

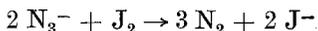
## Über die Azid-Jod-Reaktion. III<sup>1</sup>.

Von

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

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

In letzter Zeit ist eine erhebliche Reihe die Azid-Jod-Reaktion



betreffender Arbeiten erschienen, die deren Katalyse durch schwefelhaltige Verbindungen<sup>2</sup> zum Gegenstande haben. Es war zunächst die Thiosulfat-Katalyse<sup>3</sup> dieser Reaktion, die mich erwägen ließ, ob nicht die seinerzeit von *F. Raschig*<sup>4</sup> vermutete und von *G. Dodd* und *R. O. Griffith*<sup>3</sup> erneut angenommene Zwischenverbindung  $\text{S}_2\text{O}_3\text{JNa}$  bzw. deren Ion  $\text{S}_2\text{O}_3\text{J}^-$ , neueren Anschauungen gemäß, richtiger durch das Radikal  $\text{S}_2\text{O}_3^-$  zu ersetzen wäre. Des weiteren gab mir der von *N. Bang-Hofman* entwickelte Mechanismus der Tetrathionat-Katalyse<sup>5</sup> Anlaß zur Kritik, wobei ich auf den offenbar nahen Zusammenhang zwischen der Thiosulfat- und Tetrathionat-Katalyse hinweisen zu sollen glaubte.

In einer jüngst erschienenen Arbeit von *P. Senise*<sup>6</sup> über „Reaktionen im System Azid-Jod-Thiocyanat“ wird dem Mechanismus ein der

<sup>1</sup> I: „Über die sogenannte *Raschigsche* Jod-Thiosulfat-Verbindung“. Mh. Chem. **81**, 346 (1950); II: ebenda **81**, 1045 (1950).

<sup>2</sup> Katalysatoren: a) *Thiosulfation* [*G. Dodd* und *R. O. Griffith*, Trans. Faraday Soc. **45**, 546 (1946)]; b) *Tetrathionation* [*N. Hofman-Bang*, Acta Chem. Scand. **3**, 872 (1949)]; c) *Schwefelkohlenstoff* [derselbe, ebenda **3**, 1418 (1949)]; d) *Pentathionation* [derselbe, ebenda **4**, 450 (1950)]; e) *Trithionation* [derselbe, ebenda **4**, 1005 (1950)]; f) *Monoseleno- und Monotelluropentathionation* [derselbe, ebenda **4**, 1890 (1950)]; g) *Thiocyanation* [*P. Senise*, J. Phys. and Coll. Chem. **55**, 1151 (1951)]. — Siehe auch *N. Hofman-Bang*, Acta Chem. Scand. **4**, 856 (1950); **5**, 333 (1951).

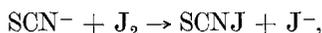
<sup>3</sup> Anm. 2, a.

<sup>4</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 3023 (1890); Chemiker-Ztg. **32**, 1203 (1908).

<sup>5</sup> Anm. 2, b.

<sup>6</sup> Anm. 2, g.

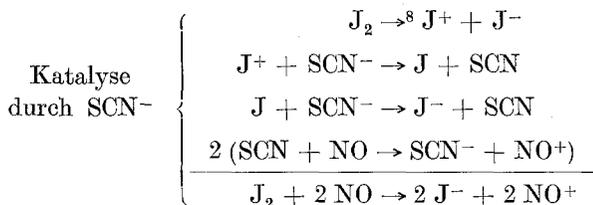
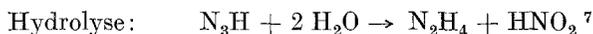
Raschigschen Jod-Thiosulfat-Verbindung analoger Zwischenstoff, SCNJ, entstammend der Reaktion



zugrunde gelegt; im übrigen führt der daselbst entwickelte Mechanismus über derart willkürliche Zwischenverbindungen — SCNJ(J<sub>2</sub>), SCNJ(N<sub>3</sub><sup>-</sup>) —, daß es mir verlockend erscheint, an dessen Statt einen Mechanismus zu erwägen, dessen Einzelschritte — mutatis mutandis — jenen analog sind, die ich — ich glaube, nicht ohne Erfolg — der Thiosulfat-Katalyse zuzuordnen versucht habe.

