

Mechanismus und Kinetik der Oxydation von Jodion durch Sauerstoff.

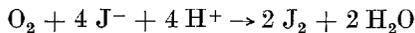
Von

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

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Es sind, wie ich der Literatur entnehme, wesentlich drei Arbeitsgruppen, die der Kinetik der Dunkeloxydation¹ von Jodion durch Sauerstoff



gegolten haben: die Untersuchungen von *J. Plotnikow*², von *Chr. Winther*³ und von *A. Berthoud* und *G. Nicolet*^{4, 5}. So sehr auch die Ergebnisse, die diese Autoren erhalten haben, von einander abweichen, nach zwei Richtungen liegt Übereinstimmung vor: die „Ordnungen“, in denen die Reaktionskomponenten in die allgemeinen kinetischen Beziehungen eingehen, sind „gebrochene“ und wohl auch je nach den Konzentrationsverhältnissen wechselnde, und die Geschwindigkeit der Oxydation *wächst* mit wachsender Acidität des Systems.

Es ist insbesondere dieses letztere Verhalten, das Aufmerksamkeit verdient; denn in der überwiegenden Zahl der Fälle *verlangsamt* sich solcher Oxydationsprozeß mit steigendem Säuregehalt, ein Befund, dem ein, wie ich glaube, weithin sich bewährender Mechanismus⁶ Rechnung

¹ Nur von solcher handelt vorliegende Mitteilung.

² Z. physik. Chem. **58**, 214 (1907) (daselbst ausführliche Literatur); **64**, 215 (1908); **111**, 171 (1924).

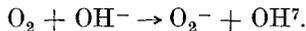
³ Z. physik. Chem. **108**, 236 (1924); **113**, 275 (1924); Z. physik. Chem., Abt. B **3**, 315 (1929).

⁴ Helv. chim. Acta **10**, 475 (1925).

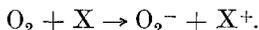
⁵ Siehe etwa auch *W. C. Bray* und *J. B. Ramsay*, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2279 (1933). — *N. Vita*, Gazz. chim. ital. **63**, 211 (1933).

⁶ *E. Abel*, Mh. Chem. **82**, 39, 547, 815, 835 (1951); Österr. Chemiker-Ztg. **52**, 105 (1951).

trägt, dessen wesentliches Kennzeichen Primärreaktion zwischen Sauerstoff und Hydroxylion ist:



Ein solcher Mechanismus bietet ersichtlicherwise nicht Raum für erhöhte Oxydationsgeschwindigkeit bei erhöhter Acidität; es muß vielmehr unter letzteren Umständen, wie ich schon an anderer Stelle kurz bemerkt habe⁸, offenbar ein Mechanismus Platz greifen, der wohl zu den gleichen, für die Oxydation unmittelbar verantwortlichen Radikalen führt, der aber den Weg über Alkali vermeidet, gekennzeichnet durch die Primärreaktion unmittelbarer Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und der zu oxydierenden Komponente:



Ein solcher Mechanismus ist, wie ich glaube, erstmalig von *F. Haber*⁹ ins Auge gefaßt worden und hat seither — meines Erachtens zu Unrecht — vielfach als jener gegolten, längs dessen Sauerstoff im allgemeinen oxydiert; dies kann nach dem Gesagten nicht zutreffen, man wird ihn vielmehr auf jene — seltene — Fälle beschränkt anzunehmen haben, in welchen, wie bei Oxydation von Jodion, nicht Alkali, sondern Säure Oxydation durch Sauerstoff beschleunigt.

In den Rahmen eines solchen Mechanismus die Kinetik der Jodionoxydation durch Sauerstoff einzufügen, schien zunächst in Anbetracht der Vielfältigkeit des vorliegenden experimentellen Materials wenig aussichtsreich. Diese Vielfältigkeit, ja Merkwürdigkeit der experimentellen Ergebnisse mag die folgende kurze Zusammenstellung illustrieren.

