

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.

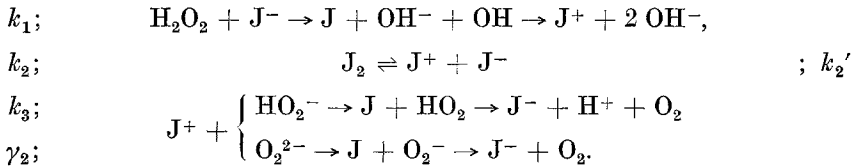
² Die in alter Anschreibung in der Tat wenig durchsichtige Form des Mechanismus mag schuld sein, daß dieser in letzter Zeit von zwei Seiten unrichtig übernommen worden ist [*K. I. Morgan*, Quart. Rev. **8**, 123 (1954); *M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc. London **1955**, 273]. — In Hinblick auf wiederkehrende 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diskutierte Mechanismen für den in Rede stehenden Reaktionsablauf entbehren, wie es scheint, hinlänglicher Grundlagen: „Unpublished results“, auf die *J. Weiss* — 1947 — seine Annahmen stützt [Ann.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.

Es liegen in dem genannten System bekanntlich die beiden Brutto-umsetzungen vor:



zu denen sich im Sinne der nun eingeschlagenen Formulierung die folgenden drei Reaktionslinien vereinigen:



Mit den Bezeichnungen

$$\begin{aligned} k_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{J}^-] &= \kappa_1, \\ k_2 [\text{J}_2] &= \kappa_2; \quad k_2' [\text{J}^-] = \kappa_2', \\ [\text{H}_2\text{O}_2] \frac{\bar{k}_3 [\text{H}^+] + \bar{\gamma}_3}{[\text{H}^+]^2} &= \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \kappa_3 = \kappa_3 \end{aligned}$$

wird

$$[\text{J}^+]_{\text{stat}} = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_3 + \kappa_2'}$$

und daher

$$\begin{aligned} \frac{d(\text{O}_2)}{dt} &= \kappa_3 [\text{J}^+] = \kappa_3 \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{\kappa_3 + \kappa_2'}, \\ + \frac{d(\text{J}_2)}{dt} &= \kappa_2' [\text{J}^+] - \kappa_2 = \frac{\kappa_1 \kappa_2' - \kappa_2 \kappa_3}{\kappa_3 + \kappa_2'}. \end{aligned}$$

Unter Zusammenziehung der Produkte der Geschwindigkeitskoeffizienten in die beiden Koeffizienten ϱ_1 und ϱ_2 erhält man für das jeweilige Verhältnis von Sauerstoff- und Jodentwicklung:

$$\frac{d(\text{O}_2)}{+ d(\text{J}_2)} = \frac{\varrho_1 [\text{H}_2\text{O}_2] [\text{J}^-] + [\text{J}_2]}{\varrho_2 [\text{H}^+]^2 [\text{J}^-]^2 - [\text{J}_2]}.$$

Die Bedingung für reine Katalyse, $\frac{d(\text{J}_2)}{dt} = 0$, führt zu der Beziehung

$$\kappa_1 \kappa_2' = \kappa_2 \kappa_3, \text{ d. i. } \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{J}^-]^2}{[\text{J}_2]} = k_3^* [\text{H}^+] + \gamma_3^* .^4$$

⁴ In Hinblick auf die Angaben in Tabelle I, S. 165, meiner in Anm. 1 an zweiter Stelle zitierten Publikation scheint k_3^* nahe Null zu sein. Die Schwankungen in den Werten der letzten Kolumne daselbst dürften vornehmlich auf die Schwankungen des Betrages der Jod-Jodion-Gleichgewichtskonstanten zurückzuführen sein, die bekanntlich stark substratabhängig ist.

Praktisch reine Wasserstoffsuperoxyd-Jod-Reaktion resultiert, wenn im Reaktionsgetriebe κ_1 weitgehend zurücktritt und gleichzeitig $[H^+]$ hinreichend klein ist.

Theoretisch ließen sich aus diesen Beziehungen die beiden Geschwindigkeitskoeffizienten der J_2 -Dissoziation⁵ berechnen, doch nur eine ganz außerordentlich detaillierte und weitgestreckte Reaktionsverfolgung unter Einsetzung der jeweils genauen Werte der einzuführenden Gleichgewichtskonstanten und Aktivitätskoeffizienten könnte zum Ziele führen.

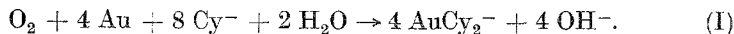
Über den Mechanismus des Cyanidverfahrens in der Metallurgie des Goldes.

(Kurze Mitteilung.)

Von
E. Abel*.

(Eingelangt am 14. März 1955.)

Gelegentlich einer Zusammenfassung der Autoxydationsprozesse vom Standpunkte ihrer Kinetik stieß ich auf das wohlbekannte, technisch in großem Maßstabe ausgeübte Verfahren der Cyanidlaugerei im Zuge der Metallurgie des Goldes. Dieses Verfahren hat eine jahrhundertalte Geschichte, über die die technischen Handbücher und Enzyklopädien ausführlich berichten¹. Nur so viel sei an dieser Stelle bemerkt, daß es (1846) *L. Posner*² war, der erstmalig erkannt hatte, daß dieses Verfahren der Mitwirkung von Sauerstoff (Luft) bedarf; er formulierte — wie wir heute sagen — die Bruttoreaktion in vollkommen angemessener Weise, gekleidet in Ionenform, wie folgt:



Naheliegenderweise hat diese Umsetzung alsbald technische, insbesondere metallurgische Kreise in weitem Umfange beschäftigt, aber

⁵ Jodhydrolyse führt wohl sicherlich über J^+ -Hydrolyse: $J^+ + H_2O \rightarrow HJO + H^+$.

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

¹ Über Einzelheiten des Verfahrens, insbesondere im Hinblick auf dessen heterogenen Charakter, siehe etwa: *Beyers*, J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa **37**, 37, 148, 524 (1926). — *D. C. McLaren*, Can. Mining J. **63**, 570 (1942). — *P. P. Thompson*, Trans. Electrochem. Soc. **91**, 41 (1947). — *A. L. Rotinyan* und *B. V. Drozdov*, J. Gen. Chem. **19**, 1843 (1949); Chem. Abstr. **44**, 416 (1950).

² J. prakt. Chem. (1) **37**, 441 (1846).