

## Zur Chemie des $\text{NH}_2$ -Radikals. II.

Von  
E. Abel\*.

(Eingelangt am 15. Januar 1954.)

Die im Gebiete der Hydrazin- und Hydroxylaminreaktionen vom  $\text{NH}_2$ -Radikal in seiner reduktiven und oxydativen Betätigung zu Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffwasserstoffsäure, Ammoniak sowie zu Katalyse führenden Reaktionslinien werden im Detail zu entwickeln versucht. Das Reaktionsbild in Umsetzung mit Salpetrigsäure wird umrissen. An Hand der Literatur werden die Geschwindigkeitsbeziehungen der Reaktion von Jod mit Hydrazin und von Jod mit Hydroxylamin formuliert; aus den Ergebnissen wird auf die bezüglichen Mechanismen geschlossen.

In einer vorausgehenden Arbeit<sup>1</sup> gleichen Titels habe ich darauf hingewiesen, daß die Mannigfaltigkeit der Reaktionen mit Hydrazin und Hydroxylamin als Partner sowie auch ihre gelegentliche mangelnde Reproduzierbarkeit darauf zurückzuführen sei, daß das  $\text{NH}_2$ -Radikal sich nicht nur als Elektron-Donor, sondern auch als Elektron-Akzeptor, mithin sowohl reduktiv als oxydativ betätigen könne.

Es mag angezeigt sein, die solcherart ermöglichten Reaktionsweisen des  $\text{NH}_2$ -Radikals im Sinne der angeführten Darlegungen in ihren Hauptzügen zusammenzufassen (Tabelle A). Daß hierbei angesichts der außerordentlichen Verzweigung des Mechanismus ein gewisses Maß an Willkür statthat, ist wohl unvermeidlich; immerhin dürfte die Annahme, daß die einzelnen Wegverzweigungen weitgehend über electron transfers

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

<sup>1</sup> Mh. Chem. 84, 527 (1953); diese Publikation sei gegenüber der vorliegenden mit I bezeichnet.

<sup>3</sup> Über weitere Reaktionsprodukte (etwa  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) siehe z. B. A. Kurtenacker und R. Neusser, Z. anorg. Chem. 131, 27 (1923). — F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, S. 163 (1924). — E. Rupp und H. Maeder, Arch. Pharmaz. 251, 198 (1913). — W. C. Bray, M. E. Simpson und A. A. MacKenzie, J. Amer. Chem. Soc. 41, 1363 (1919).

führen, gerechtfertigt sein. Was die vier wesentlichen Reaktionsprodukte, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffwasserstoffsäure (Azimid) und Ammoniak<sup>3</sup>, betrifft, so sind die Molgattungen, denen die beiden erstgenannten Reaktionsprodukte [Reaktionslinien (I  $\alpha$ ), (I  $\beta$ )] entstammen, ziemlich allgemein als deren Quelle angenommen und diskutiert worden; die Herkunft von Ammoniak [Reaktionslinien (II)] wurde in Publikation I auf Zusammenschluß von  $H^+$ -Ion mit  $NH_2^-$ -Anion zurückgeführt; die in den Reaktionslinien (III) ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) zum Ausdruck kommende „ $NH_2$ -Katalyse“, die neben  $NH_3$  Stickstoff und/oder Stickstoffoxydul und/oder Stickstoffwasserstoffsäure zu liefern vermag, beruht auf der Doppelnatur von  $NH_2$ <sup>4</sup>. Weniger durchsichtig ist immerhin die Reaktionsfolge, die bei Oxydation mittels N-freier Oxydationsmittel zu  $NH_3$  führt; über die Zwischenstoffe bei solcher Oxydation haben *A. W. Browne* und Mitarbeiter<sup>5</sup> sowie *A. Angeli*<sup>6</sup> ausführliche Studien veröffentlicht, in denen intermediäre Bildung von „imidhaltigen“ Verbindungen der Bruttozusammensetzung  $N_4H_4$ <sup>7</sup> angenommen wurden, die sich in  $NH_3$  und  $HN_3$  aufspalten sollten; diese Annahme würde an der, wie ich glaube, naheliegenden Voraussetzung scheitern, daß  $NH_3$  ausschließlich über  $NH_2$  entsteht; der in Tabelle A [Reaktionslinien (I  $\gamma$ )] verzeichnete Weg führt wohl auch über Imid (NH), aber in (verdoppeltem) Anschluß an NOH; als erledigt kann diese Frage jedenfalls nicht gelten.

Gesondert seien in Tabelle B die Reaktionslinien gekennzeichnet, die in Reaktion zwischen  $NH_2$  und *Salpetrigsäure* auftreten mögen; ich glaubte die Darstellung eng an den von mir entwickelten Mechanismus der Diazotierungsreaktion<sup>8</sup> anschließen zu sollen, ungeachtet der Vielfalt der Einzelschritte, die solcherart erwartet werden muß; diese spiegelt sich denn auch in den ungemein schwankenden Ausbeuteverhältnissen wider, die sich bei Umsetzung zwischen  $HNO_2$  und Hydrazin bzw. Hydroxylamin experimentell ergeben<sup>9</sup>.

<sup>4</sup> *E. Abel*, Mh. Chem. **84**, 754, 762 (1953).

