

275. Anton Kailan:

Bemerkung zu der Abhandlung der HHrn. Robert Schwarz und Walter Friedrich »Über die Beeinflussung der Platin-Katalyse des Hydroperoxyds durch Röntgen-Strahlen.«

(Eingegangen am 25. April 1922.)

In ihrer kürzlich in dieser Zeitschrift¹⁾ erschienenen interessanten Mitteilung bemerken die HHrn. Schwarz und Friedrich (S. 1047): »Wie aus Fig. 1 u. 2 (S. 1049) hervorgeht, folgen die Versuche mit unbestrahltem Platinol den Gesetzen einer Gleichung erster Ordnung. Dieser Schluß wird anscheinend daraus gezogen, daß in den Fig. 1 und 2, in denen die Zeiten als Abszissen, die $\log \frac{a}{a-x}$ als Ordinaten aufgetragen sind, die so erhaltenen Punkte ungefähr auf einer Geraden liegen²⁾. Indessen geht letztere auch nicht annähernd durch den Nullpunkt. Tatsächlich ist auch bei den mitgeteilten, mit »30-proz.« H_2O_2 ausgeführten Versuchen, sei es mit, sei es ohne Bestrahlung, der Reaktionsverlauf kein monomolekularer, sondern die $k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ zeigen durchwegs einen stark absteigenden Gang. So sinken sie bei 1 a von 0.6525³⁾ auf 0.1544, bei 1 b von 0.7533 auf 0.2133.

Daß es sich hier nicht um einen monomolekularen Reaktionsverlauf handeln kann, ergibt sich auch daraus, daß die k_1 nicht unabhängig von der Anfangskonzentration sind, sondern mit sinkender Anfangskonzentration stark abnehmen, was ebenso wie das Absinken der k_1 in den einzelnen Versuchsreihen auf eine Reaktion höherer Ordnung hindeutet. So ergibt sich bei 11 b mit »10-proz.« H_2O_2 — die Lösung war nach der nach 1 Min. ausgeführten Titration allerdings nur mehr 2.53-n., entsprechend 4.3 % H_2O_2 — nach 1 Stde. $k_1 = 0.1153$, also ein mehr als 6-mal kleinerer Wert als bei 1 b mit ursprünglich 14.45-n. H_2O_2 (0.7535).

¹⁾ B. 55, 1040 [1922].

²⁾ Bei Fig. 1, die sich auf die Versuche 2a und 2b bezieht, fehlt der b-Wert für $t = 1$ (0.535); er würde beträchtlich unterhalb der Geraden liegen. In Fig. 4 sind die Zeiten durchwegs um 1 Stde. zu klein eingetragen. Nach Richtigstellung geht die Gerade durch den Nullpunkt und zeigt somit, daß bei dieser geringeren H_2O_2 -Konzentration (3 %) der Reaktionsverlauf bereits ein monomolekularer ist.

³⁾ Dieser Wert fehlt im Original, der angegebene 0.78319 gehört zu 4.8 ccm, ebenso gehören die folgenden log-Werte hier immer zu den eine Zeile tiefer stehenden ccm.

Dagegen behalten die bimolekularen Koeffizienten $k_2 = \frac{1}{at} \frac{x}{a-x}$ bei »30-proz.« H_2O_2 in den einzelnen Blindversuchsreihen viel eher ihren Wert bei als die k_1 ; bei den betreffenden Bestrahlungsversuchen zeigen die k_2 dort, wo $Pt + H_2O_2$ bestrahlt wurde (1, 2), einen absteigenden Gang, der bei den übrigen, wo Pt -Sol allein bestrahlt wurde, fehlt oder auf den Versuchsbeginn (4) beschränkt bleibt. Im Gegensatz dazu zeigen bei dem Versuche 11a und 11b über Platin-Katalyse von anfänglich ca. 4-proz. H_2O_2 die k_2 einen sehr stark ansteigenden Gang von 0.094 auf 0.246, bzw. von 0.120 auf 0.299, während die k_1 nur bei 11a ein — vielleicht durch nicht konstant gehaltene Temperatur bedingtes — schwaches Ansteigen von 0.0903 auf 0.1108 aufweisen, bei 11b aber keinen Gang haben¹⁾.

