

Über die Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure, Jod.

Von

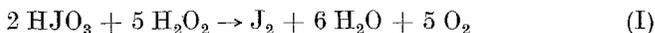
E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

Mit 1 Abbildung.

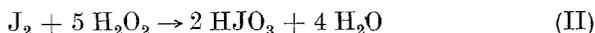
(Eingelangt am 2. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

A. Einleitung.

Vor etwa eineinhalb Jahrzehnten hat, in Verfolg vorausgehender Arbeiten,¹ *W. C. Bray* und seine Schule² der Kinetik des im Titel genannten Systems besondere Aufmerksamkeit zugewendet. Es war insbesondere *H. A. Liebhafsky*,² der in einer Reihe eingehender und vorzüglicher Studien die Reaktionslinien darzulegen versuchte, die zu den beiden H_2O_2 -Reaktionen, der Reduktion von Jodsäure zu Jod:



und der Oxydation von Jod zu Jodsäure:



führen. Es gelang dies nur teilweise. Und rückschauend kann wohl gesagt werden, daß es damals in der Tat kaum möglich war, angesichts dieses vielgestaltigen Reaktionenspiels die Reaktionsfäden in allen ihren Verwicklungen herauszufinden, die sich zu den beiden genannten Umsetzungen verbinden. In numerisch quantitativer Weise ist dies auf Grund des bisherigen experimentellen Materials wohl auch heute noch nicht möglich: nicht nur, weil wegen der großen Verschiedenheit der Ablaufgeschwindigkeit von (I) und (II) sehr verschiedene Versuchstemperaturen seinerzeit gewählt werden mußten, so daß sich ohne allzu

¹ *W. C. Bray*, *J. Amer. chem. Soc.* **43**, 1262 (1921).

² *W. C. Bray* und *H. A. Liebhafsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 38 (1931). — *W. C. Bray* und *A. L. Caulkins*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 44 (1931). — *H. A. Liebhafsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 896, 2074 (1931). — S. auch *W. C. Bray* und *H. A. Liebhafsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **52**, 3580 (1930).

große Willkür die Koeffizienten nicht auf gleiche Temperatur beziehen lassen, sondern insbesondere auch deshalb, weil einzelne Reaktionslinien, in dem Reaktionsgetriebe gewissermaßen untergehend, womöglich einer näheren Isolierung bedürfen, um ihre Kinetik in gesicherter, quantitativer Weise durchblicken zu können. Wenn ich trotzdem im folgenden versuche, den Reaktionslinien nachzugehen und mancherlei Zusammenhänge aufzuzeigen, unbeschadet der derzeitigen Prüfbarkeit an Hand der Literatur, so geschieht dies, weil dieses System mir geeignet erscheint, Mechanismen zu diskutieren, die einer Verallgemeinerung fähig sein könnten.

B. Theoretische Gesichtspunkte.

Der von *Haber*³ gedeutete, inzwischen experimentell verifizierte⁴ Mechanismus der Wirkungsweise von Wasserstoffsperoxyd, einerseits als Oxydationsmittel, andererseits als Reduktionsmittel, stellt wohl den bedeutungsvollsten Beleg dar für jene Reaktionsweise, die unter der Bezeichnung „electron transfer“ zusammengefaßt wird, und die für Oxydationen und Reduktionen wahrscheinlich allgemein charakteristisch ist. „The single basic idea (der Theorie über die Wirkungsweise von H_2O_2)⁵ is that the hydrogen peroxide molecule is never simultaneously attacked by two monovalent reagents, nor by a bivalent reagent, whether the material is oxidized to oxygen or reduced to water; instead there is monovalent change transforming the peroxide into one of the radicals HO_2 or HO .“⁶

Eine Folgerung scheint mir naheliegend, ja unabweislich: Da sowohl der oxydative als auch der reduktive Elektronübergang lediglich schrittweise erfolgt, so muß offenbar der *Partner* des Wasserstoffsperoxyds einer solchen schrittweisen Abgabe oder Aufnahme von Elektronen fähig sein. Diese Schlußfolgerung scheint mir, nun auch in Wechselwirkung mit H_2O_2 , jenen Mechanismus zu stützen, den ich kürzlich⁷ für die Reaktion zwischen Jodsäure (Halogensauerstoffsäure) und Jodion (Halogenion) darzulegen versuchte. Ihm liegt die Auffassung zugrunde, daß Jodsäure (Halogensauerstoffsäure) als Jodoxyhydroxyd (Halogen-

³ *F. Haber* und *R. Willstätter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2844 (1931). — *F. Haber* und *J. Weiß*, Naturwiss. **20**, 948 (1932); Proc. Roy. Soc. [London], **A 147**, 332 (1934).

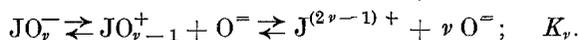
⁴ Verifiziert im Hinblick auf die Fähigkeit von H_2O_2 , auf dem Wege von OH-Anlagerung zu polymerisieren. *M. G. Evans* und Mitarbeiter, *Baxendale, Bywater, Kilham, Park*, Trans. Faraday Soc. **42**, 155, 668, 675 (1946); J. chem. Soc. London **1947**, 266.

