

Über die Azid-Jod-Reaktion. II.¹

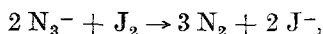
Von

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

(Eingelangt am 20. Juni 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Juni 1950.)

Die nachfolgende Notiz sei als II meiner vor kurzem erschienenen Mitteilung über die sogenannte „*Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung“¹ angeschlossen, obwohl sie von dieser Verbindung nicht unmittelbar handelt; sie fügt sich jedoch so enge in die daselbst enthaltene Betrachtungsweise² ein, daß ich glaube, dieser nahen Beziehung auch im Titel dieser Notiz Ausdruck geben zu sollen.

Dieselbe Reaktion zwischen Azid und Jod



deren Katalyse durch Thiosulfat mich veranlaßt hat, den *Raschigschen* Gedankengängen in erneuter und dem Stande unseres heutigen Wissens, wie ich glaube, näher kommender Form nachzugehen, wird in einer kürzlich erschienenen Arbeit von *N. Hofman-Bang*³ kinetisch untersucht, nicht aber mit Thiosulfat, sondern mit Tetrathionat als Katalysator.

In I habe ich in einer Schlußbemerkung in Hinblick auf kinetische Untersuchungen von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*⁴ darauf hingewiesen, daß die katalytische Wirkung von Tetrathionat auf jene von Thiosulfat zurückgeführt werden könnte, da letzteres eines der Hydrolysenprodukte von Tetrathionat sei. Wie immer dies auch unter den von *Hofman-Bang* eingehaltenen Versuchsbedingungen gelten mag, ich glaube kaum, daß der von diesem Autor entwickelte Mechanismus akzeptiert werden könne. Dieser führt über Ionen der Zusammensetzung $\text{N}_3\text{S}_4\text{O}_6^{3-}$, die in den angenommenen Zwischenreaktionen — unter, wie es scheint,

¹ Als I gelte meine die Azid-Jod-Reaktion unter dem Titel: Über die sogenannte *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung“ behandelnde Publikation. Mh. Chem. **81**, 346 (1950).

² Auf die einleitenden Bemerkungen in I sei auch bezüglich II verwiesen.

³ Acta chem. Scand. **3**, 872 (1949).

⁴ Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949).

willkürlicher Voraussetzung — einerseits „activated“, andererseits unaktiviert entstehen sollen, wobei erstere in Richtung reagieren, die der Bildungsreaktion der letzteren entgegengesetzt ist; der Mechanismus führt weiterhin über ein Ion, dem die Formel $(N_3S_4O_6)_2^{4-}$ zugeschrieben wird, und über „instantaneous“ Umsetzungen, deren Trimolarität gewiß auffällig ist^{5a}.

Solch kaum wahrscheinlichem Mechanismus möchte ich jenes Reaktionspiel gegenüberstellen, das ich in meiner genannten Arbeit über die *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung entwickelt zu haben glaube, mit der Erweiterung, daß die Aufhellung der Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion offenbar auf jeden Fall die genaue Kenntnis der Tetrathionathydrolyse^{5b} unter wechselnden Bedingungen, sowohl in präparativer als in kinetischer Hinsicht, verlangt. Wenn ein so exakter Arbeiter und Beobachter wie *F. Raschig*⁶ bemerkt, daß man zu einer aus Jod und Thiosulfat gebildeten Tetrathionatlösung „beliebige Mengen Natriumazid und Jod zufügen“ kann, „ohne daß man auch nur eine Spur von Stickstoffentwicklung wahrnimmt“, daß „die Lösung sich vielmehr genau so benimmt wie eine solche aus Natriumazid und Jod ohne Tetrathionat“, und daß „sie sich dauernd ohne jede Zersetzung aufbewahren läßt“, so zeigt, scheint mir, dieser unter den Arbeitsverhältnissen *Raschigs* doch zweifellos vorliegende Tatbestand, zusammengehalten mit den stark abweichenden Ergebnissen, die einerseits *Hofman-Bang*³, andererseits *Dodd* und *Griffith*⁴ erhalten haben, welch große Rolle hier offenbar selbst geringfügige Variationen der Versuchsbedingungen zu spielen vermögen. In gleiche Richtung weisen übrigens auch eigene Beobachtungen des Autors, wonach die „activity“ wäßriger Tetrathionatlösungen mit der Zeit zunimmt, so daß solche Lösungen um so aktiver sind, je älter sie sind.