Sind (O_2) , (J^-) , (H^+) und (J_2) — hier wie im folgenden — die betreffenden analytischen Konzentrationen, ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter, so fanden für die Geschwindigkeit der Jodidoxydation durch Sauerstoff

Plotnikow:

$$k (\text{O}_2) (\text{J}^-)^{3/2} (\text{H}^+)^{4/2}$$

späterhin¹⁰

$$k (\text{O}_2) (\text{J}^-)^{3/2} (\text{H}^+)^{3/2} \text{ 11;}$$

Winther:

$$k_1 (\text{O}_2)^{3/2} (\text{J}^-)^2 (\text{H}^+) \cdot 10^{-k_1' (\text{J}^-)^{1/2}}$$

⁷ Bzw. $\text{O}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}^-$.

⁸ Siehe die in Anm. 6 zweitzitierte Arbeit, Note 1.

⁹ Mitgeteilt von *J. Weiß*, *Naturwiss.* **23**, 64 (1935).

¹⁰ Bei wieder aufgenommenener Untersuchung [*Z. physik. Chem.* **64**, 215 (1908)], da die Vermutung bestand, daß ein Katalysator die erstgewonnenen Ergebnisse gefälscht haben mochte.

¹¹ Die Exponenten ergaben sich durch Mittelung über eine größere Anzahl recht sehr wechselnder Einzelwerte.

unter gleichzeitiger Oxydation des gebildeten Trijodions mit der Geschwindigkeit

$$k_2 (\text{O}_2)^{3/4} (\text{J}^-)^4 (\text{H}^+)^{1/2} \cdot 10^{-k_2' (\text{J}^-)^{1/2}},$$

späterhin¹² in anderer Formulierung

$$k_1^{13} + \frac{k' \sqrt{k_1} (\text{J}^-)^2}{k'' + (\text{J}^-) \sqrt{(\text{J}^-) (\text{J}_2)}} (\text{J}_2)^{14};$$

Berthoud und Nicolet:

$$k_1 + k_2 \sqrt{(\text{J}_2)},$$

wobei k_2 in der Form

$$k_2 = \text{prop.} (\text{O}_2) (\text{J}_2)^{1/2} (\text{H}^+)^{1/2} (\text{J}^-)^x$$

dargestellt wurde, während für k_1 kein Ansatz versucht wurde.

Aus den Daten von *Plotnikow* kann wohl mit Sicherheit lediglich Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Sauerstoffkonzentration (Sauerstoffdruck) gefolgert werden, während seine sonstigen Ergebnisse offenbar zu verwerfen sind, da sie dem besonders charakteristischen *autokatalytischen Einfluß des Oxydationsproduktes Jod* nicht Rechnung tragen, wie ein solcher in den Daten und Beziehungen der späteren Autoren zum Ausdruck kommt.

Winther scheint den zeitlichen Fortschritt an entwickeltem Jod nicht weithin verfolgt zu haben. Seine Messungen, vom Verfasser so wenig durchsichtig wiedergegeben, daß die Zusammenhänge von ihm selbst gar nicht erkannt wurden, finden sich, entsprechend geordnet und teilweise umgerechnet, in den nachstehenden Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt; die Daten (Mittelwerte) sind in g-Äquivalenten pro 1000 g Wasser ausgedrückt, beziehen sich auf 30° C und auf Minute als Zeiteinheit. Dort, wo keine J_2 -Konzentration angegeben ist, war dieselbe so geringfügig, daß ihr Einfluß auf die Geschwindigkeit vernachlässigbar war; diesfalls lagen also praktisch reine Anfangsgeschwindigkeiten vor. Da auch die sonstigen Messungen nahe dem Zeitpunkt $t = 0$ gelegen waren, seien in den nachfolgenden Tabellen die Geschwindigkeiten unterschiedslos mit (v_0) bezeichnet.

Berthoud und *Nicolet* dürften die einzigen Bearbeiter des in Rede stehenden Gebietes sein, die die Oxydation hinreichend weit verfolgt haben, um die Rolle des Oxydationsproduktes Jod feststellen zu können. Diese Rolle scheint in der Tat im gegebenen System bei praktischer

¹² Unter gleichzeitiger Umrechnung der Ergebnisse von Konzentrationen, wie zunächst publiziert, auf Molaritäten [Z. physik. Chem., Abt. B 3, 315 (1929)].

