

Die Konfiguration des H_2O_2 -Moleküls.

(Kurze Mitteilung.)

Von
N. W. Luft*.

(Eingelangt am 31. März 1955.)

Die Konfiguration des H_2O_2 -Moleküls besitzt erhebliches theoretisches Interesse, da es den einfachsten Verbindungstyp mit innerer Rotation darstellt. Durch wellenmechanische Berechnung fanden *Penney* und *Sutherland*¹, daß die der inneren Rotation entgegenwirkende Potentialschwelle ein hohes Cis- und ein niedrigeres Trans-Maximum (V_1 bzw. V_2) aufweist. Weitere theoretische Berechnungen^{2, 3} bestätigten die niedrigsymmetrische Doppelminimumstruktur der Torsionsschwelle und führten auf etwas niedrigere Werte für die Schwellenmaxima. Strukturanalysen^{4, 5} mittels Röntgenstrahlen sowie Untersuchungen des Raman-⁶⁻⁸ und Ultrarotspektrums⁹⁻¹² wurden ebenfalls wiederholt zum Beweis

* 52, Ladybridge Road, Cheadle Hulme, Cheshire, England.

¹ *W. G. Penney* und *G. B. B. M. Sutherland*, *J. Chem. Physics* **2**, 492 (1934).

² *H. J. Lasettre* und *L. B. Dean*, *J. Chem. Physics* **17**, 317 (1949).

³ *N. W. Luft*, *J. Chem. Physics* **21**, 179 (1953); **22**, 1814 (1954).

⁴ *C. S. Lu*, *E. W. Hughes* und *P. A. Giguère*, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1507 (1941).

⁵ *S. C. Abrahams*, *R. L. Collin* und *W. N. Lipscomb*, *Acta Crystallogr. (London)* **4**, 15 (1951).

⁶ *S. Venkateswaran*, *Nature* **127**, 406 (1931); *Phil. Mag.* **15**, 263 (1933).

⁷ *A. Simon* und *F. Fehér*, *Z. Elektrochem.* **41**, 290 (1935).

⁸ *F. Fehér*, *Z. Elektrochem.* **43**, 663 (1937); *Ber. dtsh. chem. Ges.* **72**, 1778 (1939). — *A. Simon*, *Z. Elektrochem.* **49**, 413 (1943); *Kolloid-Z.* **96**, 169 (1941).

⁹ *C. R. Bailey* und *S. C. Gordon*, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1133 (1938).

¹⁰ *P. A. Giguère*, *J. Chem. Physics* **18**, 88 (1950).

¹¹ *R. C. Taylor*, *J. Chem. Physics* **18**, 898 (1950).

¹² *L. R. Zumwalt* und *P. A. Giguère*, *J. Chem. Physics* **9**, 458 (1941).

der nichtebenen Struktur des H_2O_2 herangezogen (vgl. ¹³). Diese Ansicht, sowie die Moleküldaten des H_2O_2 schienen hinreichend gesichert, um die statistische Berechnung seiner thermodynamischen Funktionen¹⁴⁻¹⁷ zu rechtfertigen.

Kürzlich schlossen jedoch *Massey* und *Bianco*¹⁸ aus dem Mikrowellenspektrum des H_2O_2 auf eine symmetrische Schwelle sehr geringer Höhe, $V_1 = V_2 = 113 \text{ cm}^{-1}$ oder $0,32 \text{ kcal/Mol}$. Die Ansicht von *Benedict*¹⁹ und *Luft*²⁰, daß sich das Mikrowellenspektrum auch durch eine niedriger symmetrische Schwelle mit hohem Cis-Maximum darstellen läßt, wurde zwar von *Massey* und *Hart*²¹ durch quantitative wellenmechanische Berechnungen bestätigt, jedoch erscheint eine Entscheidung zwischen den beiden Schwellenformen im Rahmen früherer und neuer Mikrowellendaten allein nicht möglich. Es soll daher eine Klärung dieses Problems durch Heranziehung aller vorhandenen experimentellen und theoretischen Ergebnisse angestrebt werden.

