

Reaktionenverflechtung.

Von

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

(Eingelangt am 15. Juni 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1949.)

Ich wähle das etwas seltsame Wort „Reaktionenverflechtung“, weil dieser Ausdruck ein geeignetes Bild geben mag von einem merkwürdigen Fall der Verkettung von Reaktionsfäden, deren Spiel schon vor Jahren meine Aufmerksamkeit weckte, und die nun zu entwirren mir möglich scheint.

Es handelt sich um ein im Grunde genommen sehr einfaches System, um das Zusammenbestehen dreier Molekulgattungen, von Thiosulfat, Jod und Nitrit in gemeinsamer wäßriger Lösung.

Die äußere Besonderheit dieses Systems besteht darin, daß sich in Gegenwart von Nitrit, das scheinbar unbeteiligt bleibt, Jod mit Thiosulfat nicht in gewohnter Weise titrieren läßt. Auf diesen Umstand haben erstmalig *A. Berthout* und *W. E. Berger*¹ hingewiesen, welche gefunden hatten, daß unter den genannten Bedingungen bei Titration von Jod ein wesentliches Defizit an Thiosulfat resultiert; in einer vor kurzem erschienenen eingehenden Untersuchung zeigten *R. O. Griffith* und *R. Irving*², daß in Gegenwart von Nitrit die Reaktion zwischen Thiosulfat und Jod neben Tetrathionat Sulfat liefert, im Sinne der beiden Bruttoreaktionen:



In Richtung der Sulfatbildung wirkt mithin Nitrit als Katalysator³. Im Bruttoergebnis liegt eine katalytische Reaktionsablenkung vor, von Tetrathionat nach Sulfat, nicht unähnlich jener, die ich in Gemeinschaft

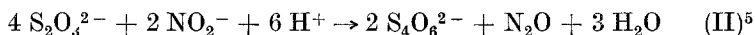
¹ *J. Chim. physique* **25**, 562 (1928).

² *Trans. Faraday Soc.* **45**, 305 (1949).

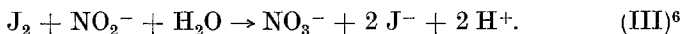
³ Über die weiteren „katalytischen“ Funktionen des Nitrits vgl. weiter unten.

mit *G. Baum*⁴ vor Jahren in einem ähnlichen System — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}_2$ — in Gegenwart von Molybdänsäure als Katalysator aufgefunden und ausführlich untersucht habe.

Im folgenden wird versucht, das Verhalten des genannten Systems aus den Mechanismen der *Einzelreaktionen* abzuleiten, wie sich diese, voneinander gesondert, paarweise zwischen je zwei der drei Komponenten, Thiosulfat, Jod, Nitrit, abspielen, also aus dem Mechanismus der Reaktion zwischen Thiosulfat und Nitrit:



und dem der Reaktion zwischen Jod und Nitrit:



Griffith und *Irving*² lehnen die Möglichkeit einer solchen Behandlungsweise ab und nehmen zu einem Mechanismus Zuflucht, den ich für wenig wahrscheinlich halte. Indes, es will in der Tat zunächst scheinen, daß ein Versuch auf der vorhin genannten Grundlage in Hinblick auf die größenordnungsmäßige Verschiedenheit des zeitlichen Ablaufes von (Ia) und (Ib) einerseits — „Momentanreaktionen“ —, von (II) und (III) andererseits — Reaktionen langsamen, verfolgbaren Fortschritts⁷ — scheitern müsse, so daß es nicht möglich wäre, im Ablauf von (Ib) die Mechanismen von (II) und (III) wiederzufinden; daß dieses Argument kaum stichhaltig ist, dürfte aus den nachfolgenden Überlegungen hervorgehen.⁸

Zur Klärung der Sachlage mag es angezeigt sein, den üblichen Weg der Ableitung von Mechanismen aus experimentellen Daten zu verlassen, vielmehr zunächst einen Mechanismus zu finden und zu diskutieren, der Rechenschaft geben kann von den geschilderten eigenartigen Verhältnissen, und im nachhinein zu prüfen, wie weit ein solcher Mechanismus mit vorliegenden experimentellen Daten verträglich sei.

Ein solcher Mechanismus scheint sich mir in der Tat darzubieten,

⁴ *E. Abel* und *G. Baum*, Mh. Chem. **34**, 425 (1912). — *E. Abel*, Mh. Chem. **34**, 821 (1913); Z. Elektrochem. **18**, 705 (1912).

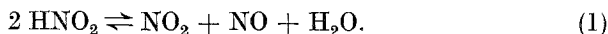
⁵ *A. Kurtenacker* und *H. Spielhaczek*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 321 (1934). — Die unter (II) angegebene Stöchiometrie entspricht der wesentlichen Umsetzung; vgl. S. 14.

⁶ *S. Durant*, *R. O. Griffith* und *A. McKeown*, Trans. Faraday Soc. **32**, 999 (1936).

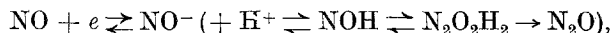
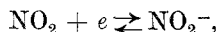
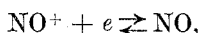
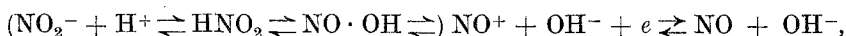
⁷ Die Reaktion zwischen Thiosulfat und Nitrit vollzieht sich in Stunden. Zu dem gleichfalls sehr langsamen Zeitmaß der Umsetzung zwischen Jod und Nitrit bemerken *Griffith* und *Irving*², auch diese Umsetzung sei „much too slow to exert any significant effect under the conditions“ der Reaktion (Ib).