Hiernach würde die katalytische Wirksamkeit des Thiocyanat-(Rhodan-) Ions SCN<sup>-</sup> darin bestehen, daß dieses die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffmonoxydkation NO<sup>+</sup> durch Jodkation J<sup>+</sup> auf dem Wege über das Rhodanradikal SCN beschleunigt, wobei Stickoxyd dem Zerfall des Azid-Hydrolyseproduktes HNO<sub>2</sub> entstammt.

Somit lägen zunächst folgende Reaktionenschritte vor:



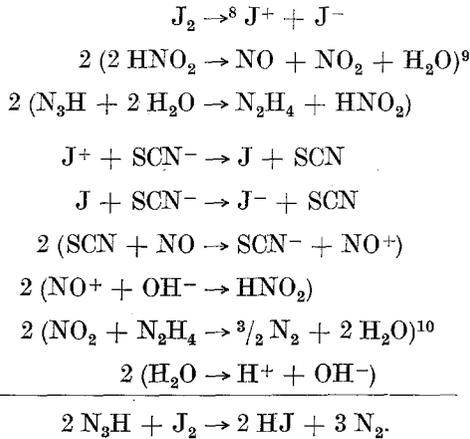
Das weitere Zerfallsprodukt von HNO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, oxydiert einerseits Hydrazin zu Stickstoff, andererseits, nach Angabe des Autors, Rhodanion zu Sulfat, dessen Bildung der Stickstoffentwicklung parallel läuft, den Katalysator verbrauchend und dadurch die Stickstoffentwicklung hemmend:



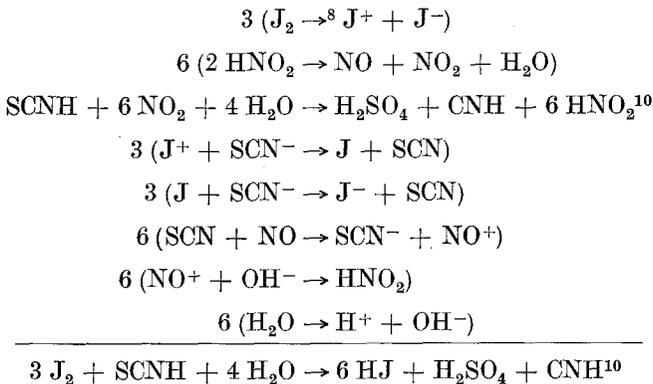
In Richtung der N<sub>2</sub>-Entwicklung läge somit nachstehende Reaktionsfolge vor:

<sup>7</sup> Die Bedingungen für die hier angezeigte Reaktionsrichtung sind meiner Publikation I zu entnehmen.

<sup>8</sup> Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf fallweise Gleichgewichtslagen.



Nach *Senise* entsteht bei Oxydation von Rhodanion neben Sulfation Cyanion; diesfalls würde der eben entwickelten Reaktionenfolge die nachstehende parallel laufen:



Prüfung des hier angegebenen Mechanismus in quantitativer Richtung ist an Hand der Ausführungen *Senises* nicht möglich, da letztere hierzu bei weitem nicht ausreichen; wohl aber glaube ich, sagen zu können, daß ich in den Darlegungen des Autors keinerlei Widerspruch gegen diesen Mechanismus wahrnehmen konnte.

### Zusammenfassung.

Für die Thiocyanat-Katalyse der Azid-Jod-Reaktion wird ein Mechanismus entwickelt.

<sup>9</sup> Bei dieser Gelegenheit sei ein Druckfehler in I verbessert: S. 351, Anm. 16, soll es  $\sigma = 2$  statt  $\sigma = 1$  heißen.

<sup>10</sup> In Bruttoform angeschrieben.