¹³ Konzentrationenabhängig, ohne daß die Form dieser Abhängigkeit ermittelt werden konnte.

¹⁴ Gültig für Anfangsbedingungen, doch zumeist unter bereits vollzogener Ausscheidung geringer Jodmengen.

Tabelle 1.
 $(\text{H}^+) = 1,02 \text{ n.}$

$(\text{O}_2) \cdot 10^3$	(J^-)	$(\text{J}_2) \cdot 10^3$	$(v_0) \cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(\text{O}_2)(\text{J}^-)} \cdot 10^3$
3,88	0,256	—	15,0	15,1
3,40	0,507	—	26,8	15,5
2,92	1,02	0,68	34,4	11,6
2,40	1,99	0,87	43,0	9,0
2,16	3,06	1,25	60,0	9,1

 Tabelle 2.
 $(\text{J}^-) \doteq 1,00 \text{ n.}$

$(\text{O}_2) \cdot 10^3$	(H^+)	$(\text{J}_2) \cdot 10^3$	$(v_0) \cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(\text{O}_2)} \cdot 10^3$	$\frac{(v_0)}{(\text{O}_2)(\text{H}^+)} \cdot 10^3$
3,92	0,052	—	3,2	0,82	(15,7)
3,72	0,131	—	5,0	1,34	10,3
3,48	0,250	—	9,0	2,58	10,3
3,20	0,504	—	16,2	5,06	10,0
2,92	1,02	0,68	34,4	11,8	11,6
2,64	2,07	1,26	62,0	23,4	11,4
2,60	3,17	1,90	95	36,4	11,5

Tabelle 3.

$(\text{O}_2) \cdot 10^3$	(J^-)	(H^+)	$(\text{J}_2) \cdot 10^3$	$(v_0) \cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(\text{O}_2)(\text{J}^-)(\text{H}^+)} \cdot 10^3$
3,84	0,252	0,252	—	3,0	12,3
3,40	0,505	0,505	—	11,6	13,3
2,44	2,13	2,13	1,60	77	7,0
2,36	2,92	2,92	2,50	125	5,9

 Tabelle 4.
 $(\text{H}^+) = 1,02 \text{ n; } (\text{J}^-) = 1,02 \text{ n.}$

$(\text{O}_2) \cdot 10^3$	$(\text{J}_2) \cdot 10^3$	$(v_0) \cdot 10^6$	$\frac{(v_0)}{(\text{O}_2)} \cdot 10^3$
0,18	0,38	2,0	11,1
0,52	0,90	8,5	(16,3)
2,92	0,68	34,4	11,6

Konstanz aller linksseitigen Reaktionsteilnehmer durch eine Beziehung der oben angegebenen Art ihren Ausdruck zu finden, wobei freilich

x sei die analytische Konzentration des ausgeschiedenen Jods in Äquivalenten pro Liter — diese Beziehung in richtigerer Form

$$\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \varphi + \psi\sqrt{x}$$

zu schreiben ist, mit φ und ψ als Konzentrationenfunktionen. Die Autoren sehen allerdings φ ($= k_1$) als eine Konstante an, was den Wert ihrer Berechnungen stark vermindert. Immerhin zeigen die Verfasser, daß der Verlauf der Jodentwicklung sich obiger Differentialgleichung anschließt, die in — richtiger¹⁵ — Integration zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$\Delta\sqrt{x} - \kappa\Delta\ln(\sqrt{x} + \kappa) = \frac{\psi}{2}\Delta t$$

$$\kappa = \frac{\varphi}{\psi}$$

führt (vgl. Tabelle 5 und insbesondere Abb. 1), so daß über die *autokatalytische* Wirkung von Jod und wohl auch über die Form — Wurzelbeziehung —, in der sich diese Autokatalyse äußert, kein Zweifel besteht.

Tabelle 5.

