

## Über die sogenannte „Raschigsche Jod-Thiosulfat-Verbindung“.

Von

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

(Eingelangt am 1. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

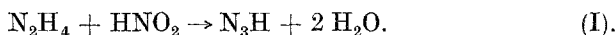
Die nachfolgenden Darlegungen beabsichtigen, dem Verlaufe einer viel bemerkten und viel zitierten Reaktion eine von den bisherigen Vermutungen abweichende Deutung zu geben. Die Verbindung, die bei der betreffenden Reaktion ins Spiel zu treten scheint, ist weithin in die Literatur eingegangen, selbst die modernste zusammenfassende Darstellung<sup>1</sup> der Chemie der Elemente Stickstoff und Schwefel widmet ihr eine ausführliche Besprechung. Nun ist es allerdings kaum je möglich, die Nicht-Existenz einer Zwischenverbindung scharf zu beweisen; indessen, was diesfalls entscheidend in Betracht kommt, ist die Frage, ob die Einschaltung des betreffenden Zwischenstoffes unabweislich zu sein scheint, oder aber ob seiner entraten werden kann, indem es zur Deutung der chemischen Geschehnisse seiner nicht bedarf; dann wäre die Verbindung aus Gründen wissenschaftlicher Ökonomie aus der Literatur zu streichen.

In diesem Sinne wollen die folgenden Ausführungen verstanden sein. Sie geben gewissen, vielleicht nicht uninteressanten Vermutungen, nicht aber Behauptungen Raum; sie schlagen eine Brücke über einen Zeitraum von etwa einem Vierteljahrhundert, zu dessen Beginn und um dessen Ende zwei hervorragende Männer, *Th. Curtius*<sup>2</sup> und *F. Raschig*<sup>3</sup>, der erstere bewußt, der letztere unbewußt, ihr großes Können in den Dienst, wie ich glaube, derselben berühmten Reaktion gestellt haben, des Umsatzes von Hydrazin mit salpetriger Säure zu Stickstoffwasserstoffsäure (Azoimid):

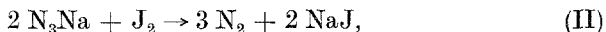
<sup>1</sup> *Don M. Jost* und *H. Russell, Jr.*, Systematic Inorganic Chemistry, S. 130. New York: Prentice-Hall. 1944.

<sup>2</sup> Siehe z. B. Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3023 (1890); **26**, 1263 (1893).

<sup>3</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 2088 (1915); Referat über einen Vortrag, Chemiker-Ztg. **32**, 1203 (1908). — Siehe auch *F. Sommer* und *H. Pincas*, Ber. dtsh. chem. Ges. **48**, 1963 (1915).



Existenz der in Rede stehenden Zwischenverbindung — des „Jodnatriumthiosulfats“,  $\text{NaJS}_2\text{O}_3$  — ist bekanntlich erstmalig von *F. Raschig* vermutet worden, und zwar im Zuge der von ihm entdeckten merkwürdigen Erscheinung, daß bei „Zusatz von einem Kristall von Thiosulfat“ Jod und Natriumazid in neutraler oder essigsaurer Lösung schnell und quantitativ miteinander reagieren:



während ohne diesen Zusatz keinerlei Reaktion zwischen beiden Stoffen eintritt. „ $\text{NaJS}_2\text{O}_3$  muß die Eigenschaft haben“, so berichtet er, „ein Jod gerne an das Natrium des Azids abzugeben. Es bleibt dabei der einwertige Rest  $\text{NaS}_2\text{O}_3$  übrig, von dem unter normalen Verhältnissen je zwei Moleküle zum Tetrathionat zusammentreten. Hier aber . . . nimmt er von Jod ein Atom auf und bildet Jodnatriumthiosulfat zurück, das dann erneut auf Natriumazid einwirkt. Als Katalysator ist also der Rest  $\text{NaS}_2\text{O}_3$  anzusehen<sup>4,5</sup>.“ Ich setze diese Zeilen hierher, um zu zeigen, wie weitgehend dieser große Chemiker, den ich einst als den Romantiker unserer Wissenschaft bezeichnen zu können glaubte, immerhin den Schlußweisen nahekam, die mir, wenn auch in durchaus anderem Zusammenhange, den eigentlichen Katalysator aufzuzeigen scheinen; denn der nach *Raschig* katalysierende „Rest  $\text{NaS}_2\text{O}_3$ “ ist, übertragen in unsere heutige Ausdrucksweise, das nach meiner Ansicht katalysierende Radikal  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ .

