

meinsamen Karburierung der Oxydgemische und erreichten eine durchgreifendere Reduktion als früher. Die so gewonnenen Karbide wurden neuerlich naß vermahlen und sodann bei Temperaturen bis 2000°C heißgepreßt. Die Temperung erfolgte dieses Mal in einer Vakuumsinterglocke bei 1800°C (1 Std.). In gleicher Weise wurde auch reines ThC hergestellt, das praktisch frei von Oxyd war und eine Gitterkonstante: $a = 5,327 \text{ kX.E.}$ besitzt. In diesem Falle lag also kein Th (C, O) vor.

Die röntgenographische Auswertung geht aus Abb. 1 hervor, in welcher noch die Meßpunkte der neuen (U, Th) C-Mischkristalle berücksichtigt wurden. Damit wird bewiesen, daß UC und ThC lückenlos mischbar sind.

Zur Autoxydation von Jodion im Dunkeln

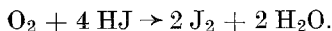
(Kurze Mitteilung)

Von

E. Abel*

(Eingegangen am 24. Januar 1958)

Eine kürzlich erschienene, mit besonderer Genauigkeit und Sorgfalt durchgeführte Arbeit von *J. Sigalla* und *C. Herbo*¹ „Cinétique et mécanisme de l'oxydation de l'iodure par l'oxygène dissous“ veranlaßt mich neuerlich² zu einigen Hinweisen betreffend die im Titel genannte Umsetzung zwischen Sauerstoff und Jodion:



Nach zweierlei Richtung ist diese Autoxydation bemerkenswert: Sie wird durch H^+ -Ion beschleunigt, während sonst Azidität fast ausnahmslos verzögert, und weiterhin dürfte es kaum eine andere in ihrer Bruttoform ähnlich einfache Reaktion geben, deren Bearbeitung im Laufe der Jahre seitens einer Reihe von Forschern³ zu so verschiedenartigen und zu so abwegigen Ergebnissen geführt hat wie die der genannten Dunkelkinetik. Es liegt hier, abgesehen von photochemischen Einflüssen, offen-

* 63, Hamilton Terrace, London, N. W. 8. † 3. April 1958.

¹ J. Chim. Phys. **1957**, 733.

² Siehe Mh. Chem. **83**, 818 (1952) und insbesondere ebenda **85**, 722 (1954).

³ *J. Plotnikow*, Z. physik. Chem. **58**, 214 (1907); **64**, 215 (1908); **111**, 171 (1924). — *Ch. Winther*, Z. physik. Chem. **108**, 236 (1924); **113**, 275 (1924); Abt. B. **3**, 315 (1929). — *A. Berthoud* und *G. Nicolet*, Helv. chim. Acta **10**, 475 (1927); J. Chim. Phys. **25**, 163 (1928).

bar eine ganz außerordentliche Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen der verschiedensten Art und minimalster Gehalte vor; man wird kaum fehlgehen, die Ursache dieser Empfindlichkeit in der Gestaltung des Mechanismus⁴ zu sehen, insbesondere im Vorliegen negativer Katalyse⁵, wie eine solche dank der wasserstoffsuperoxydartigen Natur des maßgeblichen Zwischenschrittes — hier⁴ wohl $O^- \cdot O \cdot J$ — bei Autoxydationen im allgemeinen in vielfältiger Form aufzutreten vermag.

So kam es zu mancherlei kinetischen Formulierungen mit von vorneherein recht unwahrscheinlichen — gebrochenen — Potenzen der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer, des weiteren aber auch zur Annahme positiver Katalyse durch das Reaktionsprodukt Jod, welche letztere, scheinbar gestützt durch glatte, einfachen kinetischen Ansätzen zugängliche Versuchsreihen, zunächst durchaus glaubhaft erscheinen mußte. Alle diese Annahmen hat die jüngst erschienene Arbeit von *Sigalla* und *Herbo* vollends entkräftet.