<sup>5</sup> *A. W. Browne*, J. Amer. Chem. Soc. **27**, 551 (1905). — *A. W. Browne* und *F. F. Shetterley*, ebenda **29**, 1305 (1907); Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 3953 (1907); J. Amer. Chem. Soc. **30**, 53 (1908); **31**, 221, 783 (1909). — *A. W. Browne* und *O. R. Overman*, ebenda **38**, 285 (1916). — Siehe auch *F. Sommer*, Z. anorg. Chem. **86**, 71 (1914).

<sup>6</sup> *Atti accad. Lincei* (Roma) [5] **19** II, 94 (1910); Gazz. chim. ital. **23**, 292 (1910).

<sup>7</sup> „Benzylene“, „Aminotriimid“ (*Browne*); „Diimid“, „Tetrazone“ (*Angeli*).

<sup>8</sup> Mh. Chem. **83**, 1103 (1952).

<sup>9</sup> *Th. Curtius*, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3023 (1890); **26**, 1263 (1893). — *A. Angeli*, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 885 (1893); *Atti accad. Lincei* (Roma) [5] **2** I, 569 (1893) (siehe Anm. 6). — *J. de Girard* und *A. de Saporta*, Bull. soc. chim. France [3] **31**, 905 (1904). — *Dennstedt* und *Göhlich*, Chem.-Ztg. **21**,

In Publikation I bemerkte ich, daß es trotz eingehender Bearbeitung der Chemie von Hydrazin und Hydroxylamin an durchsichtigen kinetischen Untersuchungen auf diesem Gebiete mangle. Diese Bemerkung ist dahin richtigzustellen<sup>10</sup>, daß eine Arbeit von *A. Berthoud* und *D. Porret*<sup>11</sup> vorliegt, in der die Umsetzung von Jod mit den beiden genannten „ $\text{NH}_2$ -Verbindungen“ zeitlich verfolgt wurde. Die experimentellen Daten werden von den genannten Autoren zur Berechnung der bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten nicht herangezogen, und da auch die von ihnen entwickelten Reaktionsmechanismen<sup>12</sup> den heutigen Anschauungen wohl kaum entsprechen, so seien die aus dem Zahlenmaterial sich ergebenden Geschwindigkeitsbeziehungen in den nachfolgenden Tabellen C (ad  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) und D (ad  $\text{NH}_2\text{OH}$ ) zusammengefaßt und die Mechanismen abgeleitet, zu denen die experimentellen Ergebnisse führen.

Kinetik der Reaktion zwischen Hydrazin und Jod<sup>13</sup>.



$$a - \frac{x}{2} \quad b - x \quad \frac{x}{2} c + 4 x h + \frac{5}{2} x$$

876 (1897). — *E. Francke*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 4102 (1905). — *E. Rimini*, Atti accad. Lincei (Roma) [5] **14 I**, 386 (1905). — *A. W. Browne*, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1825 (1905). — *A. W. Browne* und *F. F. Shetterley*, l. c. — *J. Thiele*, Ber. dtsh. chem. Ges. **41**, 2681 (1908). — *B. B. Dey* und *H. K. Sen*, Z. anorg. Chem. **71**, 236 (1911); **74**, 52 (1912). — *F. Sommer*, Z. anorg. Chem. **83**, 119 (1913); **86**, 71 (1914) (siehe Anm. 5). — *F. Sommer* und *H. Pincus*, Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 259 (1916). — *A. W. Browne* und *O. R. Overman*, l. c. — *E. Oliveri-Mandala*, Gazz. chim. ital. **50 II**, 81 (1920); **51 II**, 201 (1921). — *R. E. Kirk* und *A. W. Browne*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 337 (1928). — *L. F. Audrieth*, J. Physic. Chem. **34**, 538 (1930). — *S. Tribalat*, Bull. soc. chim. France **1951**, 131. — *H. Holzapfel*, Wiss. Z. d. Univ. Leipzig **1951/52**, 30. — *L. Wolf* und *H. Holzapfel*, Angew. Chem. **62**, 88 (1950). — *A. A. Bothmer-By* und *L. Friedman*, J. Chem. Physics **20**, 459 (1952).

<sup>10</sup> Oxydation von Hydrazin durch Wasserstoffsperoxyd, auf dessen Mechanismus ich in I hinwies, wird gemäß einer jüngst erschienenen Mitteilung (*P. Davies* und *W. C. E. Higginson*, siehe Anm. 20) auf Katalyse durch unvermeidlich spurenweise anwesende Metallionen zurückgeführt; diesfalls wäre der Mechanismus solcher Katalyse derselbe wie der bei Oxydation durch Sauerstoff; siehe I, S. 532.

<sup>11</sup> Helv. Chim. Acta **17**, 32 (1934).

<sup>12</sup> Gemäß der damals geläufigen Anschauungen führend über unterjodige Säure.

<sup>13</sup> Die Reaktion zwischen Hydrazin und Jod (in saurer und alkalischer Lösung) ist eine der wenigen Umsetzungen auf diesem Gebiete, die innerhalb des bisher untersuchten — weiten — Bereiches glatt und ausschließlich zu Stickstoff führen, so daß sich im Jodverbrauch eine quantitative Bestimmungsmethode für Hydrazin ergibt. *Th. Curtius* und *H. Schulz*, J.