⁵ Oxydativ: $\text{H}_2\text{O}_2 + e \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$; reduktiv: $\text{HO}_2^- \rightarrow \text{HO}_2 + e$.

⁶ *F. Haber* und *J. Weiß*, l. c.

⁷ Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

oxyhydroxyd⁸⁾ zu reagieren vermag.⁹ Die schrittweise Aufnahme oder Abgabe von Elektronen erfolgt dann über Jodoxy- bzw. Jodkation (Halogenoxy- bzw. Halogenkation), das mit dem Anion der entsprechenden Halogensauerstoffsäure im Gleichgewicht steht:



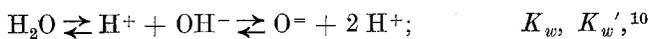
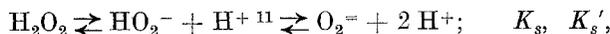
$$K_\nu = \frac{[\text{JO}_{\nu-1}^+]}{[\text{JO}_\nu^-] [\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{J}^{(2\nu-1)+}]}{[\text{JO}_\nu^-] [\text{H}^+]^{2\nu}}.^{10}$$

$$\nu = 1, 2, 3, 4.$$

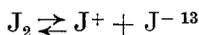
Im Sinne dieser Auffassung, also vom Standpunkte des metallisch-metalloiden Charakters des Elementes Jod, wird im folgenden versucht, den Mechanismus zu entwickeln, der bei der Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure und Jod zu den Reaktionen (I) und (II) führt und weiterhin zu katalytischer Zersetzung von H_2O_2 :



Von weiteren Gleichgewichten liegt in dem in Rede stehenden System vor:



nicht aber, von Sonderfällen abgesehen,¹²



C. Brutto-Reaktionslinien.

Von Zwischenverbindungen, also Molekülgattungen, die in (I) und (II) nicht auftreten, müssen jene kinetisch maßgeblich sein, in denen sich die Reaktionslinien „gabeln“. Man erkennt aus den vorstehenden Bemerkungen, daß dies hier für zwei Zwischenverbindungen gelten muß, für das Jodkation J^+ und für das Jodanion J^- . Im Jodkation kreuzen sich alle jene Reaktionslinien, die oxydierend von Jod zu Jodat und

⁸ Man dürfte kaum fehlgehen, in dieser Base das Hydrolysenprodukt des betreffenden Halogenkations zu sehen.

⁹ Dies mag gleicherweise für alle Oxydationsstufen des Jods gelten; für HJO [unterjodige Säure; Jod(mono)hydroxyd] ist diese Auffassung geläufig.

¹⁰ Diese Gleichgewichte seien weiterhin im einzelnen nicht angeschrieben.

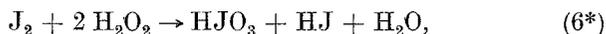
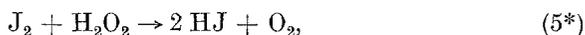
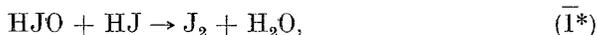
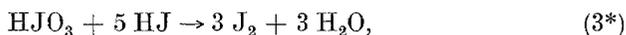
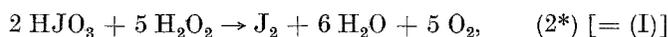
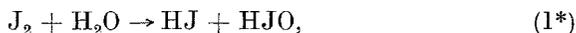
¹¹ R. A. Joyner, Z. anorg. allg. Chem. 77, 103 (1912).

¹² S. S. 133.

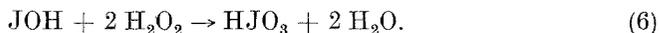
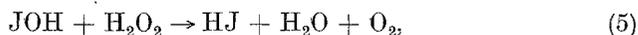
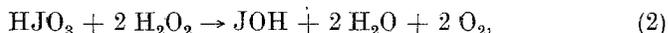
¹³ Der einheitlichen Darstellung halber sei die Hydrolysekonstante von Jod, K_H , durch dessen Dissoziationskonstante K_J („Jodjodid“) ersetzt:

$$K_J = \frac{[\text{J}^+][\text{J}^-]}{[\text{J}_2]} = \frac{K_{\text{JOH}}}{K_w} K_H; \quad \text{JOH} \rightleftharpoons \text{J}^+ + \text{OH}^-; \quad K_{\text{JOH}}.$$

reduzierend von Jodat zu Jod führen. Es sind demgemäß, soweit ich sehe, nicht weniger als sieben Brutto-Reaktionslinien, die um J^+ konkurrieren, vier [(1) bis (4)] J^+ liefernd, drei [$\bar{1}$], (5), (6)] J^+ verbrauchend. Sie seien in doppelter Weise zusammengefaßt, einerseits [(1*) bis (6*)] mit J_2 , andererseits [(1) bis (6)], dem Mechanismus näherkommend, mit J^+ als Partner, wobei Jodkation in (2) bis (6) in Form seiner Hydroxyds (JOH)^{14a} geschrieben ist.



bzw.