Bei sorgfältigster Abhaltung aller Störungen, vor allem jeglichen Lichteinflusses, fanden die Autoren für die Autoxydation von Jodion, übereinstimmend auf zwei verschiedenen Versuchswegen, eine besonders einfache Kinetik:

$$\frac{d(J_2)}{dt} = k [O_2] [J^-] [H^+],^6$$

$$\text{bzw.} = k' p_{O_2} [J^-] [H^+],$$

mit dem Zahlenwerte⁷ für k bei 25° C: $k = 7,8 \cdot 10^{-3} [(\text{Mol/l})^{-2} \text{ min.}^{-1}]$
 bez. $k' = 9,6 \cdot 10^{-6} [\text{Atm.}^{-1} \cdot (\text{Mol/l})^{-1} \text{ min.}^{-1}]$,
 bei 40° C⁸: $k = 1,3 \cdot 10^{-2}$
 bzw. $k' = 1,3 \cdot 10^{-5}$;

hierbei wurde $[J^-]$ von etwa 0,04 bis 0,27, $[H^+]$ von 0,2 bis 0,99 Mol/l

⁴ Siehe weiter unten.

⁵ *E. Abel*, Mh. Chem., **85**, 1003 (1954); Z. Elektrochem. **59**, 903 (1955); „Advances in Catalysis and related Subjects“, Academic Press Inc., New York, N. Y.; Vol. IX, p. 330 (1957).

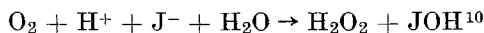
⁶ Aus den — wie bereits bei früherer Gelegenheit bemerkt², recht sehr verworrenen — Angaben *Ch. Winthers*³ läßt sich nicht ohne Mühe und im Wege teilweiser Neuberechnung der Geschwindigkeitskoeffizient für die in Rede stehende Dunkelkinetik abschätzen (vergl. Tab. 1—4 der in Anm.² erstgenannten Arbeit); man erhält als Mittelwert etwa $2 \cdot 10^{-2}$ (30° C; bezogen auf g-Mole pro 1000 g Wasser), also einen wenigstens der Größenordnung nach angemessenen Betrag.

⁷ Die Autoren setzen $k = 8 \cdot 10^{-3}$.

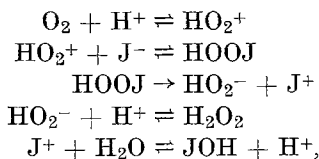
⁸ Entnommen der graphischen Darstellung zweier übereinstimmender Versuche (l. c., Tab. 2. S. 735, Fig. 2. S. 736) unter Aufzeichnung des exakt monomolaren Verlaufes des Sauerstoffverbrauches.

variiert; die Konzentration des Reaktionsproduktes Jod lag zwischen besonders weiten Grenzen, zwischen $1,4 \cdot 10^{-6}$ und $3,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l⁹.

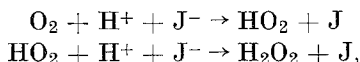
Was nun den Mechanismus dieser Autoxydation betrifft, so erwägen die Autoren über Wasserstoffsuperoxyd vor sich gehende Reaktionsfolgen, deren erster Bruttoschritt etwa



sein soll, mit den Teilschritten¹¹



oder H₂O₂-Bildung im Doppelschritt



offenbar gleichfalls in Teilvorgängen vor sich gehend, die von den Autoren zwar nicht näher gekennzeichnet sind, aber wohl in ähnlicher Weise wie vorhin anzunehmen sein dürften. Nun kann zwischenzeitlich gebildetes Wasserstoffsuperoxyd gewiß nicht ausgeschlossen werden, dieses müßte aber, etwa im Wege der erstgenannten Umsetzung, aus thermodynamischen Gründen auf minimale Konzentrationen beschränkt sein¹².