Die Bloßlegung des Mechanismus der Thiosulfatkatalyse der Reaktion (II) war in neuester Zeit Gegenstand einer sehr ausführlichen Arbeit von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*<sup>6</sup>; die Verfasser sehen von vornherein den Katalysator in der zwischenzeitlichen Bildung des *Raschigschen* Jodnatriumthiosulfats und gelangen, von dieser Annahme ausgehend, in mühevoller experimenteller Arbeit zu einem Mechanismus, der sicherlich unter der angenommenen Voraussetzung der angemessenste sein mag, der jedoch von solcher Kompliziertheit ist und — wie man wohl sagen darf — zu so wenig wahrscheinlichen Zwischenverbindungen führt, daß er mir vielmehr *gegen* die Berechtigung der Prämisse, also gegen das Vorliegen der *Raschigschen* Verbindung zu sprechen scheint.

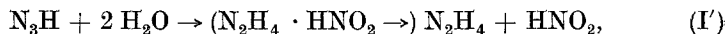
<sup>4</sup> Über Ansichten, betreffend den Mechanismus der in Rede stehenden Katalyse siehe *F. Feigl*, Z. analyt. Chem. **74**, 369 (1928). — *F. Feigl* und *G. F. Dacorso*, Chem. Abstr. **38**, 2585 (1944). — *J. Weiß*, Trans. Faraday Soc. **43**, 119 (1947). — Siehe auch *E. Friedmann*, J. prakt. Chem. (N. F.) **146**, 179 (1936).

<sup>5</sup> Soweit sich Sulfide in der hier erörterten Beziehung ähnlich dem Thiosulfat verhalten (siehe Anm. 3 und 4), könnte eine vorausgehende, wenn auch nur minimale Oxydation (durch  $\text{NO}_2$ ; siehe weiter unten) zu Thiosulfat vorliegen.

<sup>6</sup> Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1949).

Nun glaube ich vor kurzem<sup>7</sup> gezeigt zu haben, daß der Verlauf einer durchaus andersartigen Reaktion, dessen Mechanismus aber gleichfalls unter Annahme der *Raschigschen* Verbindung entwickelt wurde<sup>8</sup>, dieser Annahme nicht bedarf, sondern im Wege einer eigenartigen Verkettung — Verflechtung — obwaltender wohlbekannter Vorgänge gedeutet werden kann: die Ablenkung der Jod-Thiosulfat-Reaktion in Gegenwart von  $\text{HNO}_2(\text{NO}_2^-)$  aus der Richtung zu Tetrathionat in die Richtung zu Sulfat. Ich legte dar, in welcher Weise diese Ablenkung durch die Reaktion von  $\text{NO}_2$ , des einen der beiden „Zerfallprodukte“ von  $\text{HNO}_2$ , mit dem Radikal  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ , der ersten Stufe des Jod-Thiosulfat-Umsatzes, zustande kommen kann. Nun wird, wie schon *Raschig* gefunden hatte und *Dodd* und *Griffith* auf breiterer Basis feststellten, auch im Laufe der durch Thiosulfat katalysierten Reaktion (II) die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod, soweit letzteres sich — bruttogemäß — zwischen die Partnerschaft mit  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  und die Partnerschaft mit  $\text{N}_3^-$  verteilt, teilweise zu Sulfat (Schwefelsäure) abgelenkt, und schon diese Analogie<sup>9</sup> mag zur Überlegung führen, ob nicht bei diesem Teilvorgang hier wie dort derselbe Mechanismus herrscht.