⁸ Siehe auch die demnächst an gleicher Stelle erscheinende Mitteilung „Über die sogenannte *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung“.

und zwar in der Wirkungsweise der in Gegenwart von NO_2^- - und H^+ -Ion stets vorliegenden *salpetrigen Säure*, die in bekannter Weise mit ihren „Zerfallprodukten“ NO_2 und NO in sich äußerst schnell einstellendem Gleichgewicht steht:

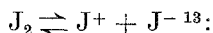


In Hinblick auf (1) ist salpetrige Säure, wie ich kürzlich zu ihrer Kinetik als Oxydans⁹ und Reduktans¹⁰ ausgeführt habe, Quelle der folgenden im Wege von electron transfer¹¹ sich ergebenden Redoxlinien:

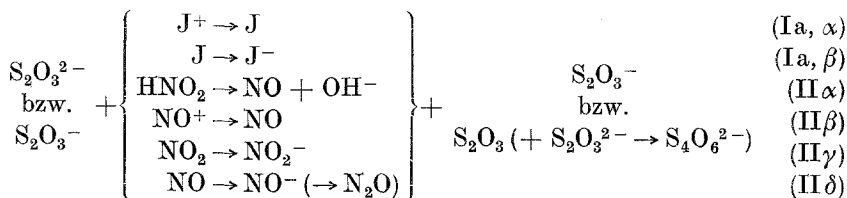


wobei der obere Pfeil Oxydations-, der untere Pfeil Reduktionsvorgängen zugeordnet ist.

Diese Elementarvorgänge führen für Umsetzungen der Linkskomponenten der Reaktionsgleichungen (I), (II) und (III)¹² zur *Möglichkeit* nachstehender Reaktionen, bei Vorschaltung des Gleichgewichtes



Oxydationsumsetzungen.



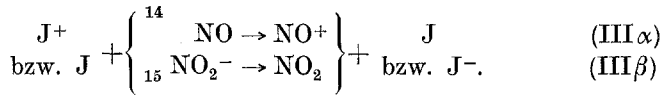
⁹ E. Abel, Mh. Chem. 80, 379 (1949).

¹⁰ E. Abel, Mh. Chem., 80, 771 (1949).

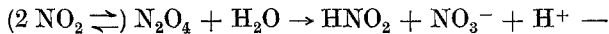
¹¹ Umsetzungen anderer Art, etwa im Sinne von $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$, werden im folgenden nicht in Betracht gezogen.

¹² Die Lage des Gleichgewichtes von (III), die durch die Gleichgewichtskonstanten $5,5 \cdot 10^{-8}$ (25°C), $3,0 \cdot 10^{-7}$ (50°C), $5,4 \cdot 10^{-7}$ (60°C) (siehe Tabelle 2) bestimmt ist, erfordert unter Umständen die Berücksichtigung der Gegenreaktion, deren Kinetik in einer demnächst an gleicher Stelle erscheinenden Mitteilung „Notiz über den Mechanismus der Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodion“ ausführlich behandelt wird. Die vorliegende Publikation beschränkt sich auf die Kinetik des Links-rechts-Umsatzes.

¹³ Siehe z. B. E. Abel, Mh. Chem. 79, 178 (1948). Evidenterweise kann in den nachfolgenden Ausführungen an Stelle obigen Gleichgewichtes auch das $\text{J}_2 \rightleftharpoons 2 \text{J}$ -Gleichgewicht treten, doch ziehe ich die hier gewählte Darstellung vor.

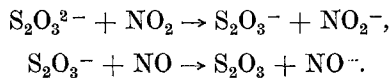
Reduktionsumsetzungen.

In Hinblick auf die Natur der Reaktionsprodukte scheiden einzelne Reaktionslinien von vornherein aus: Da die Umsetzung (II) zwischen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und NO_2^- wohl zu N_2O , nicht aber zu NO führt, entfallen die zu NO führenden Linien (II α) und (II β) als gegenüber den Parallelwegen bei weitem zu langsame Vorgänge. Die beiden restierenden Wege (II γ) und (II δ) stellen sich automatisch auf gleiches Tempo ein, wenn anders nicht im Zuge von (1) bei Überwiegen von (II γ) doch wieder Stickoxyd, bei Überwiegen von (II δ) aber — im Wege der Hydrolyse des (1) gleichfalls entstammenden Tetroxyds



Salpetersäure zum Reaktionsprodukt würde, was beides nicht der Fall ist.

Da, wie aus der Arbeit von *Kurtenacker* und *Spielhaczek*⁵ hervorgeht, Thiosulfat durch Nitrit unter geeigneten Konzentrationsbedingungen wesentlich zu Tetrathionat und kaum zu Sulfat oxydiert wird, andererseits aber die Oxydation zu Sulfat, wie aus den nachfolgenden Ausführungen hervorgeht, der Reaktion zwischen NO_2 und S_2O_3^- (S_2O_3) vorbehalten ist, so kann geschlossen werden, daß bei isoliertem Ablauf von (II) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in Konkurrenz mit S_2O_3^- um NO_2 , S_2O_3^- in Konkurrenz mit $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ um NO die Oberhand gewinnt, wobei NO zu keiner höheren Oxydationsstufe als bis zu der nächsthöheren, zu S_2O_3 , zu oxydieren vermag. Demgemäß dürfte bei Reaktion (II) die Aufteilung der beiden oxydierenden Molarten NO_2 und NO zwischen $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und S_2O_3^- *wesentlich* die folgende sein:



Soweit reichen von dem hier eingenommenen Standpunkt aus die möglichen Aussagen über die Mechanismen der in Rede stehenden Reaktionen im Falle ihres isolierten Ablaufes. Im Falle *gemeinsamen* Ablaufes lassen sich indessen noch weitere Schlüsse ziehen.

