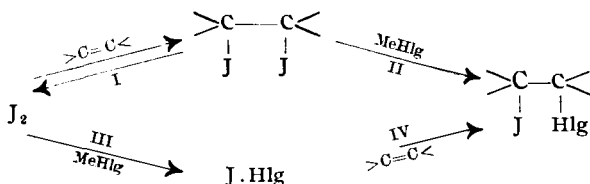


89. L. Birckenbach, J. Goubeau und H. G. Krall: Nachweis der Jod-Misch-halogene durch Geschwindigkeits-Messungen der Reaktion Cyclohexen und Jod in Gegenwart von Schwermetallsalzen (XXXI. Mitteil.¹⁾ zur Kenntnis der Pseudohalogene.)

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 6. Januar 1936.)

Wie wir früher darlegten²⁾, verläuft die Gesamtreaktion $C_6H_{10} + J_2 + MeHlg = C_6H_{10}J.Hlg + MeJ$ nachstehendem Schema gemäß entweder über Reaktionsfolge I \rightarrow II oder III \rightarrow IV, nach unseren bisherigen Ermittlungen mit großer Wahrscheinlichkeit über III \rightarrow IV, also über die Jod-Misch-halogene:



Hlg = negativ einwertiger Rest (Pseudohalogen); Me = einwertiges Metall.

Um den exakten Beweis dafür zu erbringen, haben wir Messungen der Reaktions-Geschwindigkeiten vorgenommen. Da es bei diesen Umsetzungen niemals gelang, eines der beiden Reaktions-Zwischenprodukte ($C_6H_{10}J_2$ bzw. $J.Hlg$) nachzuweisen, kann gefolgert werden, daß die Nachfolge-Reaktionen (II bzw. IV) mindestens ebenso rasch ablaufen wie die Reaktionen I bzw. III. Aller Voraussicht nach sind sie rascher, so daß I und III als geschwindigkeits-bestimmend zu betrachten sind. Gelingt es sonach, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion und einer Teilreaktion zu messen, so läßt sich aus dem Ergebnis der Anteil der beiden Reaktionen am Gesamtverlauf ermitteln. Die für Geschwindigkeits-Messungen geeignetste Reaktion ist I, ungünstig ist III, weil die äußerst reaktionsfähigen Jod-Misch-halogene entstehen³⁾. Daher wählten wir Reaktion I und die Gesamt-Reaktion.

Anlagerung von Jod an Cyclohexen.

Viele Anlagerungs-Beispiele von Halogen an die C : C-Doppelbindung⁴⁾ ergaben übereinstimmend bimolekularen Verlauf; die rückläufige Reaktion ist monomolekular. Die Reaktions-Geschwindigkeiten erwiesen sich als abhängig, außer vom Lösungsmittel, von der Gegenwart von Fremdstoffen, wie Halogenwasserstoffe⁵⁾, Halogene⁶⁾ bzw. Halogen-Ionen⁷⁾, und vornehmlich von

¹⁾ XXIX. u. XXX. Mitteil.: B. **68**, 895, 912 [1935].

²⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. **67**, 1420 [1934].

³⁾ Birckenbach u. Goubeau, B. **65**, 395 [1932], **66**, 1280 [1933]; vergl. auch bei W. Bockemüller u. F. W. Hoffmann, A. **519**, 165 [1935], die entsprechenden Chlorverbindungen.

⁴⁾ z. B. Herz u. Mylius, B. **39**, 3816 [1906]; Bauer u. Moser, B. **40**, 918 [1907]; K. A. Hofmann u. Kirmreuther, B. **42**, 4481 [1909]; Caughley u. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1323.

⁵⁾ Williams u. James, Journ. chem. Soc. London **1928**, 343.

⁶⁾ Polissar, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 956 [1930].

⁷⁾ Moelwyn, Hughes u. Legard, Journ. chem. Soc. London **1933**, 424.

Licht. Deshalb wurden Messungen in Toluol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther unter vollkommenem Licht-Ausschluß ausgeführt.

Unter der Annahme, daß die Reaktion in folgender Weise vonstatten geht: $C_6H_{10} + J_2 \rightleftharpoons C_6H_{10}J_2$, gilt die Beziehung:

$$dx/dt = k_1 (a-x) (b-x) - k_2 x \dots \dots \dots (1)$$

a = Konzentration von C_6H_{10} , b = Konzentration von J_2 , x = Konzentration von $C_6H_{10}J_2$; k_1 = Konstante der Bildungs-Reaktion, k_2 = Konstante der Zerfalls-Reaktion.