Ich vermute, daß dies in der Tat der Fall ist, d. h. daß in dem in Rede stehenden System gleichfalls eine *Salpetrigsäure*-Reaktion vorliegt: in essigsauren oder Essigsäure-Acetat-Lösungen — nur solche kommen hier in Betracht — entstamme die salpetrige Säure dem inversen Verlauf von (I):



gewissermaßen einer Hydrolysenreaktion, der Hydrolyse von salpetrigsaurem Hydrazin<sup>10</sup>, die trotz ihres minimalen Ausmaßes<sup>11</sup> schnell und praktisch quantitativ  $\text{HNO}_2$  zu liefern vermag, sofern nur diese dauernd

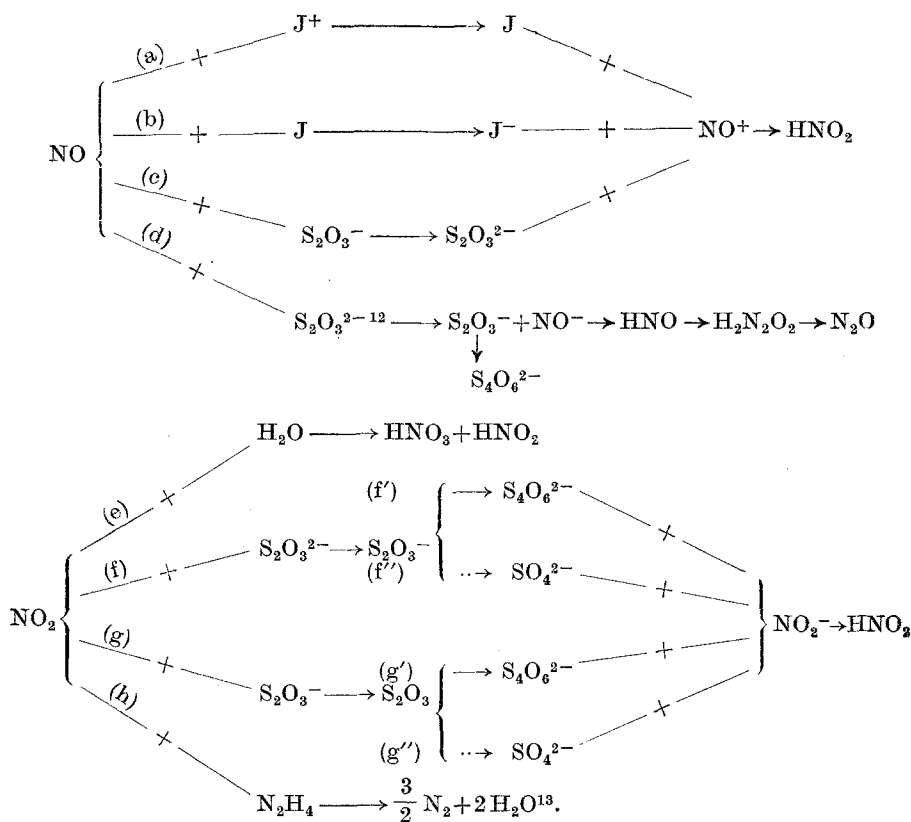
<sup>7</sup> *E. Abel*, *Mh. Chem.* **81**, 7 (1950).

<sup>8</sup> *R. O. Griffith* und *R. Irving*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 305 (1949).

<sup>9</sup> Der von *J. Weiß*, l. c., diskutierte Mechanismus gibt weder Rechenschaft über die gleichzeitige und besonders charakteristische Ablenkung zu Sulfat, noch über die Konzentrationenabhängigkeit der Verteilung von Jod zwischen Thiosulfat und Acid.

<sup>10</sup> *F. Sommer* und *H. Pincas*, l. c. — Insbesondere *F. Sommer*, *Z. anorg. allg. Chem.* **83**, 119 (1913). Die oben angegebene Schreibweise für  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  ist mit Absicht gewählt.