Tabelle A<sup>2</sup>.

| NH <sub>3</sub> als Reduktans  |   |
|--|---|
| <p>(a) NH<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + e</p> <p>(b) NH<sub>2</sub><sup>+</sup> → NH + H<sup>+</sup></p> <p>(c) NH → NH<sup>+</sup> + e</p>   | <p>(d) NH<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O → NHOH + H<sup>+</sup></p> <p>(e) NHOH → NOH + H<sup>+</sup> + e</p>   |
| <p>2 ((a) + (b) + (c) + (d))</p> <p>2 NHOH → <math>\begin{array}{c} \text{H} &amp; &amp; \text{H} \\ &amp; \diagdown &amp; / \\ &amp; \text{N} : \text{N} &amp; \\ &amp; / &amp; \diagdown \\ \text{OH} &amp; &amp; \text{OH} \end{array}</math> + 2 H<sub>2</sub>O<br/>→ N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O</p> | <p>2 ((a) + (b) + (c) + (d) + (e))</p> <p>2 NOH → OH · N : N · OH<br/>→ (H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<br/>→ N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</p>   |
| <p>2 NH<sub>2</sub> → N<sub>2</sub> + 4 H<sup>+</sup> + 4 e; (I α)</p>   | <p>2 NH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O →<br/>→ N<sub>2</sub>O + 6 H<sup>+</sup> + 6 e; (I β)</p>  |
| <p>3 ((a) + (b)) + (c) + (d) + (e)</p> <p>(f) NOH + NH → H · N : N · OH</p> <p>H · N : N · OH → N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O</p> <p>3 ((a) + (b)) + (c) + (d) + (e) + (f)<br/>H · N : N · OH + NH →<br/>→ H · N : N : N + H<sub>2</sub>O</p>   | <p>3 NH<sub>2</sub> → HN<sub>3</sub> + 5 H<sup>+</sup> + 5 e; (I γ)</p> <p>(I α)</p>  |
| NH <sub>3</sub> als Oxydans  |   |
| <p>NH<sub>2</sub> + e → NH<sub>2</sub><sup>-</sup></p> <p>NH<sub>2</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> → NH<sub>3</sub></p>  | <p>NH<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + e</p> <p>NH<sub>2</sub> + e → NH<sub>2</sub><sup>-</sup></p>   |
| <p>NH<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> + e → NH<sub>3</sub>; (II)</p>   | <p>2 NH<sub>2</sub> → NH<sub>2</sub><sup>+</sup> + NH<sub>2</sub><sup>-</sup>; (III)</p> <p>6 (II) + (I α); (III β)</p> <p>8 NH<sub>2</sub> → N<sub>2</sub> + 4 NH<sub>3</sub>; (III α)</p> <p>5 (II) + (I γ); (III γ)</p> <p>8 NH<sub>2</sub> → HN<sub>3</sub> + 5 NH<sub>3</sub>; (III γ)</p> |

<sup>2</sup> Die Pfeile bedeuten hier wie im folgenden Reaktionsrichtung, ohne Rücksichtnahme auf etwaige Gleichgewichte.

Sind *a*, *b*, *c*, *h* die Anfangskonzentrationen (Mol/l) von Hydraziniumchlorid (Hydrazin-Chlorhydrat), Jod, Kaliumjodid und Salzsäure, und ist *x* die dem Zeitpunkt *t* (Minuten) zugeordnete Menge (Mol/l) verbrauchten Jods, so vereinigt nachstehende Tabelle C die bezüglichen Daten<sup>14</sup>. Die Versuchstemperatur war 20° C.

Durchrechnung der *Berthoudschen* Daten gibt, wie Tabelle C erkennen läßt, bei Variation jeder der vier Reaktionskomponenten im Verhältnisse 1:4 durchaus befriedigende Konstanz von  $\bar{k}$ :

prakt. Chem. [2] **42**, 539 (1890). — *R. Stollé*, ebenda [2] **66**, 332 (1902). — *E. Rupp*, ebenda [2] **67**, 140 (1903). — *E. Oliveri-Mandala*, Gazz. chim. ital. **51** II, 201 (1921). — *F. Sommer* und *H. Pincas*, l. c. — *W. C. Bray* und *E. J. Cuy*, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 858 (1924). — *E. C. Gilbert*, ebenda **46**, 2648 (1924). — *I. M. Kolthoff*, ebenda **46**, 2009 (1924). — *E. Catalain*, Bull. soc. chim. France **39**, 1279 (1926). — Die gleiche Reaktion kann auch zur alkalimetrischen Bestimmung von Jod dienen (*B. Stempel*, Z. anal. Chem. **141**, 100 (1954).

Tabelle B.