Von diesen sieben Reaktionen sind es fünf, die gleichzeitig auch die Konkurrenz um J^- erkennen lassen, (1) und (5) als J^- -Bildner, ($\bar{1}$), (3), (4) als J^- -Verbraucher.

Ein Bild dieser wohl ungewöhnlich verschlungenen Reaktionsfäden gibt Abb. 1 (S. 126).

D. Stöchiometrische Zusammenhänge.

Daß weder (I) noch (II) in strengem Sinne isolierbar ist, folgt unmittelbar aus der unvermeidlichen Aufspaltung von J^+ in die Partnerschaft mit J^- zu J_2 gemäß ($\bar{1}$) und mit H_2O_2 zu HJO_3 gemäß (6), im ersteren Falle in Zusammenhalt mit (2) und (5) zur Stöchiometrie (I) führend:

$$(I) = (\bar{1}^*) + 2 \cdot (2) + (5),$$

^{14a} Im Zuge des Mechanismus sei JOH, nicht HJO geschrieben.

in letzterem Falle in Zusammenhalt mit (6) und (3) die Stöchiometrie (II)

$$(II) = \frac{5 \cdot (6) + 2 \cdot (1^*) + (3)}{2} \quad 14b$$

liefernd.

Weiterhin aber führt eine dritte Aufspaltung von J^+ in die Partnerschaft gleichfalls mit H_2O_2 , aber gemäß (5) zu O_2 und HJ zu weiteren Bruttoreaktionen, die, wenn auch in sehr geringem Ausmaße, neben den Bruttohauptreaktionen untrennbar einhergehen; es sind dies in Zusammenhalt mit (2) die Reaktion

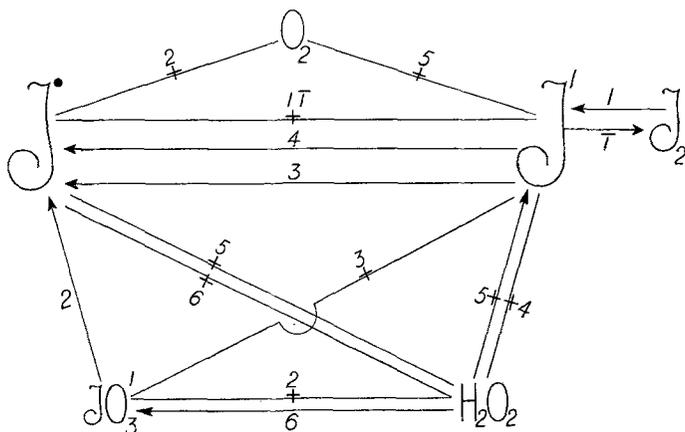
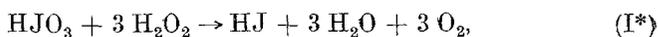
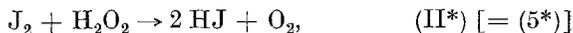


Abb. 1.



$$(I^*) = (2) + (5),$$

in Zusammenhalt mit (1*) die Reaktion



$$(II^*) = (1^*) + (5),$$

die sogenannten *Induktionsreaktionen*, von denen (I*) die Reaktion (I), (II*) die Reaktion (II) begleitet.¹⁵

Soweit (I) und (II) gleichzeitig ablaufen, führen sie, bei der Gegenläufigkeit dieser beiden Umsetzungen, zu begleitender katalytischer Zersetzung von H_2O_2 nach (III):

^{14b} Die einfachere Darstellung: $(II) = (1^*) + (4) + 2(6)$ ist mit Rücksicht auf den Umstand vermieden, daß Reaktion (4) kinetisch stark zurücktritt (s. S. 127 und 132).

¹⁵ Induktionsperioden, bemessen an Abweichungen von einer „gewünschten“ Stöchiometrie, können wohl vom praktisch experimentellen Standpunkt begrenzt erscheinen, sind es aber natürlich nicht vom theoretischen Standpunkt.

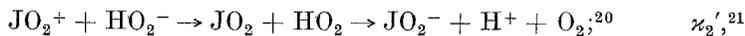
$$(III) = \frac{(I) + (II)}{5} = \frac{4 \cdot (2) + 2 \cdot (5) + 5 \cdot (6) + (3)}{10} \cdot 16$$

Eine weitere unabhängige stöchiometrische Umsetzung¹⁷ liegt in (4*) [= (IV)] vor, jedoch aus numerischen Gründen zu so geringem Ausmaße, daß sie im allgemeinen außer acht gelassen werden kann.

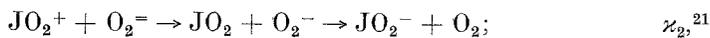
E. Reaktionsmechanismen.