Die Tatsache, daß in Gegenwart der *drei* Komponenten, also bei Umsatz von (II) in Gegenwart von Jod oder bei Umsatz von (III) in Gegenwart von Thiosulfat, entgegen der Stöchiometrie von (II) N_2O -Bildung *unterbleibt*, beweist, daß in Gegenwart von Jod die im Rahmen

¹⁴ Der trimolare Weg über $\text{NO} + \text{OH}^-$ (siehe oben) kann außer Betracht bleiben.

¹⁵ Reaktionslinie $\text{NO}^- \rightarrow \text{NO}$ entfällt mangels vorhandenen $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$'s.

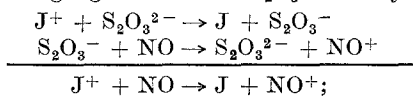
von (II) zu N_2O führende Reaktionslinie (II δ) entfällt, NO also in anderer Richtung reagiert. Im Sinne obigen Schemas kann diese Richtungsänderung keine andere sein als dahingehend, daß diesfalls NO *nicht* — oxydierend — in NO^- , sondern — reduzierend — in NO^+ übergeführt wird, (II δ) also durch (III α) ersetzt wird¹⁶. Ein anderer Ausdruck für diesen Reaktionswechsel ist die Aussage, daß die $\text{J}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+$ -Reduktion in weitem Umfange der Partnerkonzentrationen offenbar sehr viel schneller ist¹⁷ als die $\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^-$ -Oxydation, wobei die S_2O_3^- -Ionen von der $\text{J}_2\text{—S}_2\text{O}_3^{2-}$ -Reaktion geliefert werden.

Dieser entscheidende Reaktionswechsel bedingt ein Mehrfaches: Auf der einen Seite den — praktischen — Ausschluß des NO von der Thiosulfat-Nitrit-Reaktion, auf der anderen Seite die — praktisch — alleinige Zur-Verfügung-Stellung des NO_2 für diesen Umsatz¹⁸ und hierdurch die Ermöglichung zu Sulfatbildung, die offenbar lediglich an NO_2 , in Reaktion mit S_2O_3 , geknüpft ist; ferner, gemessen an der Geschwindigkeit (Langsamkeit) der isolierten Thiosulfat-Nitrit-Reaktion, eine außerordentliche Beschleunigung dieses Umsatzes, da Umsetzungen mit dem von J_2 gelieferten Radikal S_2O_3^- naheliegenderweise außerordentlich viel schneller verlaufen werden als mit der Molgattung $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; weiterhin, relativ zur mäßigen Geschwindigkeit der isolierten Jod-Nitrit-Reaktion, Beschleunigung auch dieser letzteren Umsetzung, verursacht durch die mit der $\text{NO}_2\text{—S}_2\text{O}_3^-$ -Reaktion notwendig gekoppelte Erhöhung der NO-Konzentration, die sich automatisch¹⁹ auf jenes erhöhte Niveau einstellt, das gleiches Tempo des Verlaufes der beiden Parallelreaktionen mit NO_2 und mit NO als Partner bedingt²⁰.

Es ist — und zwar unabhängig von der durch (Ib) zum Ausdruck gebrachten Reaktionsablenkung²¹ — die Verflechtung der drei Reak-

¹⁶ Ein solcher „Ersatz“ braucht selbstverständlich kein quantitativer zu sein; der größeren Durchsichtigkeit halber werden hier wie im folgenden bloß die Extremfälle in Betracht gezogen.

¹⁷ Der genannte Vorgang wird durch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -katalysiert:



siehe Anm. 8.

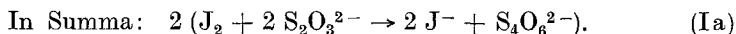
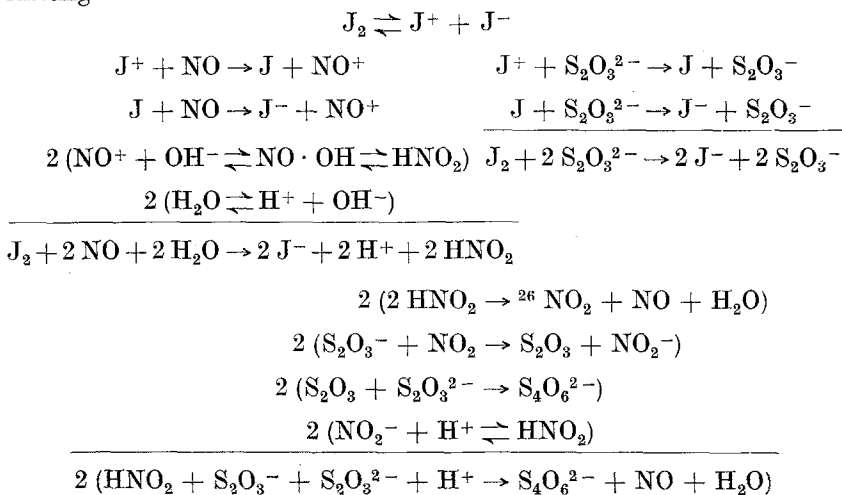
¹⁸ Soweit dieser von S_2O_3^- seinen Ausgang nimmt.