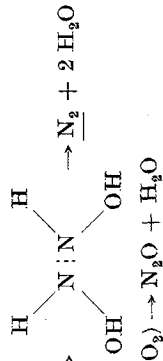
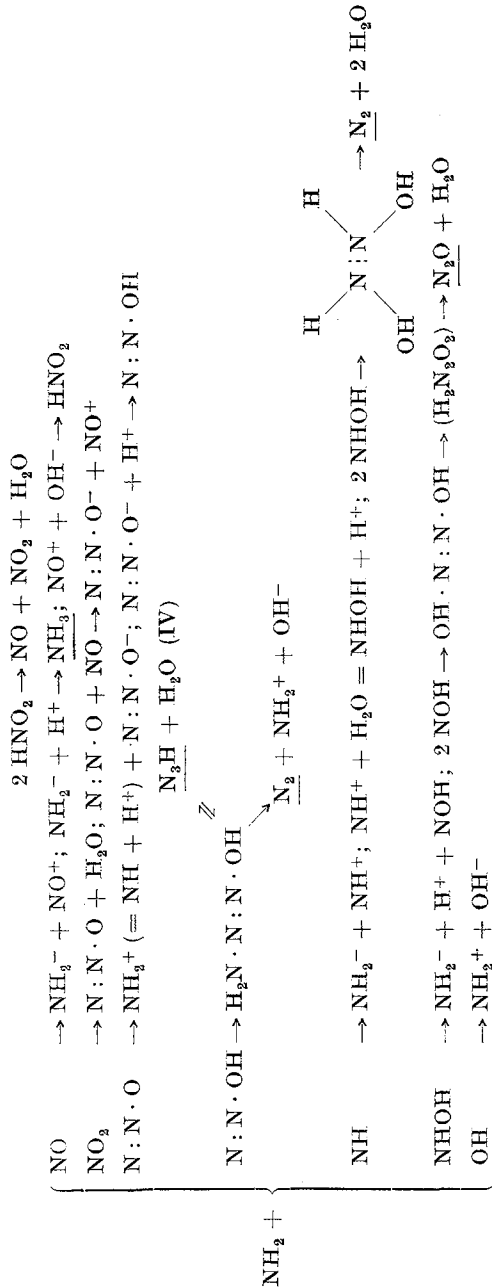


Tabelle C.

| 10 <sup>3</sup>    |      |      |                  | t'     | 10 <sup>2</sup> | 10 <sup>5</sup>                    | 10 <sup>2</sup>   | 10 <sup>3</sup> |
|--------------------|------|------|------------------|--------|-----------------|------------------------------------|---|-----------------|
| a                  | b    | c    | h                |        | x               | $\frac{x}{t}$ bzw. $\frac{dx}{dt}$ | $\frac{(\text{N}_2\text{H}_5^+)[\text{J}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]^2}$ | $\bar{k}$       |
| 3,30               | 0,5  | 10,0 | 25               | 10     | 0,082           | 8,20                               | 5,7   | 1,43            |
| 1,65               |      |      |                  | 20     | 0,090           | 4,50                               | 3,15  | 1,43            |
| 0,82               |      |      |                  | 42     | 0,090           | 2,15                               | 1,55  | 1,40            |
| 1,65               | 1,00 | 10,0 | 25               | 19     | 0,15            | 7,87                               | 6,90  | 1,14            |
|                    |      |      |                  | 49     | 0,35            | 6,67                               | 4,75  | 1,40            |
|                    | 0,50 | 25   | 20               | 0,090  | 4,50            | 3,26                               | 1,38  |                 |
|                    |      |      | 45               | 0,175  | 3,40            | 2,51                               | 1,36  |                 |
|                    |      |      | 75               | 0,250  | 2,50            | 1,81                               | 1,38  |                 |
|                    | 0,25 | 25   | 20               | 0,042  | 2,10            | 1,65                               | 1,28  |                 |
|                    |      |      | 55               | 0,100  | 1,66            | 1,24                               | 1,34  |                 |
|                    | 0,5  | 20,0 | 72               | 0,086  | 1,20            | 0,76                               | 1,58  |                 |
|                    |      | 10,0 | 20               | 0,090  | 4,50            | 3,14                               | 1,43  |                 |
|                    |      | 5,0  | 7                | 0,106  | 15,0            | 12,1                               | 1,24  |                 |
|                    |      | 10,0 | 50 <sup>16</sup> | 40     | 0,089           | 2,20                               | 1,61  | 1,37            |
|                    |      |      | 25 <sup>16</sup> | 20     | 0,082           | 4,10                               | 3,12  | 1,31            |
| 12,5 <sup>16</sup> |      |      | 10               | 0,0705 | 7,05            | 5,65                               | 1,26  |                 |

Mittel 1,36

$$\bar{k} = 1,36 \cdot 10^{-3} [(\text{Mol/l})^2; \text{Min.}^{-1}; 20^\circ \text{C}],$$

definiert durch

$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = 2 \left( -\frac{d(\text{N}_2\text{H}_4)}{dt} \right) = \bar{k} \frac{(\text{N}_2\text{H}_5^+)[\text{J}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]^2},^{17, 18}$$

<sup>14</sup> A. Berthoud und D. Porret, l. c. Tabellen 1 bis 6.<sup>15</sup> Die Konzentrationen sind jeweils über das bezügliche Zeitintervall  $\Delta t$  bzw.  $t$  gemittelt.<sup>16</sup> Zur Erzielung gleicher ionaler Konzentration durch NaCl-Zusatz auf Normalität 1,0 ergänzt.<sup>17</sup> Die Differentialgleichung lautet demnach:

$$\frac{dx}{dt} = \bar{k} \frac{\left(a - \frac{x}{2}\right)(b - x) \varrho}{\left(h + \frac{5}{2}x\right)(c + 2x)^2 \sigma^2},$$

wo

$$\varrho = \frac{[\text{J}_3^-]}{(\text{J}_2)} = \frac{[\text{J}_3^-]}{b - x}, \quad \sigma = \frac{[\text{J}^-]}{(\text{J}^-)} = \frac{[\text{J}^-]}{c + 2x},$$