Luft, 1 Atm.; (KJ) = 1,0 n; (H₂SO₄) = 2,0 n; 25° C. $\kappa = 1,04 \cdot 10^{-2}$.

t Stunden	$x \cdot 10^3$	¹⁵ $\Delta\sqrt{x} \cdot 10^2$	$2,3\kappa \cdot \Delta\log(\sqrt{x} + \kappa) \cdot 10^2$	$\frac{\psi}{2} \cdot 10^3$ ¹⁷
12	1,19	—	—	—
24	3,07	2,07	0,41	1,30
30	4,27	3,07	0,57	1,39
48	8,78	5,91	0,88	1,40
54	10,55	6,82	1,00	1,38
60	12,47	7,74	1,04	1,39
72	16,67	9,46	1,18	1,38
75	17,83	9,78	1,21	1,36
78	19,25	10,33	1,24	1,38

Der Stand der Literatur führt somit zu dem Problem, im Rahmen des eingangs besprochenen

¹⁵ Die Autoren integrieren aus nicht ersichtlichen Gründen bloß den $k_2\sqrt{x}$ -Term und gelangen im Wege von Tastversuchen zu k_1 und weiterhin im Wege gewisser Korrekturen zu k_2 . Es dürfte diese merkwürdige Rechnungsart sein, die sie zu der Annahme verleitete, daß k_1 ($= \varphi$) überhaupt eine Konstante sei. In ihrer Differentialgleichung sehen die Verfasser den Bestand zweier Parallelwege, ohne daß hierfür eine Deutung gegeben wird.

¹⁶ Bezogen auf $t = 12$ Stdn.

¹⁷ Dimension: (Äquiv./pro Liter)^{1/2}; (Stunden)⁻¹.

Oxydationsmechanismus

eine Reaktionsfolge zu ermitteln, die zu einer Geschwindigkeitsgleichung der Form

$$-\frac{d(J^-)}{dt} = \frac{d(J_2)}{dt} = \varphi \{(O_2), (J^-), (H^+)\} + \psi \{(O_2), (J^-), (H^+)\} \sqrt{(J_2)}$$

führt, und die weiterhin mit den Ergebnissen, die *Chr. Winther* erhalten

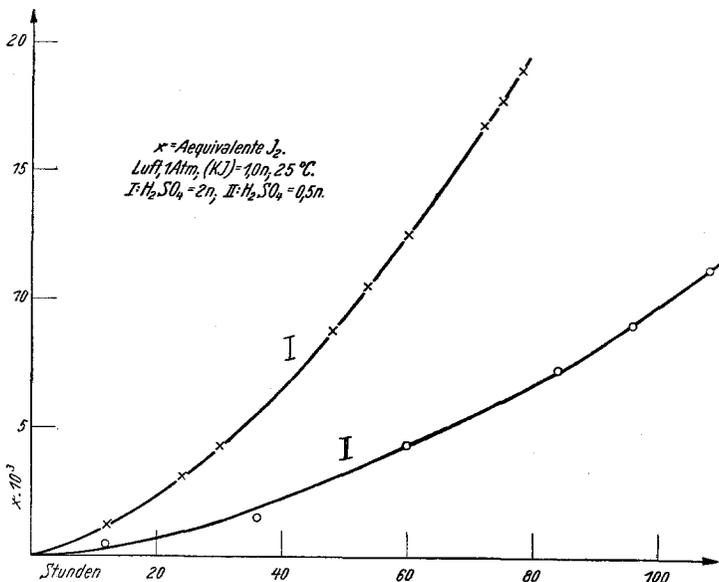


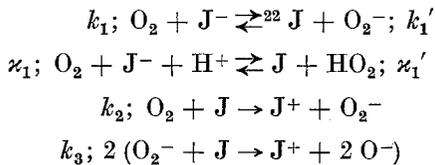
Abb. 1.

hat (Tabellen 1 bis 4, S. 821), verträglich ist. Auch muß natürlich dem speziellen Mechanismus, dem die Kinetik entstammt, von vorneherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit zukommen.