¹⁹ Diese Gleichheit des Tempos stellt sich automatisch ein, indem bei Wegfangung des einen der Rechtskomponenten von (1) links \rightarrow rechts-Verschiebung unter Erhöhung der Konzentration des anderen der Rechtskomponenten so lange erfolgt, bis die Geschwindigkeiten der beiden Parallelreaktionen mit NO_2 und mit NO als Partner eben gleich geworden sind.

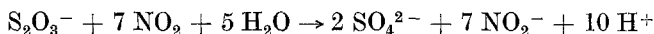
²⁰ Dies ist auch hier wieder die Bedingung für das Vorliegen der erfahrungsgemäßen Stöchiometrie.

²¹ Diese Reaktionsablenkung ist gewissermaßen nur das „Reagens“, das diese dreifache Katalyse zu erkennen erlaubt.

tionen²² zwischen Thiosulfat und Jod, zwischen Thiosulfat und Nitrit und zwischen Jod und Nitrit, die jede dieser drei Reaktionen bruttogemäß katalysiert²³; salpetrige Säure (Nitrit) spielt bruttogemäß die Rolle des Katalysators²⁴. Ein Bild der in bezug auf HNO_2 „entgegenlaufenden“ Brutto-Teilreaktionen²⁵ und der sie zusammensetzenden Einzelvorgänge, soweit keine Ablenkung eintritt, gibt die nachfolgende Zusammenfassung:



Was nun die Reaktionsablenkung (Ib) betrifft²⁷, so kann über die Stufenfolge des Brutto-Teilumsatzes



²² Katalyse der $\text{J}_2 + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Reaktion soweit, als Reaktionsablenkung zu SO_4^{2-} nicht statthat.

²³ Die in Anm. 7 wiedergegebene Stellungnahme von *Griffith* und *Irving* ist mithin nicht stichhaltig.

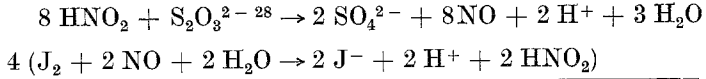
²⁴ In überholter Sprechweise könnte man auch sagen: der Katalysator HNO_2 wirkt in der Weise, daß er durch Jod zu Salpetersäure (Nitrat) oxydiert und durch Thiosulfat zu salpetriger Säure (Nitrit) reduziert (regeneriert) wird.

²⁵ Im Interesse vereinfachter Darstellung ist an dieser Stelle die begleitende Sulfatbildung nicht mit einbezogen.

²⁶ Ob bei der Schnelligkeit der obwaltenden Reaktionen im Falle gemeinsamen Ablaufes Gleichgewicht von (1) dauernd vorausgesetzt werden kann, ist wohl kaum zu entscheiden.

²⁷ Daß im Gegensatz zur Titration von Jod mit Thiosulfat Titration von Thiosulfat mit Jod auch bei Gegenwart von Nitrit glatt vor sich geht (*A. Berthout* und *W. E. Berger*¹), ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die dann jeweils äußerst geringe Konzentration an Jod Reaktion (III) nicht zur Wirksamkeit gelangen läßt.

zur Zeit wohl bloß die eine Aussage gemacht werden, daß diese aller Wahrscheinlichkeit nach über S_2O_3 führt. Von den weiteren Stufen abgesehen, zergliedert sich (Ib) in gleicher Weise wie (Ia); in Zusammenfassung aller Teilvorgänge sind es die beiden Brutto-Teilumsetzungen



in Summa: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 4 \text{J}_2 + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 8 \text{J}^- + 10 \text{H}^+$, (Ib)

die die HNO_2 -(NO_2^- -)Katalyse der $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ -Reaktion zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassend ist mithin zu sagen, daß in Gegenwart von Jod die Thiosulfat-Nitrit-Reaktion und in Gegenwart von Thiosulfat die Jod-Nitrit-Reaktion das Tempo der Jod-Thiosulfat-Reaktion (in Richtung nach Tetrathionat und nach Sulfat) dadurch erreichen, daß dank der Reaktionsfähigkeit der beiden Rechtskomponenten der Salpetrigsäurereaktion (1) und infolge des schnellen, der beschleunigenden Umsetzung zwischen Thiosulfat und Nitrit dienenden Tempos der Reaktion zwischen NO_2 und S_2O_3^- -Ion (dargeboten von der Jod-Thiosulfat-Reaktion) das Niveau der anderen, in Richtung gegen Jod (J^+ -Ion) bevorzugt reagierenden Komponente NO automatisch so weit gehoben wird, daß auch die Jod-Nitrit-Reaktion das genannte Tempo erreicht.

Über das integrale Verhältnis der Ausmaße an Tetrathionat und Sulfat nach Aufbrauch von Thiosulfat läßt sich bei der Kompliziertheit der schnellen und in jeweils wechselnder Aufeinanderfolge sich verflechtenden Reaktionslinien kaum eine Aussage machen, doch sehe ich keinen Widerspruch gegen die von *Griffith* und *Irving*² experimentell bestimmten Verhältniszahlen. Es liegen zwei Gabelungspunkte vor, bei J_2 (J^+) mit Thiosulfat einerseits, mit Nitrition (HNO_2) andererseits als Partner, und bei S_2O_3 mit Thiosulfat einerseits, mit NO_2 andererseits als Partner. In letzterer Hinsicht ist es leicht zu verstehen, daß mit wachsender Verdünnung von Thiosulfat die Ausbeute an Sulfat wächst und das Verbrauchsverhältnis zwischen Molen Jod und Thiosulfat sich dem stöchiometrischen Verhältnisse 4 nähert. Die erstgenannte Gabelung führt zu rivalisierenden Einflüssen, indem jede der beiden vom Teilungspunkt ausgehenden Parallellinien die Sulfatbildung zu beeinflussen vermag.