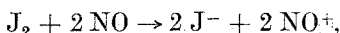
Sollte das in I angeführte Reaktionenschema auf die Tetrathionatkatalyse, wie ich glaube, zu übertragen sein, so bedingt diese Annahme die Voraussetzung, daß auch in Gegenwart von Tetrathionat Azid im Wege seiner Hydrolyseprodukte⁷ reagiert. Dann wäre es, wie in I ausführlich dargelegt ist, die Brutto-Teilreaktion

^{5a} Einen entsprechenden Mechanismus legt der Autor kürzlich der Pentathionat-Katalyse der Azid-Jod-Reaktion zugrunde [*Acta chem. Scand.* 5, 456 (1950)].

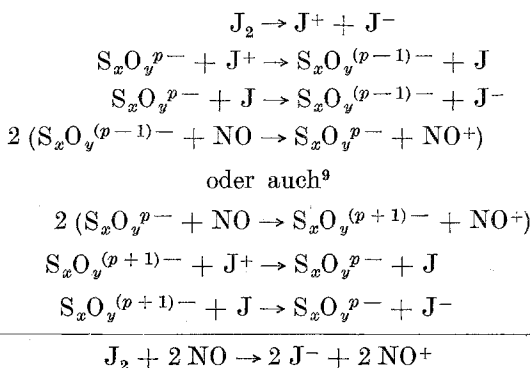
^{5b} Siehe z. B. *E. Abel*, *Z. anorg. allg. Chem.* 74, 395 (1912); daselbst vorausgehende Literatur. — Ferner *A. Kurtenacker* und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem.* Jg. 1921ff. insbesondere 166, 177 (1927).

⁶ *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48, 2088 (1915).

⁷ Mit dem Befund des Autors, daß Zusatz von H^+ -Ionen, also Gegenwart von N_3H die Reaktion außerordentlich verlangsamt, steht obige Annahme nicht im Widerspruch; die gleiche Maßnahme, die die N_3H -Bildung fördert, wirkt der Hydrolyse von Tetrathionat entgegen.



die auch im Falle der Tetrathionatkatalyse die maßgebliche Rolle spielt, und zwar im Wege der durch NO bewirkten Rückreduktion des betreffenden durch „Jod“ oxydierten Schwefel-Sauerstoff-Ions. Bezeichnen wir dieses letztere der Allgemeinheit halber und in vorläufiger Unkenntnis des detaillierten Mechanismus mit $\text{S}_x\text{O}_y^{p-}$,⁸ so vollzieht sich die eben genannte $\text{J}_2 \rightarrow \text{J}^-$ -Reaktion über die Stufen

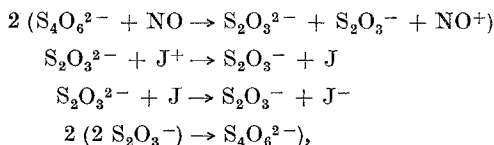


mit $\text{S}_x\text{O}_y^{p-}$ als Katalysator.

Gelten im Gesamtbereich der vom Autor eingehaltenen Versuchsbedingungen die gleichen einfachen Beziehungen, die gewissen Teilbereichen in der Tat zuzukommen scheinen, so müßte die durch die Anfangskonzentrationen (Index 0) von Azid- und Tetrathionation geteilte Anfangsgeschwindigkeit v_0 ¹⁰ des Azidverbrauches — abgesehen von

⁸ Bei der Thiosulfatkatalyse ist $\text{S}_x\text{O}_y^{p-}$ das Thiosulfation $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ selbst.