in Zusammenhalt mit

$$K_J = \frac{[\text{J}_2][\text{J}^-]}{[\text{J}_3^-]} = 1,19 \cdot 10^{-3} 19$$

und unter Gleichsetzung

$$(\text{N}_2\text{H}_5^+) \doteq [\text{N}_2\text{H}_5^+]$$

wird

$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = k \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{J}_2]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]} 20$$

mit

$$k = \frac{\bar{k}}{K_J} = \frac{1,36 \cdot 10^{-3}}{1,19 \cdot 10^{-3}} = 1,14 \text{ [(Mol/l); Min.}^{-1}; 20^\circ \text{ C].}$$

gemittelt über den gesamten Reaktionsbereich;

integriert:

$$\begin{aligned} & \frac{x(x+2p)}{2} + \frac{1}{a-b} \left\{ (b^3 + b^2p + bq + r) \ln \frac{b}{b-x} - \right. \\ & \left. - (a^3 + a^2p + aq + r) \ln \frac{a}{a-x} \right\} = k^* t; \quad p = \frac{2}{5}h + c; \\ q &= \frac{c}{2} \left( \frac{4h}{5} + \frac{c}{2} \right); \quad r = \frac{hc^2}{10}; \quad k^* = \bar{k} \frac{1}{20} \frac{\rho}{\sigma^2}. \end{aligned}$$

<sup>18</sup> Runde Klammerung bedeutet analytische, eckige Klammerung tatsächliche Konzentration.

<sup>19</sup> 20° C; siehe z. B. *R. Abegg*, Handbuch der anorganischen Chemie, „Jod“, S. 440.

<sup>20</sup> Nach Absendung meines Manuskriptes ad Publikation I erschien eine Arbeit von *P. Davis* und *W. C. E. Higginson*, *J. Chem. Soc. London* 1953 (Juni), 1902, in der berichtet wird, daß in Hinblick darauf, daß „the results of *Berthoud* and *Porret* are not applicable under the conditions“ der Arbeitsweise der genannten Autoren, die Kinetik der  $\text{N}_2\text{H}_4$ - $\text{J}_2$ -Reaktion von *Mr. Marshall* in ihrem Laboratorium ermittelt worden ist. Ohne Veröffentlichung irgend welcher Versuchsdaten wird für vorgegebene  $\text{H}^+$ -Konzentration die Geschwindigkeitsformel

$$-2 \frac{d[\text{N}_2\text{H}_5^+]^{**}}{dt} = -\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \frac{k_3[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{J}_2]}{[\text{J}^-] + k_4^*}$$

angegeben, die bis auf die Konstante  $k_4$ , über deren Herkunft und Bedeutung nichts gesagt wird, mit der Beziehung übereinstimmt, die oben aus den *Berthoud-Porret*schen Befunden abgeleitet ist, und zwar nicht nur formal, sondern praktisch auch numerisch; denn da  $k_4 = 7,1 \cdot 10^{-4}$  (Mol/l; 25° C), so verschwindet diese Konstante (falls sie zu Recht bestehen sollte\*) neben den in Tabelle C (S. 446) verzeichneten Jodidkonzentrationen (Größenordnung  $10^{-1}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-2}$ ), und da bei  $[\text{H}^+] = 0,470$  für  $k_3$  ( $= \frac{\bar{k}}{[\text{H}^+]}$ ) 2,33 (Min.<sup>-1</sup>; 25° C) gefunden wurde, so ergibt sich  $k = 2,33 \cdot 0,470 = 1,10$  (Mol/l; Min.<sup>-1</sup>; 25° C), also völlig identisch mit obigem Zahlenwerte (1,14; siehe Tabelle C); immerhin darf die vorliegende Temperaturdifferenz von 5° nicht übersehen werden; diesbezüglich wird wohl die Verschiedenheit in der ionalen Konzentration in Berücksichtigung zu ziehen sein. In Anbetracht der bestehenden Übereinstimmung ist die Ablehnung

Da

$$\frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{H}^+]} = K_1 [\text{N}_2\text{H}_4]^{21} \text{ und } \frac{[\text{J}_2]}{[\text{J}^-]} = K_2 [\text{J}^+],$$

wird

$$-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \kappa^* [\text{N}_2\text{H}_4] [\text{J}^+]$$

$$\kappa^* \doteq k K_1 K_2 = 1,14 \cdot 1,25 \cdot 10^8 \cdot K_2 = 1,43 \cdot 10^8 K_2 [(\text{Mol/l})^{-1}; \text{Min.}^{-1}; 20^\circ \text{C}].$$

Mithin ist innerhalb des

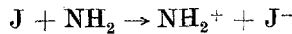
Mechanismus der Reaktion zwischen Hydrazin und  $\text{Jod}^{22}$  unter Vorschaltung des Gleichgewichtes



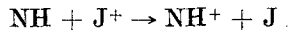
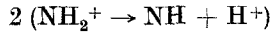
geschwindigkeitbestimmend die Reaktion zwischen Hydrazinbase und Jodkation:



gefolgt von



und weiterhin im Sinne der Tabelle A



}  $\mu_1$

der *Berthoud-Porretsch*en Arbeit seitens der genannten Autoren nicht ganz verständlich.