I. Ultrarot- und Ramanspektrum.

Das nichtlineare H_2O_2 -Molekül besitzt 6 Schwingungsfreiheitsgrade. Daher sind bei C_2 -Symmetrie sowohl im Raman- als auch im Ultrarotpektrum 6 Grundfrequenzen sowie alle Obertöne und Kombinationsfrequenzen erlaubt. Bei Vorliegen von C_{2h} -Symmetrie gilt das Ausschlußprinzip, das heißt das Ramanspektrum enthält nur die totalsymmetrischen (A_g) Streck- und Beugefrequenzen ω_1 (OH), ω_3 (OO) und δ_2 (OH), das Ultrarotspektrum nur die antisymmetrischen Grundfrequenzen ω (OH, B_u), δ (OH, B_u) und die Torsionsfrequenz δ_4 (A_u), aber keine ersten Obertöne. Obwohl V_2 sicherlich nicht verschwindet, könnte eine Trans-Schwelle geringer Höhe, wie sie durch die Mikrowellenergebnisse wahrscheinlich gemacht wird, doch dazu führen, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur die Inversionsbewegung des H_2O_2 praktisch ungehindert ist und daher effektiv C_{2h} -Symmetrie vorliegt. Die vorhandenen spektroskopischen Daten scheinen sehr dafür zu sprechen.

So finden *Simon* und *Fehér*⁷ im Ramanspektrum des H_2O_2 (und

¹³ G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*. New York, N. Y.: D. van Nostrand Co. Inc. 1945.

¹⁴ H. Zeise, *Z. Elektrochem.* **48**, 693 (1942).

¹⁵ H. S. Mickley, M. I. T. Report No. 10 DIC 6151, NOrd-9107 Task C; Sept. 1946 (zitiert in Ref. 16).

¹⁶ P. A. Giguère, *Canad. J. Res., Sect. B* **28**, 485 (1950).

¹⁷ P. A. Giguère, I. D. Liu, J. S. Dugdale und J. A. Morrison, *Canad. J. Chem.* **32**, 117 (1954).

¹⁸ J. T. Massey und D. R. Bianco, *J. Chem. Physics* **22**, 442 (1954).

¹⁹ W. S. Benedict, vgl. Zitat in Ref. 21.

²⁰ N. W. Luft, vgl. Zitat in Ref. 21.

²¹ J. T. Massey und R. W. Hart, *J. H. U. Report*, NOrd-7386; Aug. 1954.

D_2O_2) nur die drei Linien, bei 877, 1408 — 35 und $3401 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$, die man als A_g -Grundsicherungen für C_{2h} -Form erwarten müßte. Aber auch das Ultrarotspektrum scheint nicht mehr als drei starke Banden aufzuweisen. *Giguère* bestätigte zwar ursprünglich¹⁰, vgl. ²², das Auftreten⁹ der OO-Streckfrequenz im Ultrarot, stellt aber neuerdings²³ fest, daß diese Bande im H_2O_2 -Dampf nicht vorkommt. Es bleiben somit nur die starken Banden ω_5 (OH) = 3614 und δ_6 (OH) = 1266, die schwache Kombinationsbande $\delta_2 + \delta_6 = 2630 \text{ cm}^{-1}$, alle vom Typ b (oder b_u), sowie die ebenfalls in letzter Zeit im Bereich 440 bis 660 cm^{-1} beobachteten Frequenzen^{10, 11, 22}, die der Torsionsschwingung des H_2O_2 zugeschrieben wurden. Nach den letzten Angaben²⁴ zeigt H_2O_2 -Dampf neben einer Bande bei 584 cm^{-1} eine zweite zwischen 440 und 520 cm^{-1} mit engerer Rotationsstruktur. Letztere scheint der sehr schwachen Ultrarotfrequenz bei 472 cm^{-1} zu entsprechen, die *Taylor*¹¹ in festem H_2O_2 bei -78° C neben einer mittelstarken Bande bei 660 und einer schwachen bei 792 cm^{-1} beobachtete (möglicherweise auch bei 905 cm^{-1} ?; vgl. *Taylor*s Spektrogramm).