⁹ In diese — schematisch dargestellte — Reaktionsgruppe fiel etwa



wobei Tetrathionation der unmittelbare Katalysator der $\text{J}_2 \rightarrow \text{J}^-$ -Reaktion wäre. Sollte die erstangeschriebene Teilreaktion geschwindigkeitsbestimmend sein, so ergäben sich die Befunde *Hofman-Bangs* hinsichtlich Proportionalität zwischen $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Konzentration und Reaktionsgeschwindigkeit, sowie Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Jodgehalt. — Man erkennt im übrigen, daß solch letzterem Verhalten das hier skizzierte Reaktionenspiel auch sonst in mehrfacher Weise Raum zu geben vermag, doch möchte ich in Hinblick auf obige Erwägungen und die in I diskutierte Aufteilungsmöglichkeit des Reaktionsablaufes auf vielfache Parallellinien von weitgehender Detaillierung Abstand nehmen.

¹⁰ Graphisch, bzw. aus der vom Autor angegebenen monomolaren Geschwindigkeitskonstante ermittelt.

einem eventuellen Einfluß ionaler Konzentration¹¹ — durchwegs konstant sein; dies scheint indessen, wie die nachstehende Zusammenstellung (Tabelle 1)¹² sämtlicher Versuche zeigt, nicht hinreichend der Fall zu

Tabelle 1.

$(N_3^-)_0$	$(J_2)_0$	$(S_4O_6^{2-})_0$	$(J^-)_0$	Zusätze	$v_0 \cdot 10^3$	$\frac{v_0}{(N_3^-)_0(S_4O_6^{2-})_0}$
						(Mol/L) ⁻¹ Min ⁻¹
Mol/L					Mol/L Min ⁻¹	(Mol/L) ⁻¹ Min ⁻¹
0,2719			0,0957		2,68	3,58
0,1767	0,0236	0,00279	0,1903	—	2,11	4,28
0,0239			0,2721		1,00	15,0
0,0831	0,00082	0,00083	0,0533	NaNO ₃ 2,0	0,286	4,1*
	0,00041		0,0516		0,294	4,25*
0,0415	0,00082	0,00166	0,0533		0,146	4,25*
					0,300	4,36*
0,0773	0,00153	0,00310	0,0067	—	0,300	1,28
					0,300	1,28*
				NaCl 0,083	0,333	1,42*
				KJ 0,083	0,547	2,33*
				NaNO ₃ 0,083	0,324	1,39*
				NaNO ₃ 1,0	0,547	2,33*
				NaAz 0,083	0,327	1,39*

sein. Die mit * bezeichneten Werte sind durch Bestimmung der Zeitdauer gewonnen, die bis zum Verschwinden der Jodfärbung verfließt; ob diese Methode der Bestimmung des (J_2) - t -Zusammenhanges, da doch solches Verschwinden nur asymptotisch erfolgt, ganz einwandfrei ist, bleibe dahingestellt¹³. Ermittlung der Stöchiometrie, die die Azid-

¹¹ Ein solcher mag vorhanden sein, findet sich jedoch in den Versuchen nicht stark ausgeprägt.

¹² Die geklammerten Ausdrücke bedeuten analytische Konzentrationen.

¹³ Man beachte auch die wohlbekannte Eigenart der Jod-Stärke-Reaktion. — Siehe ferner die instruktiven Bemerkungen von *F. Sommer* und *H. Pincas* [Ber. Dtsch. Chem. Ges. 48, 1963 (1915)] über die Mängel, wollte

Jod-Reaktion in Gegenwart von Tetrathionat unter den verschiedenen Versuchsbedingungen aufweist, liegt nicht vor; begleitende Sulfatbildung⁴, etwa der Oxydation¹⁴ hydrolytisch entstandenen Thiosulfats entstammend, müßte bei dem hohen stöchiometrischen Koeffizienten zwischen J_2 und $S_4O_6^{2-}$ die Versuchsergebnisse erheblich beeinflussen.

Zusammenfassung.

Es wird versucht, der Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion ein ähnliches Reaktionsschema zugrunde zu legen, wie dieses bei der Thiosulfatkatalyse derselben Reaktion vorzuliegen scheint.

man die Azid-Jod-Reaktion (katalysiert durch Thiosulfat) zu einer quantitativen Azidbestimmung verwenden.

¹⁴ Siehe z. B. Anm. 5b.