\* Bei  $[\text{J}^-] = 0$  müßte der Nenner vielmehr offenbar  $\sqrt{[\text{J}_2]}$  lauten; denn in Hinblick auf die Rolle von  $\text{J}^+$  wäre dann  $-\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = \text{prop.} [\text{N}_2\text{H}_4] \sqrt{[\text{J}_2]}$ ; ob es experimentell möglich ist,  $[\text{J}^-]$  dauernd auf ein hinreichend niedriges Niveau herabzudrücken, ist allerdings mehr als fraglich.

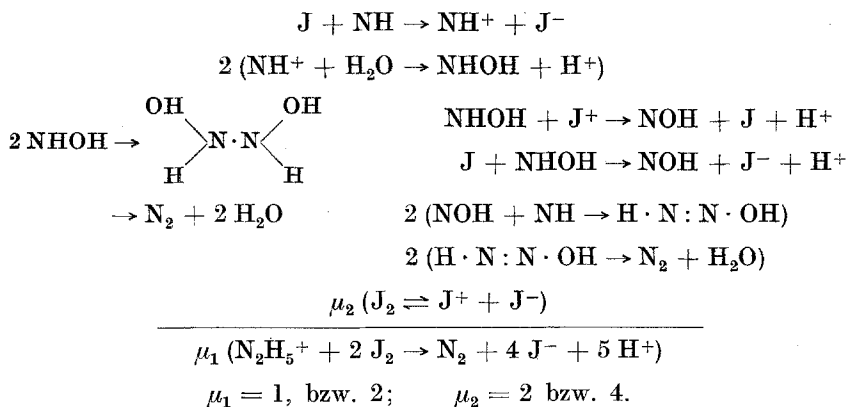
\*\* Ich möchte bei dieser Gelegenheit auf den in vielen Arbeiten wiederkehrenden fehlerhaften Brauch verweisen, in der links stehenden, im allgemeinen die Veränderung der *analytischen* Konzentration betreffenden  $\frac{d}{dt}$ -Ansetzung dieselbe Art der Klammerung zu verwenden wie in der rechts stehenden, die *tatsächlichen* Konzentrationen beinhaltenden Formulierung; so sollte es nicht, wie in der oben zitierten Publikation gedruckt ist,  $\frac{d[\text{N}_2\text{H}_5^+]}{dt}$  heißen, sondern  $\frac{d(\text{N}_2\text{H}_5^+)}{dt}$ ; der bezügliche Unterschied ist keinesfalls stets so geringfügig wie im vorliegenden Falle.

<sup>21</sup>  $\frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = 8,5 \cdot 10^{-7}$  ( $20^\circ \text{C}$ );  $K_W^{20} = 0,68 \cdot 10^{-14}$ ; mithin  $K_1 = 1,25 \cdot 10^8$  [*G. Schwarzenbach*, *Helv. Chim. Acta* **19**, 178 (1936)]. Siehe auch *Norio Yui*, *Bull. Inst. Physic. Chem. Res. (Tokio)* **20**, 256 (1941); *Chem. Abstr.* **35**, 4660 (1941).

<sup>22</sup> Siehe Anm. 13.

<sup>23</sup> Die geschwindigkeitbestimmende Reaktionslinie ist unterstrichen.

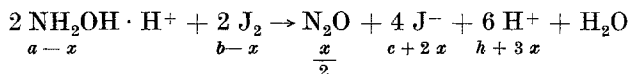




Da  $K_J$  von der ionalen Konzentration nur wenig abhängt<sup>24</sup> und nach bekannten Gesichtspunkten Ähnliches für  $K_1$  gelten dürfte, so ist es wohl in erster Linie die — durchaus plausible — Abhängigkeit der „Gleichgewichtskonstante“  $K_2$  von der ionalen Konzentration, der die gefundene Verlangsamung<sup>25</sup> der Reaktion bei Zusatz von Neutralsalz zuzuschreiben ist.

In ihrer weiteren Untersuchung, der

Kinetik der Reaktion zwischen Hydroxylamin und Jod<sup>26</sup> in salzsaurer Lösung, hatten *Berthoud* und *Porret*<sup>10</sup> stillschweigend vorausgesetzt, daß diese Reaktion glatt nach Stöchiometrie



erfolge<sup>27</sup>. Dies ist jedoch nicht unter allen Systembedingungen der Fall; wohl lassen sich Aciditätsverhältnisse finden, unter denen sich die genannte Umsetzung im Rahmen der vorhin gegebenen Stöchiometrie für exakte quantitative Bestimmung von Hydroxylamin eignet<sup>28</sup>, ob aber unter den Arbeitsbedingungen, die bei obiger Untersuchung vorlagen, nicht auch Nebenreaktionen eintraten, kann durchaus nicht als ausgeschlossen gelten. Indessen, da die Kinetik nur innerhalb eines recht schmalen — anfänglichen — Bereiches des Reaktionsablaufes verfolgt wurde, mögen solche Nebenreaktionen die kinetischen Beziehun-

<sup>24</sup> *M. Davis* und *E. Gwynne*, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 2748 (1952).

<sup>25</sup> *A. Berthoud* und *D. Porret*, l. c., Tabelle 7.

<sup>26</sup> Siehe auch *A. K. Bhattacharya* und *N. R. Dahr*, *J. Indian Chem. Soc.* **7**, 678 (1930); *Z. anorg. Chem.* **192**, 210 (1930).