<sup>11</sup> Das Gleichgewicht liegt weitgehend links [über die freie Bildungsenergie von Stickstoffwasserstoffsäure und Hydrazin siehe *E. H. Eyster* und *R. H. Gillette*, *J. chem. Physics* **8**, 369 (1940); *D. W. Scott*, *G. D. Oliver*, *M. E. Gross*, *W. N. Hubbard* und *H. M. Huffman*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2293 (1949); *Ch. Racz*, *J. chim. phys.* **40**, 109 (1943); *W. M. Latimer*, *The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions*, New York: Prentice Hall, Inc; 1938]; es scheint mir indessen nicht, daß in dieser extremen Lage ein Argument gegen die hier vertretene Anschuung erblickt werden könnte.



schnell und praktisch quantitativ verbraucht wird. Dieser Verbrauch knüpft sich an die beiden Zerfallprodukte von Salpetrigsäure,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$ , deren Verbrauchsmöglichkeiten in nachfolgender Zusammenfassung schematisiert sind.

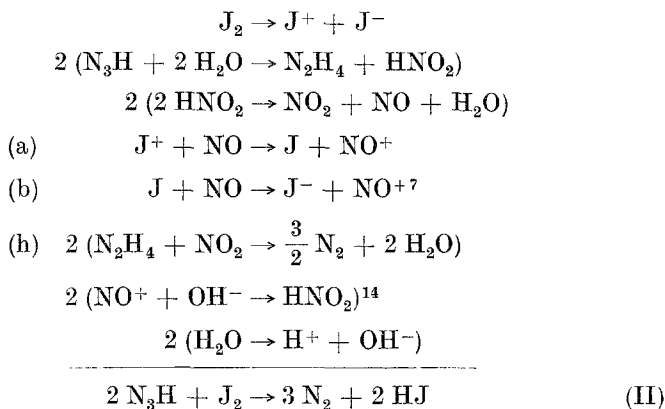
Die Reaktionslinien (e) und (d) führen zu Produkten, Salpetersäure, bzw. Stickoxydul, die in dem hier betrachteten System nicht auftreten; sie können daher in der nachfolgenden Diskussion unberücksichtigt bleiben.

Im Verfolg dieses Schemas ergibt sich für den Mechanismus der unkatalysierten Jod-Azid-Reaktion, unbeschadet des Umstandes, daß deren Ausmaß praktisch verschwindend ist, der Mechanismus:



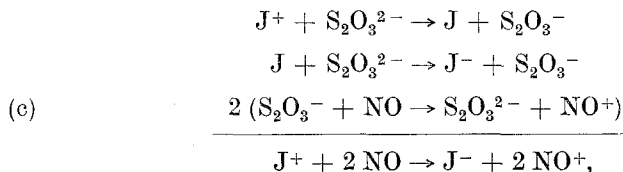
<sup>12</sup> Die Reaktionslinie  $\text{NO} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{NO}^-$  dürfte gegenüber der über  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  führenden stark zurücktreten; siehe die in Anm. 7 zitierte Arbeit.

<sup>13</sup> Bestand dieser Reaktion unter den obwaltenden Verhältnissen ist natürlich für das Zutreffen des erörterten Mechanismus Voraussetzung;



und verlaufen in dem System die nachfolgenden (siehe S. 351) *katalysierten* Reaktionen.

Man erkennt, daß die Katalyse der Jod-Azid-Reaktion im Grunde genommen bedingt ist durch die  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Katalyse der  $\text{J}^+ + \text{NO}$ -Reaktion<sup>20</sup>:



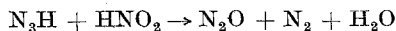
deren unkatalysierte Geschwindigkeit in Hinblick auf die minimale  $\text{NO}-(\text{HNO}_2)$ -Konzentration offenbar zu geringfügig ist, um relativ zur  $\text{J}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reaktion ein irgendwie meßbares Reaktionsausmaß zu erzielen<sup>21</sup>. Daß die durch Thiosulfat katalysierte Reaktion (II) zur Hauptreaktion wird, beweist, daß die Umsetzung von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{N}_2\text{H}_4$  [Linie (h)] gegenüber jener mit  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  [Linie (g)] und a fortiori mit

in der Literatur konnte ich darüber keinen Hinweis finden, doch scheint mir der angegebene Verlauf plausibel.

<sup>14</sup> E. Abel, Mh. Chem. 80, 379 (1949).