Die Tatsache der *Autokatalyse durch Jod* scheint zu bedingen, daß „Jod“ — in irgendeiner Form — *Linkskomponente* einer der Reaktionslinien ist; die Wurzelbeziehung führt wohl leichthin zu *Jodatom J* als solche Komponente; dies hinwiederum bedingt, daß in einem weiteren Schritte, offenbar dem primären, *Jodatom Rechtskomponente* ist, also unmittelbar der Oxydation von J^- entstammt. Weiterhin spricht mancherlei dafür, daß Oxydation $J^- \rightarrow J_2$ zu Zwischenbildung von Jodkation J^+ führt; es dürfte also auch J^+ Oxydationsprodukt sein, und da sich Oxydationen im Wege von electron transfer nur schrittweise vollziehen, kann es nur J-Atom sein, das zu diesem Kation aufgeladen wird.

Was den fördernden *Einfluß der Acidität* betrifft, so wird der in Rede stehende Mechanismus im allgemeinen zu *H⁺-Ionenkatalyse* führen, sofern geschwindigkeitbestimmende Parallellinien einerseits an die Radikale HO₂ und OH, andererseits an deren Dissoziationsprodukte O₂⁻ und O⁻ geknüpft sind. Im vorliegenden Falle scheint indessen insbesondere ein *spezifischer H⁺-Ioneneinfluß* wirksam zu sein, der, wenn auch vom theoretischen Standpunkt gewiß auffallend, vermerkt werden muß: dieselbe Rolle, die H⁺-Ion bei der viel untersuchten Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd und Jodion spielt, scheint auch bei der Reaktion zwischen Sauerstoff und Jodion angetroffen zu werden. Die genannte H₂O₂-Umsetzung wird, wie seit Dezennien bekannt¹⁸, durch H⁺-Ion katalysiert, und zwar zu außerordentlichem Betrage¹⁹, wobei dieser, wie *H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*²⁰ in einer sehr sorgfältigen Untersuchung festgestellt haben, überraschenderweise unabhängig ist von der Gegenwart von Salzen, der bezügliche Geschwindigkeitskoeffizient also keinen Salzeffekt aufweist. Die genannten Autoren sprechen von einer Reaktion 3. Grades (H₂O₂ + J⁻ + H⁺)²¹, nicht von einer solchen 2. Grades (H₂O₂ + HJ), und ich möchte mich im Falle analoger O₂-Reaktion, wie eine solche durch das experimentelle Material nahegelegt wird, deren Ansicht anschließen, zumal es sich um electron transfer, also *Ionreaktion* handelt, und eine Reaktion 3. Grades gewiß nicht unwahrscheinlicher ist als ein Umsatz mit undissoziiertem HJ. Die O₂ + J⁻ + H⁺-Reaktion sei mithin — wenn auch mit einem gewissen Vorbehalt — dem Mechanismus einverleibt.

Dieser nun ergibt sich in Verfolg der vorstehenden Ausführungen:

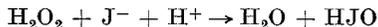


¹⁸ *J. Brode*, Z. physik. Chem. 49, 208 (1904).

¹⁹ Der Geschwindigkeitskoeffizient der unkatalysierten Reaktion ist 0,69 (25° C), der durch H⁺ katalysierten 10,5 [*H. A. Liebhafsky* und *A. Mohammad*, J. Amer. chem. Soc. 55, 3977 (1933)].

²⁰ *J. physic. Chem.* 38, 857 (1934).

²¹ Die von den Verfassern angenommene Formulierung

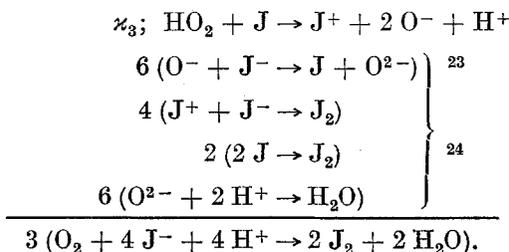


ist wohl nach neuerer Auffassung durch



zu ersetzen.

²² Die Pfeile bedeuten Reaktionsrichtung, ohne Berücksichtigung bestehender Gleichgewichtslagen. Die zugesetzten *k*'s und *κ*'s sind die Geschwindigkeitskoeffizienten, ausgedrückt in Zahl der angeschriebenen „Reaktionslinien“ pro Zeiteinheit.