<sup>27</sup> Siehe z. B. *W. C. Bray*, *M. E. Simpson* und *A. A. MacKenzie*, l. c.

<sup>28</sup> *G. S. Deshmukh* und *Krishma Kumari*, *Z. anorg. Chem.* **273**, 272 (1953).

gen kaum wesentlich beeinflußt haben. Unter dieser Voraussetzung seien die veröffentlichten experimentellen Daten<sup>29</sup>, in ähnlicher Weise umgerechnet wie ad Tabelle C, in Tabelle D zusammengestellt.

Versucht man den gleichen Ansatz wie bei Hydrazin

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \gamma_1 \frac{[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+][\text{J}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]^2},$$

so zeigt die vorletzte Kolumne (Tabelle D), daß  $\gamma_1$  bei Variation von  $[\text{H}^+]$  keineswegs konstant ist, sondern mit steigendem  $[\text{H}^+]$  stark abnimmt, während  $\gamma_1 [\text{H}^+]$  ( $= \gamma_2$ ) (letzte Kolumne) bei entgegengesetztem Gange nur recht wenig variiert ( $\gamma_{2\text{Mittel}} = 0,29 \cdot 10^{-5}$ ). Dies besagt, wie schon *Berthoud* und *Porret* bemerkt haben, daß hier die Reaktionsgeschwindigkeit *wesentlich dem Quadrate* der  $\text{H}^+$ -Ionkonzentration verkehrt proportional ist. Kommt weiterhin dem gelinden Anstieg von  $\gamma_2$  tatsächliche Bedeutung zu, so liegt offenbar die Geschwindigkeitsbeziehung<sup>31</sup>

$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+)}{dt} = -\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+][\text{J}_3^-]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]^2} \left\{ \bar{k}_1 + \frac{\bar{k}_2}{[\text{H}^+]} \right\}$$

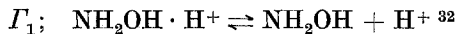
vor, zwei Parallelwege, in ihrer Wirkungsweise je der ersten und der zweiten Potenz von  $[\text{H}^+]$  verkehrt proportional. Zu Angabe der Zahlenwerte von  $\bar{k}_1$  und  $\bar{k}_2$  ist das Versuchsmaterial zu wenig ausgedehnt, doch so viel kann wohl festgestellt werden, daß ihr Betrag von der Größenordnung  $10^{-6}$  ist [(Mol/l)<sup>2</sup> bzw. (Mol/l)<sup>3</sup>; Min.<sup>-1</sup>; 30°].

In Zusammenhalt mit  $K_J$  wird

$$-\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+][\text{J}_2]}{[\text{H}^+][\text{J}^-]} \left\{ k_1 + \frac{k_2}{[\text{H}^+]} \right\},$$

$k_1$  und  $k_2$  von der Größenordnung  $10^{-8}$  [(Mol/l) bzw. (Mol/l)<sup>2</sup>; Min.<sup>-1</sup>; 30° C].

Zur Deutung dieser Beziehung wird man kaum fehlgehen, neben der ersten auch eine zweite Dissoziation des Hydroxylammoniumions anzunehmen:



<sup>29</sup> *A. Berthoud* und *D. Porret*, l. c., Tabellen 9 bis 13; die Versuchstemperatur war 30° C.

<sup>30</sup> Zur Erzielung gleicher ionaler Konzentration durch KCl-Zusatz auf Normalität 0,50 ergänzt.

<sup>31</sup> Unter gleichzeitigem Ersatz von  $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+)$  durch  $[\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+]$ .

<sup>32</sup>  $F_1 = 1,03 \cdot 10^{-6}$ , ausgedrückt in Aktivitäten [*Hirusi Hagisawa*, Bull. Inst. Physic. Chem. Res. **20**, 251 (1941)]. Siehe auch *Husao Isikawa* und *Isao Aoki*, ebenda **19**, 136 (1940).

Tabelle D.

| 10 <sup>2</sup>  |                  |        |       | t    | 10 <sup>2</sup> | 10 <sup>5</sup>                                | $\frac{(\text{NH}_2\text{OH}) [\text{J}_2^-]}{[\text{H}^+] [\text{J}^-]^2}$ | 10 <sup>5</sup> |            |      |
|------------------|------------------|--------|-------|------|-----------------|--|---|-----------------|------------|------|
| a                | b                | c      | h     |      | x               | $\frac{x}{t}$ bzw. $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ |   | $\gamma_1$      | $\gamma_2$ |      |
| 10,0             | 0,40             | 4,0    | 10    | 12   | 0,070           | 5,87   | 2,58  | 2,27            | 0,24       |      |
| 5,0              |                  |        |       | 25   | 0,077           | 2,88   | 1,32  | 2,18            |            |      |
| 10               | 0,40             |        |       | 8    | 0,055           | 6,94   | 2,64  | 2,64            |            |      |
|                  |                  |        |       | 19   | 0,115           | 5,40   | 1,96  | 2,76            |            |      |
|                  | 0,20             |        |       | 12   | 0,035           | 2,94   | 1,21  | 2,43            |            |      |
|                  |                  |        |       | 28   | 0,071           | 2,26   | 0,89  | 2,55            |            |      |
|                  | 0,10             |        |       | 12   | 0,018           | 1,60   | 0,59  | 2,70            |            |      |
|                  |                  |        |       | 26   | 0,033           | 1,08   | 0,48  | 2,23            |            |      |
|                  | 0,40             |        |       | 4,0  | 12              | 0,070  | 5,85  | 2,62            |            | 2,23 |
|                  |                  |        |       | 8,0  | 47              | 0,067  | 1,43  | 0,61            |            | 2,35 |
| 10 <sup>30</sup> |                  | 10     | 0,072 | 7,2  | 2,74            | 2,65   |   |                 |            |      |
|                  |                  | Mittel |       | 2,45 |                 |  |   |                 |            |      |
| 4,0              | 20 <sup>30</sup> | 41     | 0,084 | 2,05 | 1,27            | 1,61   | 0,32  |                 |            |      |
|                  | 40 <sup>30</sup> | 135    | 0,071 | 0,53 | 0,67            | 0,79   | 0,32  |                 |            |      |