Die Mechanismen der im Abschnitte C zusammengefaßten Reaktionslinien sind vielfach durch gesonderte Untersuchungen festgelegt. (1*), [(1)] und (1̄*), [(1̄)] bedürfen an dieser Stelle keiner Erörterung,¹⁸ den Mechanismus von (3*), [(3)] versuchte ich kürzlich⁷ darzulegen, jener von (4*), [(4)] und (5*), [(5)] ist seit langem bekannt.¹⁹

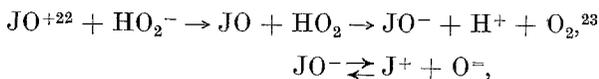
Den Mechanismen von (2*), [(2)] und (6*), [(6)] seien jene Anschauungen zugrunde gelegt, die ich in Abschnitt B vorausschickte. Demnach verläuft die *Reduktion von Jodat zu Jod*, das ist zu Jodkation, über die Stufen:



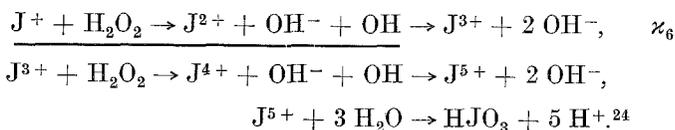
hiez parallel:



und in weiterer Folge:



und entsprechend die *Oxydation von Jod*, das ist von Jodkation, zu Jodat:



¹⁶ (1), (1̄) heben sich wohl stöchiometrisch, keineswegs aber kinetisch heraus; s. auch S. 128 u. 133.

¹⁷ Die Wahl unter den möglichen stöchiometrischen Kombinationen ist natürlich stets einer gewissen Willkür unterworfen.

¹⁸ S. Anm. 36.

¹⁹ S. Anm. 33 und 34.

²⁰ Die geschwindigkeitbestimmenden Schritte sind unterstrichen.

²¹ Die nebenstehenden Bezeichnungen bedeuten den Geschwindigkeitskoeffizienten.

²² S. Abschnitt B, Anm. 10.

²³ Die hier gewiß gleichfalls mögliche O₂⁻-Reaktion ist nicht mit angeschrieben.

²⁴ Die Hydrolyse von J⁵⁺ ist bruttogemäß eingesetzt.

F. Kinetische Beziehungen.

Für die Geschwindigkeiten²⁵ v_1 bis v_6 der Teilreaktionen (1) bis (6) ergibt sich:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= k_1 [J_2], \\
 v_{\bar{1}} &= \bar{\kappa}_1 [J^+] [J^-] = \bar{\kappa}_1 K_{\text{JOH}} \frac{[\text{JOH}]}{[\text{OH}^-]} [J^-] = \bar{\kappa}_1 \frac{K_{\text{JOH}}}{K_w} [\text{HJO}] [\text{H}^+] [J^-] = \\
 &= \bar{k}_1 [\text{HJO}] [\text{H}^+] [J^-], \\
 v_2 &= [\text{JO}_2^+] (\kappa_2' [\text{HO}_2^-] + \kappa_2 [\text{O}_2^-]) = \\
 &= K_3^{26} [\text{JO}_3^-] [\text{H}^+]^2 \left(\kappa_2' K_s \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} + \kappa_2 K_s' \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2} \right) = \\
 &= [\text{JO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2] (k_2 + k_2' [\text{H}^+]),^{27} \\
 v_3 &= [\text{JO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [J^-] (k_3 + k_3' [J^-] + k_3'' [J_3^-]), \\
 v_4 &= (k_4 + k_4' [\text{H}^+]) [\text{H}_2\text{O}_2] [J^-], \\
 v_5 &= [J^+] (\kappa_5 [\text{HO}_2^-] + \kappa_5' [\text{O}_2^-]) = K_{\text{JOH}} \frac{[\text{JOH}]}{[\text{OH}^-]} \left(\kappa_5 K_s \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]} + \right. \\
 &+ \left. \kappa_5' K_s' \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2} \right) = [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HJO}] \left(\frac{K_{\text{JOH}}}{K_w} \kappa_5 K_s + \right. \\
 &+ \left. \frac{K_{\text{JOH}}}{K_w} \kappa_5' K_s' \frac{1}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HJO}] \left(k_5 + \frac{k_5'}{[\text{H}^+]} \right),^{28} \\
 v_6 &= \kappa_6 [J^+] [\text{H}_2\text{O}_2] = \kappa_6 K_{\text{JOH}} \frac{[\text{JOH}]}{[\text{OH}^-]} [\text{H}_2\text{O}_2] = \\
 &= \kappa_6 \frac{K_{\text{JOH}}}{K_w} [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+] [\text{HJO}] = k_6 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+] [\text{HJO}].
 \end{aligned}$$