Unter Einführung der Bezeichnungen²⁵

$$\frac{[\text{H}^+][\text{O}_2^-]}{[\text{HO}_2]} = K_1; \quad \frac{\kappa_3}{K_1} = \bar{\kappa}_3; \quad \frac{\kappa_1'}{K} = \bar{\kappa}_1'$$

$$k_1 + \kappa_1 [\text{H}^+] = \gamma_1; \quad 2 k_3 + \bar{\kappa}_3 [\text{H}^+] = \gamma_3; \quad k_1' + \bar{\kappa}_1' [\text{H}^+] = \gamma_1'$$

lautet, sofern p der Sauerstoffdruck ist, die Stationaritätsbedingung für O_2^- ($[\text{O}_2^-]_{\text{st}} = \eta$):

$$p \{ \gamma_1 [\text{J}^-] + k_2 [\text{J}] \} = (\gamma_1' + \gamma_3) [\text{J}] \eta,$$

so daß sich für die

Oxydationskinetik

die nachstehende Formulierung ergibt:

$$-\frac{d(\text{J}^-)}{dt} = \frac{d(\text{J}_2)}{dt} = p \{ \gamma_1 [\text{J}^-] + k_2 [\text{J}] \} + (3 \gamma_3 - \gamma_1') [\text{J}] \eta$$

und unter Substitution für η

$$\begin{aligned}
 & \frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \\
 & = \frac{p (\gamma_3 + \gamma_1') \{ \gamma_1 [\text{J}^-] + k_2 [\text{J}] \} [\text{J}] + p (3 \gamma_3 - \gamma_1') \{ \gamma_1 [\text{J}^-] + k_2 [\text{J}] \} [\text{J}]}{(\gamma_3 + \gamma_1') [\text{J}]} \\
 & = p \Gamma \{ \gamma_1 [\text{J}^-] + k_2 [\text{J}] \},
 \end{aligned}$$

wo

$$\Gamma = \frac{4 \gamma_3}{\gamma_3 + \gamma_1'}$$

Sind c und h die Anfangskonzentrationen an Jodion und Wasserstoffion und x ($= (\text{J}_2)$) die zum Zeitpunkte t ausgeschiedenen Äquivalente von Jod, so berechnet sich $[\text{J}^-]$ und $[\text{J}]$ aus den Gleichungen

²³ Die Einführung von O_2^- an Stelle von OH^- erfolgt lediglich im Hinblick auf die Vereinfachung der Darstellung.

²⁴ Die „unklammerten“ Reaktionen vollziehen sich im Tempo der O^- liefernden Umsetzungen.

²⁵ Eckige Klammerung bedeutet tatsächliche Konzentration (Mol/l).

²⁶ Siehe S. 824 und insbesondere Anm. 19.

$$\frac{[\text{J}_2][\text{J}^-]}{[\text{J}_3^-]} = K_2; [\text{J}^-] + [\text{J}_3^-] = c - x; [\text{J}_2] + [\text{J}_3^-] = \frac{x}{2}$$

$$[\text{J}] = \sqrt{K_3} \sqrt{[\text{J}_2]};$$

$$\Gamma = \frac{4 \{ 2 k_3 + \bar{\kappa}_3 (h - x) \}}{(2 k_3 + k_1') + (\bar{\kappa}_3 + \bar{\kappa}_1') (h - x)}.$$

Diese sehr komplizierten Verhältnisse vereinfachen sich außerordentlich, sofern die Jodionkonzentration (J^-) gegenüber dem Reaktionsausmaße (J_2) ($= x$) dauernd in hinreichendem Überschuß zugegen ist, so daß in Hinblick auf die Lage des Jod-Trijodion-Gleichgewichtes gesetzt werden kann:

$$[\text{J}_3^-] \doteq \frac{1}{2} (\text{J}_2); [\text{J}^-] \doteq (\text{J}^-); \frac{[\text{J}_2](\text{J}^-)}{(\text{J}_2)} \doteq \frac{1}{2} K_2,$$

also

$$[\text{J}] = \sqrt{\frac{1}{2} K_2 K_3} \sqrt{\frac{(\text{J}_2)}{(\text{J}^-)}};$$