Dann wird, wie leicht ersichtlich,

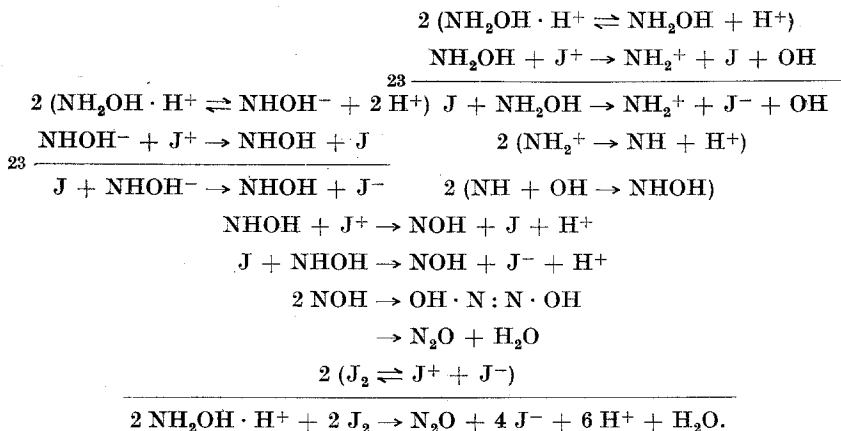
$$-\frac{d(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}^+)}{dt} = -\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = [\text{J}^+] \{ \alpha_1 [\text{NH}_2\text{OH}] + \alpha_2 [\text{NHOH}^-] \},$$

$$\alpha_1 = \frac{k_1 K_2}{\Gamma_1}; \quad \alpha_2 = \frac{k_2 K_2}{\Gamma_1 \Gamma_2}.$$

Die beiden Reaktionswege, in die sich unter der genannten Voraussetzung der

#### Mechanismus der Reaktion zwischen Hydroxylamin (Hydroxylammoniumion) und Jod

zersplittert, und von denen der  $\alpha_2$ -Weg in um so höherem Grade der vorherrschende ist, je geringer die  $[\text{H}^+]$ -Konzentration, würden somit in Verfolg der in Tabelle A [Reaktionslinien (I  $\beta$ )] angegebenen Details über die nachfolgenden Stufen führen, mit den Umsetzungen zwischen Jodkation und der Hydroxylaminbase bzw. deren erster Dissoziationsstufe als geschwindigkeitbestimmenden Schritten:



### Kurze Mitteilung über SF<sub>4</sub> und S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub>.

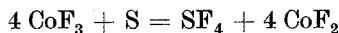
Von

Werner Schmidt\*.

(Eingelangt am 7. Januar 1954.)

Die vor einiger Zeit erfolgte Veröffentlichung von *E. Hayek* und *W. Koller*<sup>1</sup> über das „Pyrosulfurylfluorid“ veranlaßt mich, im folgenden in kurzer Form über einige Arbeiten zu berichten, die ich unter anderem in den Jahren 1937/38 im Forschungsinstitut von *Otto Ruff* an der Technischen Hochschule Breslau durchführte. Eine Veröffentlichung der Arbeitsergebnisse durfte zu damaliger Zeit nicht erfolgen, so daß ich auch nicht mehr im Besitz irgendwelcher Unterlagen bin. Meinem hochverehrten Lehrer *Otto Ruff* möchte ich an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeiten meinen besten Dank aussprechen.

Über das Schwefeltetrafluorid SF<sub>4</sub> waren zu dieser Zeit aus demselben Institut schon zwei Arbeiten<sup>2,3</sup> veröffentlicht worden. In beiden Fällen erfolgte die Darstellung des SF<sub>4</sub> nach folgender Umsetzungsgleichung:



und führte zur gleichzeitigen Bildung von SF<sub>6</sub> (bis zu 6%) und niederer Schwefelfluoride, wie SF<sub>2</sub> und S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

Ich setzte dagegen S<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> mit JF<sub>5</sub> in einer V 2 A-Stahlbombe um, und erhielt zunächst ein orangegelb gefärbtes Produkt, welches sich in

\* Berlin-Lichterfelde-West, Holbeinstr. 54 e.

<sup>1</sup> Mh. Chem. 82, 942 (1951).

<sup>2</sup> *J. Fischer* und *W. Jaenckner*, Angew. Chem. 42, 810 (1929).

<sup>3</sup> Dissertation *W. Luchsinger*, T. H. Breslau (1936).