Es ist somit der Reaktionsverlauf bei der Platin-Katalyse von 4-proz. H_2O_2 bereits praktisch ein monomolekularer, ebenso wie dies G. Bredig und R. Müller von Berneck²⁾ in ihrer klassischen Arbeit über die Platin-Katalyse für neutrale und saure H_2O_2 -Lösungen, die etwa 0.1-normal und darunter waren, nachgewiesen haben, und wie sich dies auch für die Zersetzung von ähnlich verdünnten H_2O_2 -Lösungen im ultravioletten Licht und in der Radium-Strahlung ergibt. Bei der Platin-Katalyse ursprünglich 20—30-proz. H_2O_2 -Lösungen zeigt sich dagegen nach den Versuchen der HHrn. Schwarz und Friedrich jedenfalls kein monomolekularer, sondern eher ein bimolekularer Reaktionsverlauf, der also der Gleichung $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$ entsprechen würde.

Bei den Versuchen über die Zersetzung durch Katalase sinken auch bei ursprünglich nur etwa 3—4-proz. H_2O_2 -Lösungen³⁾ die k_1 sowohl bei den Bestrahlungs- als auch bei den Blindversuchen in den einzelnen Versuchsreihen sehr beträchtlich, behalten dagegen bei Versuchen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen wenigstens angenähert für gleiche Reaktionszeiten den gleichen Wert. Vermutlich ist also auch hier ebenso wie bei der Platin-Katalyse ungefähr gleichkonzentrierter H_2O_2 -Lösungen der Reaktionsverlauf praktisch nur ein monomolekularer und das Absinken der betreffenden Koeffizienten bedingt

¹⁾ Nur der erste Wert (0.1153) ist etwas kleiner als die übrigen (0.1254, 0.1259, 0.1264, 0.1279, 0.1284).

²⁾ Ph. Ch. 31, 258 [1899].

³⁾ Der angegebene Anfangsverbrauch für das »1-proz.« H_2O_2 (Tab. 16, 17) ist größer (26—27.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Permanganat für anscheinend 1 ccm) als für das »10-proz.« (Tab. 11, 24.5—25.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Permanganat). Die Lösungen der Tab. 16 u. 17 waren also, falls nicht mehr als 1 ccm titriert wurde, zu Versuchsbeginn etwa 4-proz.

durch die von den Autoren erwähnte zerstörende Wirkung der H_2O_2 auf die Katalase.

Wien, I. Chemisches Laboratorium der Universität.

Nachschrift von R. Schwarz und W. Friedrich.

(Eingegangen am 14. Juni 1922.)

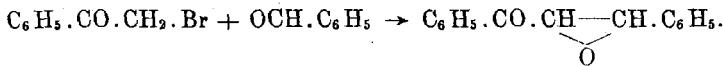
Wir möchten uns der Ansicht des Hrn. Kailan, daß es sich bei der katalytischen Zersetzung des hochprozentigen Hydroperoxyds um eine bimolekulare Reaktion handelt, auf Grund des oben geschilderten Befundes anschließen. Daß wir den bei 30-proz. Hydroperoxyd vom monomolekularen Typus abweichenden Verlauf übersahen, erklärt sich daraus, daß wir unser Hauptaugenmerk der photochemischen Seite des Vorgangs zuwendeten.

Freiburg i. B., 12. Juni 1922.

276. K. Hugo Bauer und Fritz Werner:
Über die Kondensation von α -Halogen-ketonen mit Aldehyden.

(Eingegangen am 1. Juli 1922.)

O. Widman¹⁾ hat ω -Brom- oder ω -Chlor-acetophenon mit Aldehyden unter Verwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel kondensiert und dabei unter Eliminierung des Halogens Benzoyl-oxidoäthane erhalten, z. B.:



Es hat sich nun gezeigt, daß die Kondensation auch in normaler Weise ohne Entfernung des Halogens möglich ist, wenn man dieselbe mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff ausführt. Die Verwendung dieser Säuren als Kondensationsmittel lag nahe, da ja schon lange bekannt ist, daß sich Aldehyde mit reaktionsfähigen CH_2 - oder CH_3 -Gruppen unter dem Einflusse von Halogenwasserstoff kondensieren lassen. In dem vorliegenden Falle handelte es sich um die Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels; als solches hat sich der Eisessig sehr gut bewährt. Diese Art der Kondensation wurde in erster Linie an ω -Brom-acetophenon und einigen substituierten ω -Chlor-acetophenonen studiert und dann auch auf das Mono-chlor-aceton ausgedehnt. In allen bis jetzt untersuchten Fällen dürfte die Reaktion zu α, β -ungesättigten α -Halogen-ketonen

¹⁾ B. 49, 477 [1916].