2. Energiestufen und Aufspaltung.

Doppelminimumschwelen geben Anlaß zur Aufspaltung vibratorischer Energiestufen, wie das von der Inversionsschwelle des NH_3 her bekannt ist¹³. Eine derartige Aufspaltung wurde für verschiedene Banden des H_2O_2 beobachtet; erwartungsgemäß sollte sie bei der Torsionsschwingung am stärksten in Erscheinung treten, und zwar um so mehr, je geringer V_2 und je größer die Quantenzahl v ist. Durch Messung im Mikrowellenbereich^{18, 21} ergab sich die Aufspaltung des Grundzustandes $v = 0$ zu $\Delta_0 = 10,9 \text{ cm}^{-1}$.

Theoretisch wurde das Problem der NH_3 -Inversion wiederholt und unter Annahme verschiedener Potentialansätze V behandelt²⁵⁻²⁸. Die Torsionsbewegung in H_2O_2 zeigt jedoch ein davon abweichendes Verhalten, da hier die Energiestufen $E_v > V_1$ einer freien inneren Rotation entsprechen, während im NH_3 bei $E = V_1$ Dissoziation eintritt. Außerdem scheint V_e''/V_1 und daher $\omega/\bar{\omega}_1$ (ω = Frequenz in der Nähe des Minimums, V_e'' = zweite Ableitung von V am Minimum, $\bar{\omega}_1$ = Frequenz, falls nur ein Maximum V_1 vorhanden wäre) beim *Manning*-Potential mit zunehmendem V_1/V_2 anzuwachsen, bei der Doppelminimumtorsion aber zu fallen.

²² P. A. *Giguère* und O. *Bain*, J. Physic. Chem. **56**, 340 (1952).

²³ P. A. *Giguère*, Privatmitteilung, März 1954.

²⁴ P. A. *Giguère*, Privatmitteilung, Januar 1953.

²⁵ D. M. *Dennison* und G. E. *Uhlenbeck*, Physic. Rev. **41**, 313 (1932).

²⁶ M. F. *Manning*, J. Chem. Physics **3**, 136 (1935).

²⁷ C. E. *Nordman* und W. N. *Lipscomb*, J. Chem. Physics **21**, 2077 (1953).

²⁸ *Mikio Katayama*, J. Chem. Physics **22**, 1473 (1954).

Eine recht brauchbare Näherung für die Schwelle in H_2O_2 ist²⁹

$$V = c_1^2/8 c_2 + c_2 - c_1 \cos \theta + c_2 \cos 2 \theta. \quad (1)$$

Das Minimum bei $\theta_e \sim 70^\circ$ (gerechnet vom Trans-Maximum V_2 bei $\theta = 0$) erfordert dann $V_1/V_2 \sim 4$, doch könnte sich dieses Ergebnis bei Hinzufügen eines dritten *Fourier*-Gliedes in Gl. (1) ändern ($c_3 \leq 0,3$ kcal/Mol²⁹), ohne daß θ_e viel von dem vorgenannten Wert abzuweichen braucht. Es gilt auch zu bedenken, daß das experimentell beobachtbare Gleichgewichtszazimut θ_m zwischen den beiden HOO-Ebenen, besonders bei niedrigem V_2 nicht mit θ_e identisch, sondern durch die über alle E_v gemittelten Durchschnittszazimute θ_v gegeben ist³⁰.

Strenge Lösungen der Wellengleichung zur Potentialfunktion (1) sind nicht bekannt. *Massey* und *Hart*²¹ rechnen statt dessen mit dem vereinfachten Potentialansatz:

$$V = \begin{cases} (2/\pi)^2 V_1 (\theta \pm \pi/2)^2; & \pi > 2 \theta > -\pi, \\ (V_2/2) (1 + \cos 2 \theta); & -\pi < 2 \theta < \pi, \end{cases} \quad (2)$$

welcher dieselben Schwellenmaxima wie Gl. (1) liefert. Die Krümmung V_e'' in der Nähe des Minimums erscheint jedoch für die niedersten Energiestufen wesentlicher als die genaue Höhe einer erheblichen Cis-Schwelle. Diesem Umstand kann man dadurch Rechnung tragen, daß man, unter Verzicht auf genaue Wiedergabe des Cis-Maximums, V_1 in Gl. (2) durch