<sup>20</sup> Diese Reaktion spielt eine maßgebliche Rolle auch in dem gleichfalls  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  enthaltenden System, das in meiner in Anm. 7 zitierten Arbeit behandelt wurde; es liegt daher auch dort  $\text{S}_2\text{O}_3^-$ -Katalyse dieser Reaktion vor.

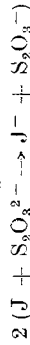
<sup>21</sup> Der, wie man erkennt, prinzipiell vorliegenden Katalyse durch (*zusetzte*) Salpetrigsäure steht der Umstand entgegen, daß  $\text{N}_3\text{H}$  seinerseits durch  $\text{HNO}_2$  zersetzt wird:



[J. Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2808 (1908); F. Sommer und H. Pincas, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 259 (1916)]; insbesondere die letztzitierte, sehr instruktive Arbeit zeigt, wie sehr die Reaktionsfähigkeit von  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  von der jeweiligen  $\text{H}^+$ -Ionenkonzentration abhängig ist.

$2\text{N}_3\text{H} + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ} + 3\text{N}_2 \text{ (II)}$	$\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{J}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ $\varrho^{15} (\text{J}_2 \rightarrow \text{J}^+ + \text{J}^-)$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{J}^- + 10\text{H}^+$
$2(\text{N}_3\text{H} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_2)$	$\text{J}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^-$	$4(\text{J}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^-)$
$\text{J}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^-$	$\text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_3^-$	$4(\text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_3^-)$
$\text{J} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{J}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{17}$	$\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO}^+$	$(c) 7(\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO}^+)$
$(c) 2(\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO}^+)$	$(g) (\text{g}') \text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2^{18}$	$(g) (\text{g}') \text{S}_2\text{O}_3^- + 7\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 7\text{NO}_2^{19}$
$2(\text{NO}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HNO}_2)$	$\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	
$2(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-)$	$\text{NO}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{HNO}_2$	
$(h) 2(\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \frac{3}{2}\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$	$\text{NO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2$	
$2\text{N}_3\text{H} + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ} + 3\text{N}_2 \text{ (II)}$	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	
	$\text{J}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{J}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	
Durch $\text{HNO}_2$ , bzw. durch Thiosulfat katalysierte Jod-Azid-Reaktion.	Durch $\text{HNO}_2$ katalysierte Jod-Thiosulfat $\rightarrow$ Tetrathionat- Reaktion	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4\text{J}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 8\text{J}^- + 10\text{H}^+$ Durch $\text{HNO}_2$ katalysierte Jod-Thiosulfat $\rightarrow$ Sulfat- Reaktion

<sup>15</sup> Die beiden erst angeschriebenen Reaktionen verlangen  $\varrho = 1$ , die  
<sup>16</sup> Die beiden erst angeschriebenen Reaktionen verlangen  $\sigma = 1$ , die  
<sup>17</sup> Ich ziehe diese Schreibweise der nachstehenden

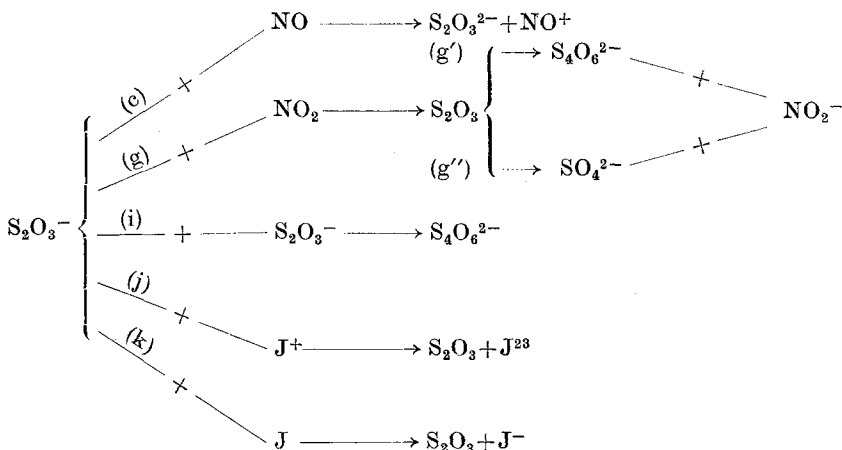


vor; ebenso im folgenden.