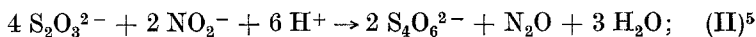
Im vorstehenden wurde versucht, die auffallende Erscheinung, daß in Gegenwart von Nitrit die Thiosulfat-Jod-Reaktion eine von der Norm

²⁸ Der Kürze halber ist die Reaktion ab $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ und nicht ab S_2O_3^- angeschrieben.

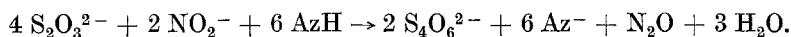
abweichende Richtung nimmt, auf die Mechanismen der paarweisen Einzelreaktionen zwischen den drei Komponenten Thiosulfat, Jod und Nitrit zurückzuführen, wie dies mir im Hinblick auf anderweitige Überlegungen und Erfahrungen plausibel erscheint. Im folgenden wird an Hand vorliegender experimenteller Daten geprüft, wie weit von den drei in Spiel tretenden Umsetzungen die beiden zeitlich verfolgbaren²⁹, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{NO}_2^-$ und $\text{J}_2 + \text{NO}_2^-$, die dargelegten Mechanismen zu rechtfertigen vermögen.

A.

Kinetik der Reaktion



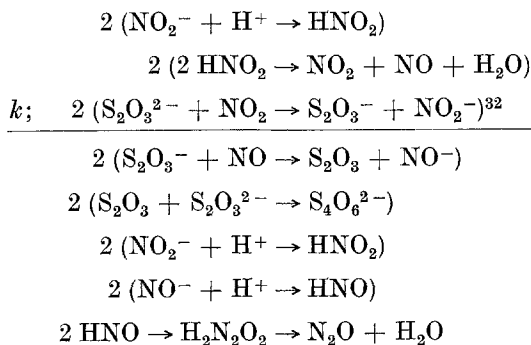
im Falle von Essigsäure-Azetat-Pufferung:



$$a - 2x \quad b - x \quad h - 3x \quad x \quad c + 3x \quad \frac{x}{2}$$

Die zugeordneten Ausdrücke bedeuten die der Zeit t entsprechenden Konzentrationen (Mole Gas), sofern a , b , h und c die bezüglichen Anfangskonzentrationen (Mole/l) sind.

Mechanismus^{30, 31}:



²⁹ Anmerkung gelegentlich der Korrektur: Inzwischen zeigten *G. Dodd* und *R. O. Griffith* [Trans. Faraday Soc. 45, 546 (1949)], daß auch die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat unter Umständen zeitlich verfolgbar sei. Siehe auch Anm. 8.

³⁰ Unter alleiniger Berücksichtigung der zur Stöchiometrie (II) führenden Einzelvorgänge. Der Nebenvorgang $\text{S}_2\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2^-$ dürfte es gemäß den obigen Ausführungen sein, der — unter geeigneten Bedingungen nur in geringem Umfange — zu Sulfat führt.

³¹ „Gleichgewichtsreaktionen“ seien an dieser Stelle nicht besonders hervorgehoben.

³² Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist unterstrichen.

Auf Grund dieses Mechanismus ergibt sich für (II) die nachfolgende Kinetik:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2] = \text{prop.} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{HNO}_2]^{33} \\ &= \text{prop.}^* [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2^-] [\text{H}^+] = k^*{}^{34} \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] [\text{NO}_2^-] [\text{AzH}]}{[\text{Az}^-]} \\ &= k^* \frac{(\alpha - 2x)(b - x)(h - 3x)}{c + 3x} = 6k^* \frac{(\bar{a} - x)(b - x)(\bar{h} - x)}{c + 3x}, \end{aligned}$$

wenn $\bar{a} = \frac{a}{2}$, $\bar{h} = \frac{h}{3}$.

Kurtenacker und Spielhaczek⁵ hatten in ihrer sehr sorgfältigen Arbeit „Über die Bildung der Polythionate aus Thiosulfat und salpetriger Säure“, wie schon der Titel besagt, nicht die Absicht, die Kinetik obiger Reaktion zu untersuchen, doch scheint es einigermaßen möglich, diese zumindest an Hand zweier ihrer Versuche (l. c. S. 337, Tabelle 4, Nr. 30 und 31) zu prüfen, bei denen zu verschiedenen Zeiten des Versuches ablaufes die Umsatzstöchiometrie festgestellt und mit der obigen — unbeschadet gewisser geringfügiger Störungen — so weit übereinstimmend gefunden wurde, daß an dieser Stöchiometrie kaum ein Zweifel ist³⁵.