dann ergibt sich für die *Geschwindigkeit der Jodidoxydation durch Sauerstoff* unter Zusammenziehung der Konstanten ($[\text{H}^+] = (\text{H}^+)$) die vereinfachte Beziehung:

$$\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = p \frac{g_1 + \bar{g}_1 (\text{H}^+)}{g_2 + \bar{g}_2 (\text{H}^+)} \left\{ (k_1 + \kappa_1 (\text{H}^+)) (\text{J}^-) + \frac{g_3}{\sqrt{(\text{J}^-)}} \sqrt{(\text{J}_2)} \right\},$$

mithin, in Übereinstimmung mit der Formulierung von *Berthoud* und *Nicolet* (S. 820),

$$\frac{dx}{dt} = \varphi + \psi \sqrt{x}.$$

Bei hinreichendem Überschuß an Säure und soweit die obigen Voraussetzungen zu Recht bestehen, folgt somit bei gegebenem Sauerstoffdruck die Kinetik der Oxydation der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = \varrho_1 (c - x) + \varrho_2 \sqrt{\frac{x}{c - x}},$$

wo ϱ_1 und ϱ_2 , abgesehen von ihrer Proportionalität zu p , (H^+)-abhängig sind.

Diese H^+ -Abhängigkeit wird in obigem multiplikativem Faktor in Hinblick auf dessen Gestaltung kaum wesentlich zum Ausdruck kommen, so daß sie sich weit mehr in ϱ_1 als in ϱ_2 äußern wird. Sie wird am sichersten aus den *Anfangsgeschwindigkeiten*, wie sie von *Chr. Winther* (Tabellen 1 bis 4) gemessen worden sind,

$$\left(\frac{d(\text{J}_2)}{dt} \right)_{t=0} = v_0 = p \frac{g_1 + \bar{g}_1 (\text{H}^+)}{g_2 + \bar{g}_2 (\text{H}^+)} (k_1 + \kappa_1 (\text{H}^+)) (\text{J}^-)$$

ermittelt werden können; wie Tabelle 2 und besonders anschaulich Abb. 2 zeigen, sind diese Anfangsgeschwindigkeiten bei einer Variation der H^+ -Ionkonzentration im Verhältnis 1:24 so nahe proportional der

letzteren, daß in der Tat der multiplikative Faktor diesbezüglich praktisch ausschaltet, daß aber auch offenbar in dem Ausdrucke $k_1 + \kappa_1(\text{H}^+)$ der Koeffizient k_1 gegenüber $\kappa_1(\text{H}^+)$ bei irgendwie größeren H^+ -Konzentrationen weitgehend zurücktritt, also der Zahlenwert von k_1 jedenfalls sehr klein ist. Dies bedeutet, daß in bezug auf die Katalyse durch Wasserstoffionen sich die $\text{O}_2 + \text{J}^-$ -Reaktion ähnlich verhält wie die $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{J}^-$ -

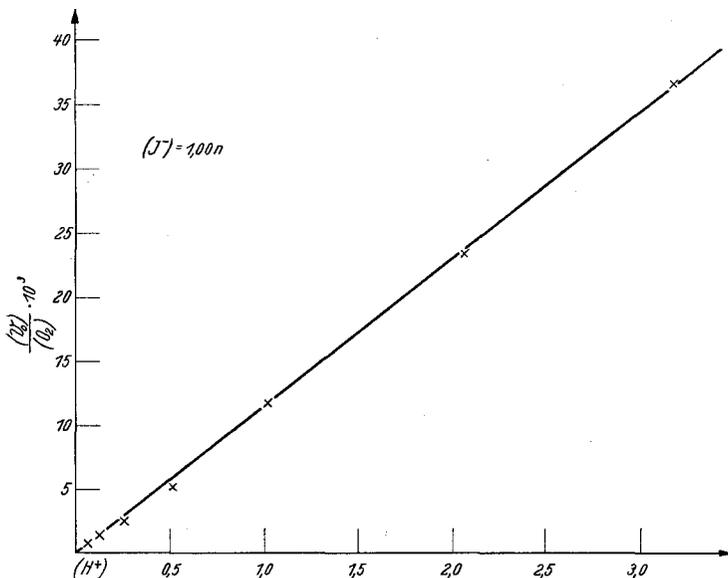


Abb. 2.

