daselbst angegebenen Werte für $[\text{J}_2]$ sich auf Jodsättigung beziehen, was versehentlich nicht ausdrücklich vermerkt ist.

Im *allgemeinen* Fall des praktischen Bestandes *beider* Wege (A) und (B) ist

$$v_I = {}_A v_I + {}_B v_I,$$

wobei

$${}_B v_I = k_c \eta_{sg} [AH] (1 + \gamma [AH])$$

und η_{sg} sich aus der S. 226 angegebenen allgemeinen Stationaritätsgleichung rechnet. Dieser Fall ist, wie man leicht erkennt, insbesondere in schwachsaurer Lösung, hoher Jod- und niedriger Jodatkonzentration verwirklicht, also unter Verhältnissen, die den zu k_d gehörigen Weg der JO_3' -J'-Reaktion gegenüber dem zu k_d gehörigen im allgemeinen stark begünstigen, sonach leicht zu einem Extremfall führen, der die Stationaritätsbedingung zu

$$2\eta_{sg}^3 [AH] k_c (1 + \gamma [AH]) + 2\eta_{sg}^2 {}_A v_I = 5 \frac{F}{f^4} K_b^2 k_d [JO_3'] [J_2]^2 \quad 46$$

vereinfachen erlaubt.

Selbstverständlich liegt der hier aufgezeigte Doppelweg von (1) auch losgelöst von der an JO_3' geknüpften Folgereaktion vor, also auch in Abwesenheit von JO_3' bei der reinen Jod-Ameisensäure-Reaktion; mithin lautet deren Geschwindigkeitsgleichung vervollständigt:

$$\begin{aligned} v_I = v_A + v_B &= \frac{d(CO_2)}{dt} = k_A K_A \frac{[J_2][AH]}{[H']f^2} + k_c K_b \frac{[J_2][AH]}{[H'][J]f^2} (1 + \gamma [AH]) \\ &= \frac{1}{f^2} \frac{[J_2][AH]}{[H']} (k_A K_A + k_c K_b \frac{1 + \gamma [AH]}{[J]}), \end{aligned}$$

⁴⁶ Die Beziehung ist komplizierter als die entsprechende für Oxalsäure (l. c. S. 100), da in Hinblick auf die numerischen Beträge der in sie eingehenden Koeffizienten (vgl. S. 224 und Anmerkung ⁴⁴) ${}_A v_I$ nicht von vornherein vernachlässigt werden darf. Ist letzteres zugänglich, so rechnet sich für diesen Grenzfall

$$\begin{aligned} {}_B v_I (= v_I) &= k'_B \sqrt[3]{\frac{F}{f^4}} \sqrt[3]{[JO_3'] [J_2]^2 [AH]^2 (1 + \gamma [AH])^2}, \\ k'_B &= \sqrt[3]{\frac{5}{2} K_b^2 k_d k_c^2} = (\text{für Jodsättigung}) 1.9 \cdot 10^{-2} (60^\circ), \end{aligned}$$

sofern man für k_d den für Oxalsäure gültigen Wert zugrundelegt; $\sqrt[3]{\frac{F}{f^4}} \doteq 1$ (l. c., S. 100, Anm. 2).

⁴⁷ Im Hinblick auf den zweiten Term unter Hinweglassung des Index.

wo

$$k_A K_A = 1.0 \cdot 10^2 \cdot 1.55 \cdot 10^{-4} = 1.5 \cdot 10^{-2};$$

$$k_c K_b = 5.7 \cdot 10^2 \cdot 5.0 \cdot 10^{-12} = 2.8 \cdot 10^{-9}.$$

Erst bei einer J' -Konzentration der Größenordnung $\sim 10^{-5}$ würde der zweite Term merklich werden; da J' Reaktionsprodukt ist, wird, wie man erkennt, der indirekte, über HJO führende Weg (B) an Hand der *isolierten* Jod-Ameisensäure-Reaktion praktisch unauffindbar⁴⁸; lediglich *die Wegfangung von J' durch JO_3'* hat dessen Bloßlegung ermöglicht.

Zusammenfassung.

1. Die Oxydation der Ameisensäure durch Jodsäure zu CO_2 wird kinetisch untersucht. Ihre geschwindigkeitsbestimmende Stufe ist der Umsatz zwischen Ameisensäure und Jod. Jod, das Reduktionsprodukt der Jodsäure, ist Induktor.

2. Isoliert läßt die genannte geschwindigkeitsbestimmende Stufe keine andere Reaktionslinie erkennen als die direkte zwischen Jod (J_2) und Formiation. Die bezügliche Kinetik wird bei 60° in weitem Umfange geprüft:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = k_A [J_2] [HCOO'] = z_A \frac{[J_2][HCOOH]}{[H'] f_A^2},$$

$k_A = 1.0 \cdot 10^2$; $z_A = 1.5 \cdot 10^{-2}$. (60° ; Konzentrationen in Mol/L; Zeit in Minuten)⁴⁹.

3. Erst Gegenwart von Jodation, also das Zusammenbestehen der Partner der zu untersuchenden Oxydationsreaktion, läßt an der genannten geschwindigkeitbestimmenden Stufe eine zweite — indirekte — Reaktionslinie hervortreten, die unter geeigneten Bedingungen die praktisch weitaus vorherrschende wird, nämlich Oxydation der Ameisensäure durch das Hydrolyseprodukt des Jods, HJO.

4. HJO reagiert mit Ameisensäure bis zu einer Konzentration von etwa $1.0 m$ nach der Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = k_c [HJO] [HCOOH] (1 + \gamma [HCOOH])$$

$$k_c = 5.7 \cdot 10^2; \gamma = 5.7. \quad (60^\circ)$$

5. Die Geschwindigkeit der Oxydation der Ameisensäure durch Jodsäure auf diesem indirekten Wege ist bedingt durch

⁴⁸ Siehe S. 216 und 225.

⁴⁹ Desgleichen in den folgenden Angaben.

die — quasistationäre — Einstellung von HJO in ihr Gleichgewicht mit Jod und Jodion seiner quasistationären Konzentration, wie sich diese dank des Wechselspieles zwischen J'-Lieferung und J'-Verbrauch automatisch ausbildet.

6. Im Falle des praktisch ausschließlichen Bestandes dieses indirekten Weges folgt — in stark saurer Lösung — die Oxydationsgeschwindigkeit bis zu einer Ameisensäurekonzentration von etwa $1 \cdot 0 \text{ m}$ der sich aus dem dargelegten Mechanismus ergebenden Gesetzmäßigkeit:

$$\frac{d(\text{CO}_2)}{dt} = k_B \frac{1}{f} \sqrt{[\text{JO}_3'] [\text{J}_2] [\text{H}^+] [\text{HCOOH}] (1 + \gamma [\text{HCOOH}])}$$

$$k_B = 2 \cdot 0 \cdot 10^{-2}. \quad (60^\circ)$$

7. Die Geschwindigkeitsgleichungen für den allgemeinen Fall praktisch gleichzeitigen Bestandes des direkten und indirekten Weges werden für die Umsetzungen der Ameisensäure mit Jodsäure und mit Jod entwickelt.