Versuch 30; $\bar{a} = b = \bar{h} = 0,050$ (Mole/l); $c = 0,350$ (Mole/l); $p_{\text{H}} = 5,0$;

$$k^* = \frac{1}{12t} \left[\frac{3b - c}{b^2} + \frac{6x - (3b - c)}{(b - x)^2} \right].$$

Versuch 31; $a = b = 0,050$ (Mole/l); $\bar{h} = 0,024$ (Mole/l);

$c = 0,427$ (Mole/l); $p_{\text{H}} = 5,4$;

$$k^* = \frac{1}{6(b - \bar{h})t} \left[\frac{c + 3\bar{h}}{b - \bar{h}} \ln \frac{\bar{h}(b - x)}{b(\bar{h} - x)} - \frac{c + 3b}{b} \frac{x}{b - x} \right].$$

Tabelle 1.

Nr. 30			Nr. 31		
<i>t</i> Stunden	<i>x</i>	<i>k</i> * ³⁶	<i>t</i> Stunden	<i>x</i>	<i>k</i> * ³⁶
0,5	0,0185	38,7	0,75	0,0062	(13,7)
1,5	0,0280	38,0	4	0,0152	30,0
3,5	0,0329	30,6	³⁷		
6	0,0364	30,6			

³³ Unter der — wohl zutreffenden — Voraussetzung, daß die Folge-reaktionen langsam genug sind, um den Bestand des Gleichgewichtes von (1) zu rechtfertigen. — Da — im stationären Zustand — dauernd ebensoviel NO₂-Mole verbraucht werden wie NO-Mole, ist [NO₂] = [NO] = prop. [HNO₂].

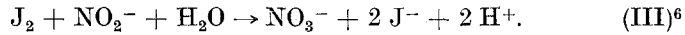
³⁴ In *k** sind die Gleichgewichtskonstante von (1) und die Dissoziationskonstanten von salpetriger Säure und Essigsäure enthalten.

³⁵ Daß Abweichungen von der Stöchiometrie (II), wie sie bei isolierter Reaktion eintreten, im Falle lediglich katalytischer NO₂-Wirkung unterbleiben, ist durchaus anzunehmen. ³⁶ (Mol/l)⁻¹ · Std.⁻¹; 15° C.

Es liegt mir ferne, angesichts dieser spärlichen Prüfbarkeit in diesen Rechnungsergebnissen vollauf eine Bestätigung des angenommenen Mechanismus zu sehen, andererseits aber kann ein Widerspruch gegen diesen hierin keineswegs erblickt werden.

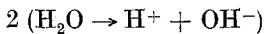
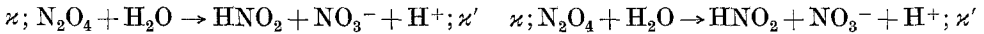
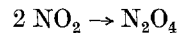
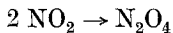
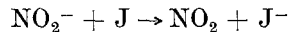
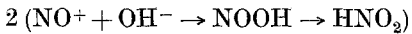
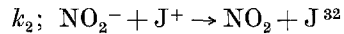
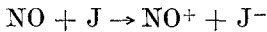
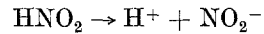
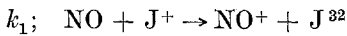
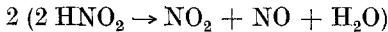
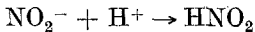
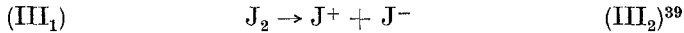
B.

Kinetik der Reaktion

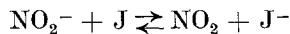


Mechanismus³⁸:

Entsprechend den obigen Ausführungen zerfällt der Mechanismus in zwei Parallellinien, je nachdem NO oder NO₂⁻ Reduktans ist. Diese beiden Linien zergliedern sich in folgender Weise³¹:



Durant, Griffith und *McKeown*⁶ ordnen der genannten Reaktion einen anderen Mechanismus zu:



Obwohl experimentelle Daten zu seinen Gunsten zu sprechen scheinen, ist dieser Mechanismus von vornherein mancherlei Einwänden unterworfen. Eine Umsetzung zwischen Nitrition und molekularem Jod, wie dies nach dem erstgenannten Schritt der Fall wäre, ist wohl wenig wahrscheinlich; ähnliches gilt für die Rechts-links-Reaktion im Rahmen dieses Schrittes, abgesehen davon, daß deren Trimolarität wohl kaum zutreffen

³⁷ Bei einer weiteren Bestimmung, nach 20 Stunden, waren bereits fast 90% der Säure verbraucht.

³⁸ Siehe Anm. 12.

³⁹ Siehe die nachfolgenden Ausführungen.

dürfte. Was den zweiten Schritt anbelangt, so sprechen die Verfasser an zwei Stellen vom „equilibrium $\text{NO}_2^- + \text{J} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{J}^-$, effectively maintained in all reacting systems“; trifft dies zu, so scheint mir der angenommene Mechanismus überhaupt nicht haltbar zu sein. Auch daß Reaktion (III) H^+ -Ion unabhängig sein sollte, muß Befremden erregen. Durchsicht der Literatur zeigt, daß Nitrit oxydativ wie reaktiv so gut wie stets erst nach erfolgter Ansäuerung reagiert, was so viel bedeutet, daß Salpetrigsäure, nicht aber Nitrit die tatsächliche, oder wenigstens die überwiegend maßgebliche Reaktionskomponente ist⁴⁰. Gegen die Annahme, daß NO_2^- die maßgebliche Rolle spielt, sprechen übrigens jene Versuche der Autoren, die bei höherer Azidität durchgeführt wurden; diese fügen sich dem angenommenen Mechanismus keinesfalls ein⁴¹. Dieser führt im übrigen zu einer zweikonstantigen Geschwindigkeitsformel; in Verfolg des bekannten Zusammenhangs⁴² zwischen der Geschwindigkeit der N_2O_4 -Hydrolyse und der des Salpetrigsäurezerfalles müßte, wie die Autoren sehr wohl erkannt haben, das Verhältnis der beiden Konstanten die letztere zu berechnen erlauben. Dies ist nun aber, entgegen den Berechnungen der Autoren, nicht der Fall; unter Verwendung der nun vorliegenden thermodynamischen und thermischen Daten⁴³ erhält man eine Geschwindigkeit, die mehr als doppelt so groß ist wie jene, die wir⁴⁴ sie seinerzeit gefunden haben.