Diese Beziehungen geben die Grundlage für die zeitliche Änderung der Konzentrationen der einzelnen Molgattungen. Es sind deren sechs, H_2O_2 , JO_3^- , J_2 , O_2 , J^- , HJO ; die Konzentrationen der beiden letztgenannten Zwischenstoffe werden im folgenden mit ζ und η bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 - \frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} &= 2 v_2 + v_4 + v_5 + 2 v_6, \\
 - \left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} \right)_{\text{Katalyse}} &= 2 [(v_2 + v_6) - (v_2 - v_6)] + [(v_4 + v_5) - (v_4 - v_5)], \\
 \frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt} &= -v_2 - v_3 + v_6,
 \end{aligned}$$

²⁵ Bezogen auf die Zahl der in der Zeiteinheit (Minuten) vor sich gehenden „Reaktionslinien“, wie sie in (1) bis (6), S. 125, angeschrieben sind; Konzentrationen in mol/l.

²⁶ S. Abschnitt B.

²⁷ H. A. Liebafsky, J. Amer. chem. Soc. **53**, 2074 (1931).

²⁸ E. Abel, Z. physik. Chem. **136**, 161 (1928).

²⁹ Bei der großen Verdünnung von J^- kann die Bildung von J_3^- unberücksichtigt bleiben.

$$\begin{aligned}\frac{d(J_2)}{dt} &= -v_1 + v_1, \\ \frac{d(O_2)}{dt} &= 2v_2 + v_5, \\ \frac{d(J^-)}{dt} &= \frac{d\zeta}{dt} = v_1 - v_1 - 2v_3 - v_4 + v_5, \\ \frac{d(HJO)}{dt} &= \frac{d\eta}{dt} = v_1 - v_1 + v_2 + 3v_3 - v_4 - v_5 - v_6.\end{aligned}$$

G. Quasistationäre Zustände der Zwischenprodukte.

Die im vorigen Abschnitt enthaltenen komplizierten kinetischen Zusammenhänge vereinfachen sich naturgemäß, wenn man die Hauptreaktionen (I), (II) und (III) innerhalb jenes Zeitraumes betrachtet, innerhalb dessen die Konzentrationen der intermediären Zwischenprodukte J^- und J^+ (JOH) sich praktisch nicht ändern, also einen quasistationären Zustand (Index s) erreicht haben. Dies ist der Fall, wenn

$$\frac{d\zeta}{dt} \doteq 0, \quad \frac{d\eta}{dt} \doteq 0,$$

also wenn

$$\begin{aligned}I_1 - \bar{I}_1 \zeta_s \eta_s - 2I_3 \zeta_s - 2I_3' \zeta_s^2 - 2I_4 \zeta_s + I_5 \eta_s &= 0, \\ I_1 - \bar{I}_1 \zeta_s \eta_s + I_2 + 3I_3 \zeta_s + 3I_3' \zeta_s^2 + I_4 \zeta_s - I_5 \eta_s - I_6 \eta_s &= 0,\end{aligned}$$

wo

$$\begin{aligned}I_1 &= k_1 [J_2], \quad \bar{I}_1 = \bar{k}_1 [H^+], \\ I_2 &= (k_2 + k_2' [H^+]) [JO_3^-] [H_2O_2], \\ I_3 &= k_3 [JO_3^-] [H^+]^2, \quad I_3' = k_3' [JO_3^-] [H^+]^2, \\ I_4 &= (k_4 + k_4' [H^+]) [H_2O_2], \\ I_5 &= \left(k_5 + \frac{k_5'}{[H^+]} \right) [H_2O_2] \\ I_6 &= k_6 [H_2O_2] [H^+].\end{aligned}$$

Dies führt mit

$$\zeta_s = \frac{2I_2 - 2I_6 \eta_s + 5I_1 + I_5 \eta_s}{5\bar{I}_1 \eta_s + I_4}$$

auf eine Gleichung dritten Grades in η_s , die wegen der außerordentlichen Umfänglichkeit ihrer Koeffizienten hier nicht angeschrieben sei.

Zu einer einfacheren — „quadratischen“ — Rechnungsweise gelangt man, wenn man

$$I_3 + I_3' \zeta_s = [JO_3^-] [H^+]^2 (k_3 + k_3' \zeta_s) = [JO_3^-] [H^+]^2 k_3^* = I_3^*$$

setzt und im Wege einer Annäherungsrechnung stufenweise zu

$$k_3^* = k_3 + k_3' \zeta_s$$

fortschreitet. Ein solches Verfahren ist erlaubt, da bei der Größenordnung von ζ_s und der numerischen Größe der Koeffizienten k_3 und k_3' der Zahlenwert der Geschwindigkeit der JO_3^- - J^- -Reaktion nicht sehr wesentlich durch das additive Glied $k_3' \zeta_s$ beeinflusst ist.