$$V_1^* = V_1 (1 + \eta)/(1 - \eta) (\pi - \theta_e)^2 \quad (3)$$

ersetzt, wobei $\eta = c_1/4 c_2 = \cos \theta_e$, das heißt $V_1^* \sim 0,5 V_1$ für übliche Werte von θ_e . Durch Modifikation der Rechenergebnisse von *Massey* und *Hart* liefert dann $\Delta_0 = 10,9$ cm⁻¹ die in Tabelle 1 angegebene Beziehung zwischen V_1 und V_2 . Man hat somit $V_2 \lesssim 1,0$ für wahrscheinliche Werte von $V_1 \lesssim 15$ kcal/Mol. Außerdem ist für den genannten Wert von Δ_0 die Cis-Schwelle erheblich größer als das Trans-Maximum, ausgenommen im Bereich $V_1 < 2$ kcal/Mol, wo sich V_1/V_2 mehr und mehr dem Wert 1 der symmetrischen Schwelle ($V_1 = V_2 \sim 330$ cm⁻¹ oder 0,9 kcal/Mol) nähert und dann weiter absinkt.

²⁹ N. W. Luft, Z. Elektrochem. 59, 46 (1955).

³⁰ Aus demselben Grunde ist auch das experimentelle Dipolmoment des HOOH ($\mu = 2,13 D$ in Dioxan, nach *Linton* und *Maass*, vgl. ¹⁸) ein gewogenes Mittel der Dipolmomente aller Quantenzustände $E_v \lesssim RT$ und weicht daher von dem für das Minimum θ_e berechenbaren Wert μ_e etwas ab. Unter Benutzung des üblichen Bindungsmomentes der OH-Bindung ($\mu_{OH} = 1,51 D$, entsprechend $\mu = 1,84 D$ für H_2O) und von $\theta_e \sim 90^\circ$ erhält man zwar für HOOH $\mu \sim 2,1 D$ in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert; da hierbei jedoch die Momente der einsamen Elektronenpaare in den O-Atomen nicht getrennt berücksichtigt wurden, ist das so ermittelte θ_e unsicher.

Tabelle 1. Trans-Schwelle V_2 und Energiestufen E_v des HOOH für die Aufspaltung $\Delta_0 = 10,9 \text{ cm}^{-1}$ als Funktion der Cis-Schwelle V_1 .

V_1 (kcal/Mol) .	0,9	2,5	4	6	8	10	15
V_2 (kcal/Mol) .	0,9	0,55	0,63	0,7	0,75	0,77	0,9
E_{0+} (cm^{-1}) . . .	100	105	130	145	160	165	(185)
E_1 (cm^{-1})	300	(340)	—	—	—	(560)	(600)

Die zugehörigen Werte der Komponenten des Grundzustandes E_{0+} und $E_{0-} = E_{0+} + \Delta_0$ können ebenfalls durch Modifikation und Interpolation der Resultate von *Massey* und *Hart*²¹ erhalten werden (vgl. Tabelle 1). Obertöne wurden bisher für die unsymmetrische Schwelle noch nicht berechnet: für $V_1 = V_2 \sim 330 \text{ cm}^{-1}$ entnimmt man $E_{1+} = 275$, $E_{1-} = 320$, $\Delta_1 = 45 \text{ cm}^{-1}$ einer graphischen Darstellung von *Massey* und *Bianco*¹⁸. Trotz der geringen Zahl der Energiestufen $E_v < V_2$ stimmt die nach der Näherung des harmonischen Oszillators für diese zweifache Schwelle berechnete Torsionsfrequenz $\omega = 210 \text{ cm}^{-1}$ doch recht gut mit der Differenz $\frac{1}{2}(E_{1+} + E_{1-} - E_{0+} - E_{0-}) \sim 190 \text{ cm}^{-1}$ überein.

Um jedoch die beobachteten Torsionsfrequenzen, zumindest einschließlich der Ultrarotbande bei 792 cm^{-1} , in den Potentialtälern unterbringen zu können, muß man fordern, daß $V_1 > 2,5$ und daher $V_2 > 0,5 \text{ kcal/Mol}$ ist. Für diese untere Grenze schätzt man dann $\omega \sim 240 \text{ cm}^{-1}$. Da die theoretischen Energiestufen als Funktionen von V_1 und V_2 nicht genau bekannt und auch die spektroskopischen Ergebnisse nicht restlos gesichert sind, hat man also zunächst zwei Möglichkeiten, die gemessene Ultrarotbande bei etwa 472 cm^{-1} zu erklären und ein plausibles Schema für die anderen Torsionsfrequenzen aufzustellen:

a) Entweder es handelt sich dabei um den zweiten Oberton: $472 = 2_+ - 0_-$, und $2_- - 0_+ = 584$, $3_- - 0_+ \sim 792 \text{ cm}^{-1}$. Die Aufspaltung $\Delta_2 \sim 105 \text{ cm}^{-1}$ erscheint der Größenordnung nach richtig, da $\Delta_1 \sim 45 \text{ cm}^{-1}$ sicher eine untere Grenze darstellt. Die nach dieser Auffassung zu erwartenden Ultrarotfrequenzen $1_+ - 0_- \sim 235$ und $1_- - 0_+ \sim 295 \text{ cm}^{-1}$ wurden zwar noch nicht beobachtet, sind aber auch nicht ohne weiteres auszuschließen, da sie außerhalb des Meßbereiches liegen. Allerdings zeigt 30%ige H_2O_2 -Lösung auch nur eine Ramanlinie⁶ bei 400 cm^{-1} .

b) Oder es stellt die Bande bei 472 cm^{-1} den ersten Oberton $1_+ - 0_-$ dar und $1_- - 0_+ = 584$, $2_+ - 0_- \sim 792 \text{ cm}^{-1}$. Die diesen Frequenzen und der Aufspaltung $\Delta_1 \sim 105 \text{ cm}^{-1}$ entsprechenden Schwellenwerte sollten etwa $V_2 = 0,9$ und $V_1 = 15 \text{ kcal/Mol}$ betragen. Zur Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten sind weitere Daten erforderlich.

3. Entropie.

Kürzlich haben nun *Giguère* und Mitarbeiter¹⁷ durch Messung der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur die Standardentropie des gasförmigen H_2O_2 zu $S_{298,16} = 55,76 \pm 0,15$ Cl bestimmt. Die statistisch berechneten Anteile für Translation, Rotation und 5 Schwingungsfreiheitsgrade ausschließlich Torsion ergeben insgesamt 53,45 Cl; nach Abzug vom experimentellen Wert verbleibt noch $\Delta S = 2,31$ Cl für die innere Rotation des H_2O_2 bei 298,16° K. Diesem Inkrement kann zwar durch die willkürliche Annahme einer durch symmetrische Schwellen gehemmten inneren Rotation Rechnung getragen werden, z. B. mittels der von *Pitzer* und *Gwinn*³¹ tabellierten Inkremente durch (vgl. ^{16, 17}):

1. eine einfache Schwelle (der inneren Symmetriezahl $s_i = 1$) von der Höhe $\bar{V}_1 = 3,3$ kcal/Mol (entsprechend $\bar{\omega}_1 \sim 200$ cm^{-1}), oder

2. eine zweifache Schwelle ($s_i = 2$ und $n = 2$ Isomere!) der Höhe $\bar{V}_2 = 3,6$ kcal/Mol (entsprechend $\bar{\omega}_2 \sim 430$ cm^{-1}).

Doch gibt nach den Ausführungen in 2 nur eine Doppelminimumschwelle die tatsächlichen Verhältnisse richtig wieder. Da für diesen Fall die Inkremente ΔS nicht bekannt sind, muß man sich wiederum mit Näherungen begnügen. Im obigen Beispiel a, wo die beiden Maxima $V_1 \sim 2,5$ und $V_2 \sim 0,55$ kcal/Mol nicht zu sehr verschieden sind, darf man mit einer zweifachen Schwelle der Durchschnittshöhe $\bar{V}_2 = \sqrt{V_1 V_2} \sim 1,2$ kcal/Mol rechnen und erhält $\Delta S = S_f - (S_f - S_{rr}) = 3,84 - 0,33 = 3,51$ Cl. Da dieses Ergebnis viel zu hoch ist, ist also dem Fall b des letzten Abschnittes der Vorzug zu geben. Tatsächlich ergibt der $V_1 \sim 15$ und $V_2 \sim 0,9$ entsprechende Mittelwert $\bar{V}_2 \sim 3,7$ kcal/Mol eine bessere Anpassung, obwohl hier die Näherung wegen des großen Unterschiedes der beiden Maxima schlechter ist. Doch kann man zur Nachprüfung die für das zweite Beispiel b gefundenen Energiestufen E_v auch direkt in die Zustandssumme einführen, wobei man zweckmäßig $2 \bar{E}_v = E_{v+} + E_{v-}$ setzt und $R \cdot \ln 2$ für d,l-Isomerie hinzufügt. Für 1000° K errechnet sich dann ein Torsionsinkrement von etwa $\Delta S = 4,1$ Cl, also 0,6 Cl weniger als nach früheren Angaben¹⁷.