Auf Grund des oben verzeichneten Mechanismus ergibt sich für (III) die nachfolgende Kinetik:⁴⁵

Ist (J_2) der Gehalt an „analytischem“ Jod (Mol/l), so ist

$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \frac{d(\text{NO}_3^-)}{dt} = [\text{J}^+] \left\{ k_1 [\text{NO}] + k_2 [\text{NO}_2^-] \right.$$

⁴⁰ Dieser Sachverhalt bedingt, daß obiger Reaktionsweg (III₂) gegenüber dem Weg (III₁) offenbar stark zurücktritt.

⁴¹ Diesbezüglich erwähnen die genannten Verfasser die Möglichkeit des Bestandes eines anderen, also eines zweiten Mechanismus, der mit dem in vorliegender Mitteilung erörterten eine gewisse Ähnlichkeit aufweist, der jedoch von den Autoren nicht weiter verfolgt oder geprüft wird; eine Durchrechnung auf Grund der hier entwickelten Kinetik ist mangels hinreichender Mitteilung der Versuchsdaten nicht möglich.

⁴² *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter (*S. Babad* und *E. Roemer*), *Z. physik. Chem.*, Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

⁴³ $2 \text{HNO}_2 (\text{aq}) = \text{NO}_2 (\text{g}) + \text{NO} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$; $\Delta F = + 2090 \text{ cal}$ (25°C); $\Delta H = + 18 260 \text{ cal}$; $2 \text{NO}_2 (\text{g}) + 2 \text{J}^- = 2 \text{NO}_2^- + \text{J}_2 (\text{aq})$; $\Delta F = - 12 192 \text{ cal}$ (25°C); $\Delta H = - 34 920 \text{ cal}$ (*G. N. Lewis* und *M. Randall*, *Thermodynamik und die Freie Energie chemischer Substanzen*, übersetzt von *O. Redlich*, Wien: Springer-Verlag, 1927; *F. R. Bichowsky* und *F. D. Rossini*, *The Thermochemistry of the Chemical Substances*, New York: Reinhold Publishing Corporation, 1936).

⁴⁴ Anm. 42, letztes Zitat.

⁴⁵ Siehe Anm. 12.

$$= K_D \frac{[J_2]}{[J^-]} \left\{ k_1 \frac{K_1}{K_2^2 K_d^{1/2}} \frac{[H^+]^2 [NO_2^-]^2}{[N_2O_4]^{1/2}} + k_2 [NO_2^-] \right\},$$

sofern wieder K_1 die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1), K_2 jene der HNO_2 -Dissoziation bedeutet; K_D ist die Konstante der Dissoziation von J_2 zu $J^+ + J^-$, K_d die Konstante der Dissoziation $N_2O_4(aq) \rightleftharpoons 2 NO_2$.

Bildung und Verbrauch (durch Hydrolyse) von N_2O_4 bedingt die Differentialgleichung

$$\frac{d(N_2O_4)}{dt} = \left(- \frac{d(J_2)}{dt} \right) - \varkappa [N_2O_4] + \varkappa' [HNO_2] [H^+] [NO_3^-],^{42}$$

die nach Eintritt des quasistationären Zustandes für N_2O_4 ($[N_2O_4]_s$), dessen schnelle Einstellung vorausgesetzt werden kann, zu der Beziehung führt:

$$0 = \frac{\lambda}{[N_2O_4]_s^{1/2}} + \mu - \varkappa [N_2O_4]_s + \nu$$

mit

$$\lambda = k_1 \frac{K_1 K_D}{K_2^2 K_d^{1/2}} \frac{[H^+]^2 [J_2] [NO_2^-]^2}{[J^-]}, \quad \mu = k_2 K_D \frac{[J_2] [NO_2^-]}{[J^-]},$$

$$\nu = \varkappa' [HNO_2] [H^+] [NO_3^-].$$

Die aus dieser Gleichung sich ergebende Konzentration $[N_2O_4]_s$ wäre in obige Geschwindigkeitsgleichung einzusetzen.