Auf diese Weise erhält man durchsichtigere Beziehungen, die den Einfluß der Partnerkonzentrationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend erkennen lassen:

$$\begin{aligned} \eta_s &= \frac{A}{2C} \left[\pm \sqrt{\frac{4BC}{A^2} + 1} + 1 \right] \\ \zeta_s &= \frac{\Gamma_1 + \Gamma_5 \eta_s}{2\Gamma_3^* + \Gamma_4 + \bar{\Gamma}_1 \eta_s}, \\ A &= \Gamma_2 + \frac{\Gamma_3^* (\Gamma_5 - 2\Gamma_6) - \Gamma_4 \Gamma_6}{\bar{\Gamma}_1}, \\ B &= \frac{\Gamma_2 (2\Gamma_3^* + \Gamma_4) + \Gamma_1 (5\Gamma_3^* + 2\Gamma_4)}{\bar{\Gamma}_1}, \\ C &= 2\Gamma_5 + \Gamma_6. \end{aligned}$$

In extremen Fällen, charakterisiert durch hinreichend weites Ausmaß der durch die Ungleichung $\frac{4BC}{A^2} \gtrless 1$ angezeigten Größenverhältnisse, wird

$$\eta = \sqrt{\frac{B}{C}}, \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{B}{A}.$$

Liegt der „Eintritt“ des stationären Zustandes so nahe dem Zeitpunkt $t = 0$, daß die Anfangskonzentrationen a , b , c , h für H_2O_2 , JO_3^- , J_2 und H^+ praktisch noch keine Änderung erfahren haben, so ergibt sich für die Anfangsgeschwindigkeiten, wenn mit $\zeta_{s,0}$ und $\eta_{s,0}$ die (stationäre) J^- - und HJO -Konzentration als Funktion der Anfangskonzentrationen bezeichnet wird:³⁰

$$\begin{aligned} -\left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_{t=0} &= a \left[2(k_2 + k_2' h) b + \left(k_5 + \frac{k_5'}{h} + k_6 h\right) \eta_{s,0} \right], \\ \left(\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt}\right)_{t=0} &= -2(k_2 + k_2' h) a b - h(k_3^* b h \zeta_{s,0} - k_6 a \eta_{s,0}), \\ \left(\frac{d(\text{J}_2)}{dt}\right)_{t=0} &= -k_1 c + \bar{k}_1 h (\zeta \eta)_{s,0}, \\ \left(\frac{d\text{O}_2}{dt}\right)_{t=0} &= a \left[2(k_2 + k_2' h) b + \left(k_5 + \frac{k_5'}{h}\right) \eta_{s,0} \right]. \end{aligned}$$

³⁰ Unter in den meisten Fällen durchaus angängiger Vernachlässigung von (4).

H. Geschwindigkeitskoeffizienten.

Es sind im Prinzip zwölf Geschwindigkeitskoeffizienten, die den Reaktionsverlauf regeln. Von diesen ist bloß ein einziger, k_6 , der der Oxydation von JOH zu HJO₃ durch H₂O₂, hier neu eingeführt; alle übrigen sind in bezug auf ihre numerischen Werte in der Literatur vielfach diskutiert worden. Am zuverlässigsten (25° C) sind wohl die Geschwindigkeitskoeffizienten k_2 , k_2' (H₂O₂ + JO₃⁻),³¹ k_3 , k_3' , k_3'' (JO₃⁻ + J⁻)³² und k_4 , k_4' (H₂O₂ + J⁻)³³ bekannt; auch k_5 , k_5' (H₂O₂ + HJO)³⁴ sind sichergestellt. Am wenigsten gesichert scheinen k_1 und daher³⁵ auch \bar{k}_1 zu sein; hier werden erneute Untersuchungen Aufklärung zu bringen haben.³⁶

Von den genannten Koeffizienten kann, wie bereits erwähnt, k_3'' unberücksichtigt bleiben; desgleichen, im Hinblick auf ihre numerischen Werte, in weitem Bereiche k_4 , k_4' und k_5' , so daß es acht Koeffizienten sind, die das System maßgeblich beherrschen.

J. Kinetik der Reaktionen (I), (II) und (III).

Die Reaktionen (I), bzw. (II) werden nach praktischem Eintritt des stationären Zustandes jeweils um so angenäherter stöchiometrisch ver-

³¹ Aus den Werten bei 50° und den Temperaturkoeffizienten (*H. A. Liebhafsky*, l. c.) berechenbar.

³² *E. Abel* und *F. Stadler*, *Z. physik. Chem.* **122**, 49 (1926). — *E. Abel* und *K. Hülferding*, *Z. physik. Chem.* **136**, 186 (1928); daselbst auch ältere Literatur.

³³ *H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3977 (1933).

³⁴ *E. Abel*, l. c. — *H. A. Liebhafsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 1792, 3499 (1932); **56**, 2369 (1934).

³⁵ $k_1/\bar{k}_1 = K_H$.