<sup>18</sup> Die Reaktionslinie (f) (siehe obiges Schema) dürfte gegenüber (g) wesentlich zurücktreten.  
<sup>19</sup> In Bruttoform angeschrieben.

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  [Linie (f)] die Oberhand gewinnt. Die Aufteilung zwischen Jod-Thiosulfat  $\rightarrow$  Tetrathionat und Jod-Thiosulfat  $\rightarrow$  Sulfat ergibt sich gemäß der Aufteilung von (g) zwischen (g') und (g'')<sup>22</sup>.

Der Verbrauch von Jod durch Azid relativ zu dem durch Thiosulfat kann als Maß betrachtet werden für den Bereich der durch  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  katalysierten  $\text{J}^+ + \text{NO}$ -Reaktion relativ zu dem der mit letzterer in Konkurrenz stehenden Umsetzungen. Das nachfolgende Schema zeigt die von  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  ausgehenden Parallelreaktionen.



Hiernach müßte das Ausmaß der katalysierenden Reaktion (c) und mithin das der katalysierten Reaktion II mit zunehmender Geschwindigkeit von (c) und mit abnehmender Geschwindigkeit der mit (c) konkurrierenden Vorgänge zunehmen, mithin — unter vergleichbaren Verhältnissen — symbat mit der Azid-<sup>24</sup> und Jodid-<sup>25</sup>-Konzentration, antibat mit der Säure-<sup>24</sup>, Thiosulfat-<sup>26</sup> und Jod-<sup>27</sup>Konzentration variieren. Diese

<sup>22</sup> Höchstwahrscheinlich verläuft die Sulfatbildung aus Jod und Thiosulfat nicht über Tetrathionat; *E. Abel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **74**, 395 (1912); *Mh. Chem.*; im Erscheinen.

<sup>23</sup> Die mit (c) und (g) konkurrierenden Parallelreaktionen (i), (j), (k) sind der größeren Übersichtlichkeit halber in die Darstellung der Mechanismen nicht mit aufgenommen.

<sup>24</sup> Mit zunehmendem Azoid- und abnehmendem Säuregehalt (Hydrolyse) steigt die Konzentration der maßgebenden Komponenten. Daß „freie Mineralsäure“ die Katalyse hindert, hatte schon *Raschig* gefunden.

<sup>25</sup> Jodion drückt die Konzentration von  $\text{J}^+$  und im Wege der Trijodionbildung auch die von  $\text{J}$  hinab, wodurch das Ausmaß der Wege (j) und (k) eingeschränkt wird; siehe auch Anm. 27.

<sup>26</sup> Mit abnehmendem Thiosulfatgehalt sinkt die (stationär betrachtete) Konzentration von  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  und daher auch das Ausmaß des Reaktionsweges (i).

<sup>27</sup> Steigender Jodgehalt begünstigt im allgemeinen die Reaktionswege (j) und (k); soweit indessen die  $\text{J}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reaktion mit geschwindigkeit-

Schlußfolgerungen finden sich, soweit ich sehe, durch die Versuche von *Dodd* und *Griffith* bestätigt, vielleicht mit Ausnahme des Jodeinflusses, doch liegt diesbezüglich nur ein sehr beschränktes Versuchsmaterial vor<sup>28</sup>. Weiterhin erkennt man leicht, daß abnehmender Thiosulfatgehalt auch den Weg (g) begünstigt und innerhalb dessen Bereiches die Abzweigung (g'') fördert, die gegenüber (g') um so mehr an Umfang gewinnt, je mehr (g'), im Wege der Reaktion von  $S_2O_3$  mit  $S_2O_3^{2-}$ , an Umfang verliert; die Verfasser haben in der Tat einen solchen Sachverhalt feststellen können.