Die diskutierten Mechanismen wären mithin gekennzeichnet durch primären, und zwar „unendlich schnellen“ Zusammenschluß von O₂ und H⁺-Ion zu HO₂⁺. Eine solche Annahme ist nun aber kaum verträglich mit experimentellen Erfahrungen an Autoxydationsvorgängen, und insbesondere diesem Hinweis gelte vorliegende kurze Notiz. Ein derartiger Zusammenschluß wäre ja nicht an Jodion gebunden, und so läge bei Autoxydation in saurem System offenbar recht allgemein O₂-Bindung an Wasserstoffion vor, ja sie wäre offenbar geradezu die Regel, und Autoxydation müßte mit steigender Azidität beschleunigt sein;

⁹ In Zusammenhalt mit den Angaben von *A. Berthoud* und *G. Nicolet*, die, wie oben bereits bemerkt, starke Beschleunigung der Oxydation durch das ausgeschiedene Jod gefunden zu haben glaubten, läßt sich zeigen, daß sich im Umfange der hier besprochenen Versuche diese Katalyse hätte stark bemerkbar machen müssen; es ist also, worauf *Sigalla* und *Herbo* ausdrücklich hinweisen, die Ordnung der Autoxydation in Bezug auf J₂ in der Tat Null.

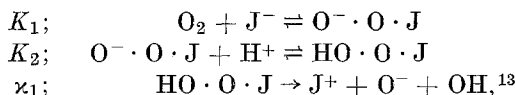
¹⁰ $\Delta F_{298}^\circ = 14281 \text{ cal.}$

¹¹ In Zusammenhalt mit einer von den Autoren diskutierten Arbeit von *M. H. Boyer* und *J. B. Ramsey* [*J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 3802 (1953)] über das System Sauerstoff, Jodion, Pervanadylion ist für die ersten beiden Schritte Gleichgewicht vorauszusetzen, während der dritte Schritt als geschwindigkeitsbestimmend zu betrachten ist.

¹² Siehe Anm. ¹⁰.

indessen ist, wie bereits bemerkt, gerade das Gegenteil der Fall; Alkalinität ist es, die, wie weithin aus der Literatur hervorgeht, so gut wie durchwegs der Oxydation durch Sauerstoff zustatten kommt.

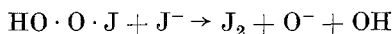
Die H^+ -Ion-Funktion im vorliegenden Falle scheint mir vielmehr das Ergebnis nicht eines primären, sondern eines sekundären Schrittes zu sein, mag dieser nun im Gleichgewicht oder geschwindigkeitsbestimmend verlaufen. In Verfolg des wiederholt dargelegten und, wie ich glaube, bewährten Autoxydationsschemas trug der erstgenannten Möglichkeit unter den beiden seinerzeit² entwickelten Mechanismen jene Reaktionsfolge Rechnung, bei der H^+ -Ion nicht als Katalysator, sondern als dem J^- -Ion gleichberechtigter Partner eingeführt wurde, mit O_2 -Bindung — nicht an ein Kation, sondern an ein Anion — an Jodion bei gleichzeitigem electron transfer vom Jodion an das O_2 -Molekül:



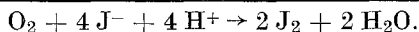
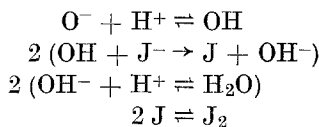
doch könnte auch eine Anion-, nämlich Jodion-Katalyse der Jodion-Autoxydation vorliegen, indem der zweite der eben angeschriebenen Schritte nicht im Gleichgewicht verlaufend erachtet wird, sondern geschwindigkeitsbestimmend wäre:



gefolgt von schnellem Ablauf der Umsetzung¹⁴



und der weiteren Schritte:



Jeder dieser Mechanismen führt zu der von *Sigalla* und *Herbo* ermittelten Kinetik:

$$\begin{aligned} \frac{d(J_2)}{dt} &= \varkappa_1 [HO \cdot O \cdot J] = \varkappa_1 K_1 K_2 [O_2] [J^-] [H^+] \\ \text{bzw.} &= \varkappa_2 [O^- \cdot O \cdot J] [H^+] = \varkappa_2 K_1 [O_2] [J^-] [H^+]. \end{aligned}$$

¹³ Über die Folgeschritte vergl. die in Anm.² zweitzitierte Publikation, S. 725.

¹⁴ Diesfalls läge eine z. B. der Ferroion-Autoxydation nicht unähnliche Reaktionsweise vor.