

Dieses Geschwindigkeitsverhältnis würde quantitativ, unter sonst gleichen Bedingungen, durch eine um 10 kcal höhere Bindungsenergie der S—S-Bindung gegen die O—O-Bindung erklärt werden.

Notiz über Erdalkali-Ion-,Katalyse“.

(Kurze Mitteilung.)

Von

E. Abel.*

(Eingelangt am 2. Juli 1953. Vorzulegen in der Sitzung am 8. Okt. 1953.)

Ich setze „Katalyse“ zwischen Anführungszeichen, weil die seinerzeit vielgebrauchte Bezeichnung Kation-,Katalyse“ für durch Kationen bewirkte Beschleunigungen in Hinblick vor allem auf die wohlbekannten Überlegungen von *J. N. Brønsted*¹ den Sachverhalt nicht angemessen wiedergibt. Immerhin mag diese Bezeichnung ausnahmsweise dort Platz finden, wo es sich um Beschleunigungen durch Kationen handelt, die den theoretisch vorauszusehenden, das ist insbesondere den durch die ionale Konzentration bedingten Betrag *erheblich* überschreiten.

Eine solche Überschreitung ist mehrfach an Bariumionen, Kalziumionen, gelegentlich auch an Strontiumionen² beobachtet worden, so daß ich glaube — vielleicht in allzu verallgemeinernder Weise — von einem fallweise durch Erdalkaliion bewirkten Effekt sprechen zu können.

Die vorliegende Notiz bezweckt lediglich, die Aufmerksamkeit auf solche zur Zeit, soweit mir bekannt, nicht aufgeklärte Erscheinungen zu lenken. Mir selbst hat die Durchsicht der Literatur über *Cannizzaro*-Reaktionen, woselbst wohl der bemerkenswerteste Fall eines solchen Effektes, bewirkt durch Ba^{2+} -Ionen, vorliegt³, eine frühzeitige eigene Arbeit in Erinnerung gebracht, „Bariumionenkatalyse“⁴ der Wasserstoff-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8.

¹ Z. physik. Chem. **102**, 169 (1922).

² *J. J. Blanksma* und *W. H. Zaaijev*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **57**, 727 (1938).

³ *K. H. Geib*, Z. physik. Chem., Abt. A **169**, 41 (1934); siehe auch die in der vorausgehenden Anmerkung zitierte Arbeit. — In diesem Zusammenhange seien ferner genannt: *O. Loew*, Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 270 (1888). — *H. v. Euler*, ebenda **38**, 2551 (1905); **39**, 36 (1906). — *E. A. Shilov* und *G. I. Kudryavtsev*, Doklady Akad. Nauk, U. S. R. **63**, 681 (1948); Chem. Abstr. **43**, 4651 (1949). — *E. Pfeil*, Chem. Ber. **84**, 229 (1951); **85**, 293 (1952); in den letztgenannten Arbeiten findet sich allerdings der in Rede stehende Effekt nicht durchwegs hinreichend isoliert. Siehe etwa auch *R. Cornubert* und *J. Peyrade*, C. r. acad. sci. Paris **230**, 600 (1950); *R. Cornubert* und *Cl. Renaud*, ebenda **230**, 897 (1950).

⁴ Mh. Chem. **34**, 171 (1913).

superoxyd-Thiosulfat-Reaktion, bei deren Diskussion ich mich vergeblich bemüht hatte, die beobachteten erheblichen Beschleunigungen auf Zwischenreaktionskatalyse, etwa mit Ba^{4+} -Ion als Katalysator, zurückzuführen; auch jüngst erneute Versuche in dieser Richtung blieben erfolglos. Andererseits kann auch nicht schlechthin ein von erhöhter ionaler Konzentration herrührender Einfluß vorliegen, da weder Alkalisalz, noch MgCl_2 , noch selbst⁵ ZnSO_4 — gleicher molarer Konzentration wie BaCl_2 — eine irgendwie vergleichbare bzw. überhaupt merkliche Beschleunigung auslöst. Ganz Analoges fand auch *K. H. Geib*³ bei der *Cannizzaro*-Reaktion von Furfurol, woselbst Ba^{2+} -Ion eine vergleichsweise dreifache Beschleunigung herbeiführt, während MgSO_4 , FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ wirkungslos sind. Bei solcher Sachlage kann wohl auch nicht der seitens des Autors übrigens mit aller Vorsicht geäußerte Erklärungsversuch zu Recht bestehen, wonach die Zweiwertigkeit des Ba^{2+} -Ions etwa eine „Anziehungssphäre“ für Anionen schaffe.

Die wohl bekannteste Reaktionsgruppe, woselbst Erdalkaliumionen (Ca^{2+} - und Ba^{2+} -Ionen) eine besondere Geschwindigkeitsvergrößerung hervorrufen, ist jene, die seinerzeit von *Holmberg*⁶ und seinen Mitarbeitern ausführlichst untersucht wurde, insbesondere das Gebiet halogensubstituierter organischer Säuren. Diese Publikationsreihe war es vornehmlich, an der *J. N. Brønsted*¹ seine klassischen Überlegungen zur Theorie der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit geprüft und bestätigt gefunden hat, nicht jedoch ohne klar auszusprechen, daß „die gefundenen Beschleunigungen durch Barium- und besonders durch Kalziumionen den theoretischen, dem Reaktionstypus entsprechenden Wert bedeutend übersteigen“, so daß spezifische Einflüsse vorliegen müssen.

Welcher Art diese spezifischen Einflüsse sind, ist zur Zeit nicht bekannt; bemerkt sei, daß an den genannten Reaktionen Elektronübertragungen beteiligt sind.

⁵ Man beachte die SO_4^{2-} -Komponente.

⁶ *Z. physik. Chem.* **79**, 147, 621 (1912); **80**, 573 (1912); **81**, 339, 573 (1912); **84**, 451 (1913); **88**, 385 (1914); **97**, 134 (1921); *Ber., dtsh. chem. Ges.* **45**, 2997 (1912).