So dürfte es denn zutreffen, daß die Thiosulfatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion der Annahme des Bestandes der *Raschigschen* Thiosulfat-Jod-Verbindung entraten kann. Ist dies aber der Fall, so scheint kein Grund vorzuliegen, diese Annahme für die reine, zu Tetrathionat führende Jod-Thiosulfat-Reaktion aufrechtzuhalten. Wohl glauben *Dodd* und *Griffith*, sich von vornherein der *Raschigschen* Formulierung anschließend<sup>29</sup>, die Existenz dieser Verbindung auch durch ihre kinetischen Studien an Hand dieser Reaktion wahrscheinlich gemacht zu haben; mir scheint indessen, schon mit Rücksicht auf die — wenngleich ingeniose — Bestimmungsmethode, nach welcher die zeitliche Abnahme der Thiosulfatkonzentration verfolgt wurde, dieser Standpunkt nicht hinreichend fundiert zu sein.

Ein gewisses Argument zugunsten des hier entwickelten Mechanismus kann vielleicht auch in dem Umstande erblickt werden, daß, soweit auch Tetrathionat, wie *Dodd* und *Griffith* fanden<sup>6</sup>, die Azid-Jod-Reaktion unter Umständen zu katalysieren vermag, diese Katalyse nach dem gleichen Schema erklärt werden könnte. In alkalischer Lösung konnte Thiosulfat als eines der Hydrolyseprodukte von Tetrathionat nachgewiesen werden<sup>30</sup>, und man wird nicht fehlgehen anzunehmen, daß auch auf jenem  $H^+$ -Niveau, auf welchem sich die hier in Rede stehenden

---

bestimmend ist, könnte dem antipaten Verlauf in bezug auf Jod ein symbater parallel gehen, wodurch dem symbaten Verlauf in bezug auf  $J^-$  eine Grenze gesetzt wäre und bei konstantem Gesamtjodgehalt die  $J^-$ -Abhängigkeit durch ein Minimum liefe; eine gewisse Andeutung hiervon liegt vor; vgl. Anm. 31.

<sup>28</sup> Jod wurde nicht systematisch variiert.

<sup>29</sup> Man beachte, daß *Raschig* zu dieser Formulierung auf Grund seiner für die damalige Zeit sicherlich bemerkenswerten Überlegung gelangte, daß „es überhaupt nur bimolekulare Reaktionen gibt“, daß also die Reaktion  $2 Na_2S_2O_3 + J_2$  eines Zwischenstoffes bedarf, um in bimolekulare Reaktionen aufgespalten werden zu können; daß als solche Zwischenstoffe im allgemeinen Radikale fungieren, war damals durchaus ferne gelegen.

<sup>30</sup> Siehe Anm. 22; in der daselbst erstzitierten Arbeit ausführliche Literaturangaben.



Reaktionen abspielen ( $[H^+] \sim 10^{-5}$ ), eine gewisse (kleine) Konzentration an Thiosulfat in hydrolytischem Gleichgewicht mit Tetrathionat vorliegt. Ist dies der Fall, so erklärt sich sowohl die unter gewissen Konzentrationsbedingungen auftretende (relativ langsame) Reaktion zwischen  $S_4O_6^{2-}$  und  $J_2$  (*Dodd* und *Griffith*<sup>6</sup>) als auch die Tetrathionatkatalyse der Azid-Jod-Reaktion: die letztere ist auf die besprochene Thiosulfatkatalyse zurückzuführen<sup>31</sup>, bruttogemäß unter teilweiser Oxydation von Tetrathionat zu Sulfat.

### Zusammenfassung.

Der Thiosulfatkatalyse der Reaktion zwischen Stickstoffwasserstoffsäure (Azid) und Jod wird eine von der bisherigen Erklärung abweichende Deutung gegeben. Diese vermeidet die Annahme der zwischenzeitlichen Bildung der sogenannten *Raschigschen* Jod-Thiosulfat-Verbindung  $NaJS_2O_3$ . Der Mechanismus, der zu der genannten Katalyse zu führen scheint, wird dargelegt. Die genannte *Raschigsche* Verbindung wäre aus der Literatur zu streichen.

---

<sup>31</sup> Das Minimum, das die Verfasser in der Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Katalyse von der Jodidkonzentration fanden, könnte auf die in Anm. 27 erörterten Zusammenhänge zurückgeführt werden.