³⁶ Ob der Mechanismus der Jodhydrolyse über J₂ + H₂O oder aber, was mir wahrscheinlicher zu sein scheint, über die Hydrolyse von J⁺ verläuft, muß dahingestellt bleiben. — k_1 ist, wie es scheint, wohl von annähernd übereinstimmender Größenordnung, nicht aber — wenigstens unter Annahme normaler Temperaturabhängigkeit — von durchaus gleichem Betrage gefunden worden. Ich sehe im übrigen keine allzu große Schwierigkeit in einer allfälligen Abhängigkeit von k_1 von der Beschaffenheit des Substrats, selbstverständlich unter Wahrung der Konstanz der Gleichgewichtskonstante, bezogen auf die gleiche J⁺-Form; man beachte, daß z. B. die H⁺-Konzentrationen, bei denen k_1 erstmalig bestimmt wurde (*E. Abel*, l. c.) und jene, bei denen sich obige Reaktionen abspielen, um viele Zehnerpotenzen auseinanderliegen. — Der Argumentation von *Liebhafsky* [*J. Amer. chem. Soc.* **56**, 2369 (1934)] vermag ich nicht zuzustimmen; die Zurückgreifung auf Gleichgewichte (Gleichgewichtskonstanten) in der chemischen Kinetik ist stets nur eine Annäherung, da ja die Geschwindigkeit *im* Gleichgewichte Null ist. Diese Annäherung verliert ihre Berechtigung, wenn eine Verzweigungsreaktion

laufen (Index σ)^{37a}, je weitgehender gegenüber den sie zusammensetzenden Reaktionslinien das Ausmaß der sie begleitenden Umsetzungen vernachlässigbar ist; dies betrifft, wieder unter Außerachtlassung von (4), ad (I) die Reaktionen (1),^{37b} (3), (6), ad (II) die Reaktionen (1), (2), (5).

Dann gilt für Stöchiometrie von (I):

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_\sigma \doteq -v_1 + v_5 \doteq 0, \text{ also } v_1 \doteq v_5,$$

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_2 - v_1 - v_5 \doteq 0, \text{ also } v_2 \doteq 2v_5,$$

mithin

$$-\left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq \left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq 2v_2 + v_5 \doteq \frac{5}{2}v_2,$$

und daher

$$(v_{\text{(I)}})_\sigma = v_2 = -\left(\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt}\right)_\sigma = -\frac{2}{5}\left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma = 2\left(\frac{d(\text{J}_2)}{dt}\right)_\sigma =$$

$$= \frac{2}{5}\left(\frac{d(\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma = (k_2 + k_2'[\text{H}^+])[\text{JO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2].^{38}$$

Stöchiometrie von (II) schließt $\lim_{[\text{H}^+] = h} (\zeta \eta)_\sigma = 0$ in sich.

$$\left(\frac{d\zeta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_1 - 2v_3 \doteq 0, \text{ also } v_1 \doteq 2v_3,$$

$$\left(\frac{d\eta}{dt}\right)_\sigma \doteq v_1 + 3v_3 - v_6 \doteq 0, \text{ also } v_6 \doteq 5v_3,$$

mithin

$$-\left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma \doteq 2v_6 \doteq 5v_1$$

und daher

$$(v_{\text{(II)}})_\sigma = v_1 = -\frac{1}{5}\left(\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}\right)_\sigma = -\left(\frac{d(\text{J}_2)}{dt}\right)_\sigma = \frac{1}{2}\left(\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt}\right)_\sigma =$$

$$= k_1^{39}[\text{J}_2].$$

Dies ist die Beziehung, die *Bray* und seine Schule² in klarer Einsicht in dieses komplizierte System bereits vor einem Vierteljahrhundert zu finden bestrebt waren, aber in gesicherter Weise nicht zu finden vermochten; sie ist in der Tat experimentell wohl nur extrapolativ als Grenzwert zu erreichen:

vorliegt, also eine Aufteilung der Geschwindigkeiten zwischen der der fraglichen Reaktion und der einer langsam, meßbar verlaufenden.

^{37a} Der Index σ beinhalte gleichzeitig den Index s .

^{37b} Ausschaltbar durch den Kunstgriff der dauernden Entfernung des Jods (*H. A. Liebhafsky*, l. c.).

³⁸ *H. A. Liebhafsky*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 896 (1931).

³⁹ *S. Ann.* **36**.

$$k_1 = \lim_{[\text{H}^+] (\zeta\eta)_\sigma \rightarrow 0} \left(- \frac{d \ln [J_2]}{dt} \right).$$

Wohl Reduktion, durch H_2O_2 , von Jodsäure zu Jod, kaum aber Oxydation, durch H_2O_2 , von Jod zu Jodsäure ist — praktisch — stöchiometrisch durchzuführen.

Im Falle, daß nach Eintritt des stationären Zustandes

$$\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt} = -v_2 - v_3 + v_6 = 0,$$

findet stöchiometrische Katalyse von Wasserstoffsuperoxyd [Reaktion (III)] statt, aber keineswegs dauernd, sondern lediglich auf jene einzige H_2O_2 -Konzentration beschränkt, die sich aus der Beziehung $\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt} = 0$ berechnet.⁴⁰ In diesem Sonderfalle wird, wie sich aus den Stationaritätsbedingungen leicht ergibt, $v_1 = v_7$, Jod steht mit seinen Hydrolyse- (Dissoziations-) Produkten im thermodynamischen Gleichgewicht; es ist der Übergang von Jodverbrauch zu Jodlieferung oder umgekehrt.