Die hier bevorzugten Werte $V_1 \sim 15$, $V_2 \sim 0,9$ kcal/Mol und $\delta_4(1_- - 0_+) = 584$, $\delta_4(1_+ - 0_-) \sim 472$ cm^{-1} können trotz der oben gemachten Vereinfachungen als verbesserte Basis für kommende experimentelle Untersuchungen empfohlen werden³².

³¹ Tabelle siehe in: *H. S. Taylor* und *S. Glasstone*, *A. Treatise of Physical Chemistry*. New York. 1945.

³² Die hier für HOOH angestellten Überlegungen lassen sich wahrscheinlich in analoger Weise auf H_2NNH_2 übertragen (vgl. Anm. 3).

Zum Schlusse möchte ich den Herren Professoren *P. A. Giguère* (Universität Laval, Québec) und *J. T. Massey* (Johns Hopkins University) für anregende Korrespondenz meinen ergebenen Dank aussprechen.

Über das System Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion.

(Kurze Mitteilung.)

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 21. Februar 1955.)

Die derzeitige Anschauung über Existenz und Wirkungsweise von Radikalen ermöglicht, Mechanismen, die in alter Form eine recht komplizierte Gestalt annehmen mußten, nun in sehr viel durchsichtigerer und offenbar auch sehr viel angemessenerer Form zu entwickeln. So gewinnt denn auch ein besonders verschlungener Mechanismus, der des Systems Wasserstoffsuperoxyd, Jod, Jodion, außerordentlich an Klarheit, wenn in gewiß plausibler Weise angenommen wird, daß es *Radikal*-Reaktionen sind, die sich zu den Bruttoreaktionen zusammensetzen. Die *Struktur* des Mechanismus, wie ich diese auch heute noch, wie vor mehreren Jahrzehnten¹, als sehr wahrscheinlich halte, bleibt hierbei natürlich unverändert^{2, 3}.

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

¹ Z. physik. Chem. **96**, 1 (1920); **136**, 161 (1928). Siehe auch Mh. Chem. **82**, 1028 (1951), Anm. 5.

² Die in alter Anschreibung in der Tat wenig durchsichtige Form des Mechanismus mag schuld sein, daß dieser in letzter Zeit von zwei Seiten unrichtig übernommen worden ist [*K. I. Morgan*, Quart. Rev. **8**, 123 (1954); *M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. London **1955**, 273]. — In Hinblick auf wiederkehrende unrichtige Schreibweisen (siehe z. B. *K. I. Morgan*, l. c.) sei wiederholt bemerkt, daß bei Ansatz des zeitlichen Fortschrittes einer im Gleichgewicht verlaufenden Reaktion im Differentialquotienten die *analytische* Konzentration der betreffenden Molgattung einzusetzen ist, also im Sinne der geläufigen Schreibweise *runde* Klammerung zu verwenden ist.

³ Inzwischen von anderen Seiten diskutierte Mechanismen für den in Rede stehenden Reaktionsablauf entbehren, wie es scheint, hinlänglicher Grundlagen: „Unpublished results“, auf die *J. Weiss* — 1947 — seine Annahmen stützt [Ann. Rep. Progr. Chem. f. 1947, **44**, 66 (1948)], sind, soweit mir bekannt, bisher — 1955 — unpubliziert geblieben, entziehen sich also jedweder Beurteilung; im übrigen ist die von *J. Weiss* vermutete Reaktion zwischen H_2O_2 und HO_2 aus bekannten Gründen höchst unwahrscheinlich. Die — ablehnende — Diskussion dieser Annahmen seitens *M. C. R. Symons* (l. c.) sei daher lediglich registriert. Die von letzterem in Betracht gezogene Reaktionsfolge, die über Sauerstoffentwicklung aus HJO und JO^- führt, ist sicherlich unzutreffend.