Dieser sehr komplizierte Zusammenhang vereinfacht sich erheblich, wenn man in Verfolg obiger Ausführungen⁴⁶ Reaktionsweg (III₂) gegenüber (III₁) vernachlässigt und die Gegenreaktion der Hydrolyse von N_2O_4 außer Betracht läßt, was sicherlich in weitem Umfang der Versuchsbedingungen zulässig ist. Dann ist

$$[N_2O_4]_s^{1/2} = \left(\frac{\lambda}{\varkappa} \right)^{1/3}$$

und

$$- \frac{d(J_2)}{dt} = \varkappa^{1/3} \lambda^{2/3} = \varkappa^{1/3} \left(k_1 \frac{K_1 K_D}{K_2^2 K_d^{1/2}} \right)^{2/3} \left(\frac{[H^+]^2 [J_2] [NO_2^-]^2}{[J^-]} \right)^{2/3}$$

$$= \varrho \left(\frac{[J_3^-] [NO_2^-]^2}{[J^-]^2} \right)^{2/3},$$

wo

$$\varrho = \varkappa^{1/3} \left(k_1 \frac{K_1 K_D K_J}{K_2^2 K_d^{1/2}} [H^+]^2 \right)^{2/3},$$

$$K_J = \frac{[J_2] [J^-]}{[J_3^-]}.$$

Zur Prüfung dieses Zusammenhanges an Hand der Versuche von *Durant*, *Griffith* und *McKeown* sei $[H^+]$ in den Koeffizienten ϱ mit einbezogen, da die Reaktion nur in einem recht engen $[H^+]$ -Ionenintervall zeitlich verfolgt werden konnte, wobei, wie die Autoren aus-

⁴⁶ Siehe S. 17 und Anm. 40.

drücklich hervorheben, Zusatz von Neutralsalzen dieses Intervall beträchtlich einschränkte. Neben diesem Umstände sei behufs Bewertung der aus Tabelle 2⁴⁷ zu ziehenden Schlussfolgerung hervorgehoben, daß nach der Art der Berechnung kaum mehr als eine größenordnungsmäßige „Konstanz“ von ρ erwartet werden kann; nicht nur, daß Reaktionslinie (III₂) vernachlässigt werden mußte, daß die Geschwindigkeit der Gegenreaktion der Hydrolyse von N_2O_4 keine Berücksichtigung fand, daß die H^+ -Konzentration als praktisch konstant angenommen wurde — die zugeordneten Gehalte an Jod⁴⁸ sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten und das Reaktionsausmaß sind von den Autoren nicht angegeben worden, und so mußten die erforderlichen Daten aus einem von den Autoren allein registrierten, lediglich Mittelwerte enthaltenden Ausdruck rückberechnet werden⁴⁹.

Tabelle 2.
(NO_3^-)₀ = 0; μ = 0,7.⁵⁰

$t = 50^\circ C$				$t = 60^\circ C$			
$\frac{(Na_2HPO_4)}{(KH_2PO_4)}$	(NO_2^-) ₀	(J^-) ₀	$e \cdot 10^5$	$\frac{(Na_2HPO_4)}{(KH_2PO_4)}$	(NO_2^-) ₀	(J^-) ₀	$e \cdot 10^5$
$\frac{0,1}{0,1}$	0,3614	0,035	1,03	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1810	0,045	2,16
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,03	1,05	$\frac{0,1}{0,2}$	0,1807	0,05	2,74
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,035	1,00	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1810	0,06	2,42
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,04	0,94	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,07	2,27
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,045	0,87	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,08	1,92
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,05	0,81	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,09	1,67
$\frac{0,1}{0,1}$	0,1807	0,06	0,64	$\frac{0,1}{0,1}$	0,1814	0,10	1,45

⁴⁷ Sie enthält, der Zusammenstellung der Autoren folgend, jene Versuche, die unter Ausschluß von NO_3^- -Vorlage durchgeführt wurden, bei denen also die Gegenreaktionen (siehe oben und Anm. 12) praktisch unberücksichtigt bleiben konnten; ausgenommen sind nur jene Versuche, bei denen die Rückrechnung aus Mittelwerten (siehe oben) zu sichtlichen Unmöglichkeiten führt; dies ist insbesondere für J^- -Konzentrationen der Fall bei oder interhalb 0,01 n.

⁴⁸ Ich finde bloß die eine für vorliegende Zwecke nicht hinreichende Angabe: „The initial iodine content was 0,0027 M or 0,001 M in most cases“.

⁴⁹ Der aus Tabelle 2 ersichtliche Gang von ρ geht dem Gange der

Im übrigen sei ad Tabelle 2 derselbe Standpunkt vertreten wie ad Tabelle 1: ein Widerspruch gegen den angenommenen Mechanismus, für den viele Argumente sprechen, scheint nicht vorzuliegen.

Zusammenfassung.

Die auffällige Reaktionsablenkung der wohlbekanntes Jod-Thiosulfat-Reaktion in Richtung nach Sulfatbildung bei Gegenwart von Nitrit wird auf Verflechtung der drei Reaktionen zwischen Jod und Thiosulfat, zwischen Thiosulfat und Nitrit und zwischen Jod und Nitrit zurückgeführt. Diese Verflechtung katalysiert bruttogemäß die beiden letztgenannten, bei isoliertem Ablauf sehr langsamen Reaktionen in solcher Weise, daß sie mit dem Tempo der sehr schnellen Jod-Thiosulfat-Reaktion Schritt zu halten vermögen. Ein allgemeiner, einheitlicher Mechanismus, der sich aus bewährten Gesichtspunkten zu ergeben scheint, wird sowohl der Umsetzung zwischen Thiosulfat und Nitrit als jener zwischen Jod und Nitrit zugeordnet. An Hand vorliegender experimenteller Daten werden beide Mechanismen geprüft.

errechneten Reaktionsgeschwindigkeit $\left(-\frac{d(J_2)}{dt}\right)$; in der Bezeichnungsweise der Autoren $\left(-\frac{d[\Sigma J_2]}{dt}\right)$ parallel, was in Hinblick auf den unerläßlichen Umweg der Berechnungsart keineswegs auffallend ist.

⁵⁰ Ionale Konzentration.