K. Kinetik der Induktionsreaktionen.

Die Kinetik der Induktionsreaktionen folgt leicht aus den vorhergehenden Ausführungen und sei daher hier nicht gesondert entwickelt. Ihr Bestand, im Zuge der Ausbildung des stationären Zustandes, ist der Ausdruck der Konkurrenz der $\text{J}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{J}^- + \text{O}_2$ -Reaktion mit der $\text{J}^+ + \text{J}^- \rightarrow \text{J}_2$ -Reaktion bei (I), mit der $\text{J}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HJO}_3$ -Reaktion bei (II) und ist, sollen (I) und (I*), (II) und (II*) in praktisch stöchiometrischem Ausmaß vorliegen, an die Bedingungen geknüpft:³⁰

$$\text{ad (I), (I*): } v_1 - v_2 + v_5 \doteq 0,$$

$$\text{ad (II), (II*): } 2v_6 \doteq 10v_3 \doteq 5(v_1 - v_5).$$

Für das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Haupt- und Induktionsreaktion gilt, wie man leicht findet:

$$\begin{aligned} \frac{v_{\text{(I)}}}{v_{\text{(I*)}}} &\doteq \frac{v_1}{2v_5 - v_2} = \\ &= \frac{\bar{k}_1 [\text{HJO}] [\text{H}^+] [\text{J}^-]}{[\text{H}_2\text{O}_2] \left\{ 2 [\text{HJO}] \left(k_5 + \frac{k_5'}{[\text{H}^+]} \right) - [\text{JO}_3^-] (k_2 + k_2' [\text{H}^+]) \right\}} \\ \frac{v_{\text{(II)}}}{v_{\text{(II*)}}} &\doteq \frac{2v_6}{5v_5} = \frac{2k_6 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{H}^+] [\text{HJO}]}{5 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{HJO}] \left(k_5 + \frac{k_5'}{[\text{H}^+]} \right)} = \frac{2k_6 [\text{H}^+]}{5 \left(k_5 + \frac{k_5'}{[\text{H}^+]} \right)}. \end{aligned}$$

⁴⁰ Eine Jod-Jodation-Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds im Sinne etwa der Jod-Jodion-Katalyse gibt es mithin nicht.

Man erkennt, daß das Ausmaß der Induktion im allgemeinen um so merkbarer sein wird, je kleiner $[H^+]$, gegenüber (I) auch je größer $[H_2O_2]$ ist. Wesentlicher ist, daß die Induktionsreaktion. J^- liefernd, (I) fördert, indem sie die mit ihr konkurrierende Parallelreaktion autokatalytisch beschleunigt, (II) aber bremst; dennim letzteren Falle steigt im allgemeinen durch die Lieferung von $J^- (= \zeta)$ das Produkt $\zeta \eta$, die Geschwindigkeit der Jodoxydation durch H_2O_2 ($k_1 [J_2] - \bar{k}_1 [H^+] \zeta \eta$) zunächst verzögernd, schließlich praktisch vollständig hemmend. Es ist der Zustand, den *Liebhaftsky*²⁷ sehr zutreffend dahin charakterisiert, daß „for the oxidation of iodine to iodate, such a reaction system passes through an infinite induction period“. Diese Induktionsperiode wird, im Sinne obiger Beziehungen, durch Zusatz von Säure, ganz besonders aber durch Zusatz von Jodat, also des Reaktionsproduktes, gekürzt, indem Jodat nach (3*), [(3)] die Konzentration von J^- weitgehend herabdrückt und hierdurch der induktiven Bremsung entgegenwirkt.

So darf denn gesagt werden, daß die Herausschälung der vielen sich kreuzenden Reaktionslinien im System Wasserstoffsuperoxyd-Jodsäure, Jod das Reaktionenspiel in den Hauptzügen zu klären vermag, wenn auch mancherlei Fragen in Richtung numerischer Beziehungen der Lösung harren.

Zusammenfassung.

Es werden die Reaktionslinien dargelegt, die sich in einer Wasserstoffsuperoxyd, Jodsäure und Jod enthaltenden Lösung ausbilden. Diese sind in außerordentlicher Weise verschlungen, so daß hier im Hinblick auf den Umsatz prinzipiell zwischen bloß zwei Partnern — Jod bildet sich automatisch — ein besonders kompliziertes Reaktionenbild vorliegt. Sein Verhalten wird durch zwölf Koeffizienten beherrscht, von acht in wesentlicher Weise. Der Mechanismus der einzelnen Reaktionslinien wird im Sinne der electron-transfer-Theorie entwickelt und diskutiert.