Reaktion: in stärker saueren Lösungen ist die unkatalysierte Reaktion gegenüber der katalysierten kaum von Belang. Da während der Reaktion Säure verbraucht wird, nimmt die katalytische Wirkung nach Maßgabe dieses Verbrauches ab.

Den *Einfluß der Jodionkonzentration* zeigen die Tabellen I und 3. In Einklang mit obiger Geschwindigkeitsgleichung liegt Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit (J^-) nur solange vor, als der zweite Term gegenüber dem ersten infolge Geringfügigkeit von (J_2) praktisch verschwindet, das ist nachbarlich der Anfangsgeschwindigkeit. Bei Reaktionsfortschritt tritt dieser zweite Term steigend in Erscheinung, und Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Jodidkonzentration hört auf. Das Absinken des Verhältnisses zwischen diesen beiden Größen in den Tabellen I und 3 zeigt, daß in den betreffenden Konzentrationsgebieten die Steigerung von (J^-) — in der Form $(\text{J}^-) \sqrt{(\text{J}^-)}$ — gegenüber der Steigerung von $\sqrt{(\text{J}_2)}$ den Ausschlag gibt.

Tabelle 4 illustriert die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und der Sauerstoffkonzentration, die, wie bereits bemerkt, auch durch die Versuche *Plotnikows* erwiesen ist.

Man erkennt, daß sich aus dem entwickelten Mechanismus eine Kinetik ableitet, die sich den experimentellen Befunden sehr befriedigend anschließt: Autokatalyse durch das Oxydationsprodukt, ihre Form, die Art der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den reagierenden Komponenten Sauerstoff, Jodion, Wasserstoffion, mithin das Gesamtbild des Reaktionsablaufes in seiner immerhin eigenartigen Gestaltung, wird durch den aufgestellten Mechanismus geklärt.

Zusammenfassung.

Oxydation von Jodwasserstoffsäure durch Sauerstoff zeigt nach doppelter Richtung Besonderheiten: die Oxydationsgeschwindigkeit wächst, entgegen den meisten Oxydationen mittels Sauerstoffs, mit steigender Acidität, und sie wird durch das Oxydationsprodukt Jod, also autokatalytisch beschleunigt. Es wird ein Mechanismus entworfen, der in der ihm entstammenden Kinetik beiden Eigentümlichkeiten gerecht wird. Der Mechanismus führt über Parallelwege, auf denen einerseits Jodion zu Jodat, andererseits Jodat zu Jodkation oxydiert wird. Vorliegende experimentelle Ergebnisse fügen sich der gewonnenen Kinetik befriedigend ein.

Über die Kondensation von Mesitylen und Chloral¹.

(Kurze Mitteilung.)

Von

R. Riemschneider².

Aus dem Chemischen Institut der Freien Universität Berlin-Dahlem.

(Eingelangt am 18. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

Aus den bei der Umsetzung von Mesitylen (I) und Chloral (II) unter den Bedingungen der *Baeyer*-Kondensation erhaltenen Reaktionsprodukten läßt sich leicht eine Verbindung der Summenformel $C_{20}H_{23}O_3Cl_3S$ vom Schmp. 140° (III) abtrennen³. In keinem Falle führte die Kondensation⁴ von I und II zum β,β,β -Trichlor- α,α -bis-[2,4,6-

¹ VI. Mitt. der Reihe „Kondensationen mit halogenierten Aldehyden“. — V. Mitt.: Z. Naturforschg. 7 b, 277 (1952).

² *Anschrift des Verfassers*: Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ R. Riemschneider, Mh. Chem. 82, 1008 (1951). Die Vorschrift zur Herstellung von III ist bereits in jener Arbeit gegeben worden (Vers. 2).

⁴ Mittels $H_2SO_4 + CH_3COOH$, H_2SO_4 , $H_2SO_4 + SO_3$, $AlCl_3$, BF_3 u. a.