Da das Gleichgewicht in den weitaus meisten Fällen bei 60% und tiefer lag, mußte zur Erzielung brauchbarer Resultate — im Gegensatz zu der Mehrzahl der bislang untersuchten Fälle — die Zerfalls-Reaktion von Anfang an berücksichtigt werden. Hieraus folgte auch eine große Unbeständigkeit des 1.2-Dijod-cyclohexans, an der die direkte Bestimmung von k^2 scheiterte. Diese erfolgte auf rechnerischem Wege, weshalb die Gleichung (1) integriert werden mußte:

$$a > b; k_1/k_2 = K$$

K. 2.303

$$k_1 = \frac{t \sqrt{K^2 (b-a)^2 + 2K(a+b) + 1}}{x(Kb + Ka + 1 - \sqrt{K^2 (b-a)^2 + 2K(a+b) + 1}) - 2abK} \times \dots \dots (2)$$

a = b

$$k_1 = \frac{K.2.303}{t \sqrt{4Ka + 1}} \log \frac{x(2Ka + 1 - \sqrt{4Ka + 1}) - 2a^2K}{x(2Ka + 1 + \sqrt{4Ka + 1}) - 2a^2K} \dots \dots \dots (3)$$

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Versuchs-Ergebnisse zusammengestellt; wir fügen hinzu, daß sie innerhalb der Fehlergrenz der obigen Formel entsprechen und damit das dieser Gleichung zugrundeliegende Reaktions-Schema bestätigen; ferner, daß auch die van't Hoffsche Differentialformel mit befriedigender Genauigkeit für die Anlagerungs-Reaktion bimolekularen Verlauf erbringt.

Tabelle 1: Lage des Gleichgewichts (Gl) in % $C_6H_{10}J_2$ und Geschwindigkeits-Konstanten K, k_1 und k_2 der Reaktion $C_6H_{10} + J_2 \rightleftharpoons C_6H_{10}J_2$ in drei verschiedenen Lösungsmitteln bei 0° und 25°.

t	Mola- rität	Toluol				Tetrachlorkohlenstoff				Diäthyläther			
		Gl	K.10 ⁻¹	k ₁ .10 ¹	k ₂ .10 ²	Gl	K.10 ⁻¹	k ₁ .10 ¹	k ₂ .10 ²	Gl	K.10 ⁻¹	k ₁ .10 ¹	k ₂ .10 ²
0°	0.2	79	9.2	1.1	1.2					54	1.2	0.11	0.91
	0.1	71	8.2	0.92	1.1					39	1.0	0.020	0.21
	0.05	63	9.2	0.23	0.25					38	2.0	0.012	0.06
	0.025	52	8.8	0.14	0.16	67	24	0.033	0.014	30			
	0.0125	47	13.4	0.025	0.019	62	34	0.017	0.005	25			
	0.00625	34	12.5	0.018	0.014					20			
25°	0.1									25	0.43	0.050	1.2
	0.05									16	0.45	0.025	0.56

Gleichgewichts-Lage und Geschwindigkeits-Konstanten erwiesen sich als stark abhängig von der Natur des Lösungsmittels, wie schon von verschiedenen Seiten festgestellt worden ist. Die niedere Lage des Gleichgewichts und die verlangsamte Bildungs-Reaktion in Äther, führen wir darauf zurück, daß

dieser Jod in Form einer lockeren Molekülverbindung festhält und dessen Reaktionsfähigkeit herabmindert⁸⁾. Von den beiden anderen, Jod violett lösenden Mitteln hat Toluol auffallend hohe Geschwindigkeits-Konstanten, Tetrachlorkohlenstoff die niedrigsten in Übereinstimmung mit älteren Beobachtungen.

Aus den Ergebnissen in Äther bei 0 und 25° wurde die Wärmetönung der Reaktion zu 5,8 Cal/Mol errechnet. Dieser Wert liegt beträchtlich niedriger als die von anderer Seite angegebenen Reaktionswärmen für die Anlagerung von Jod an eine olefinische Doppelbindung, z. B. Allylalkohol 12.3 Cal⁴⁾, Äthylen 11.3 Cal⁶⁾. Dieser tiefe Wert läßt sich mit der Besonderheit der cyclischen Doppelbindung erklären, für die Williams und James⁵⁾ keine meßbare Addition von Brom feststellten.

Jod und Cyclohexen in Gegenwart von Metallsalzen.

Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion wurde, weil Äther das brauchbarste Medium ist²⁾, nur im Gebiet der 0.1-molaren ätherischen Lösungen ermittelt.

Angenommen, die Reaktion erfolge über I→II, so gilt, da die Rückreaktion in diesem Falle wegfällt:

$$dx/dt = k_I (a-x)(b-x) \text{ bzw. für } a = b: dx/dt = k_I (a-x)^2 \dots (4)$$

in integrierter Form:

$$k_I = 1/t \cdot x/(a-x) a \dots (5)$$

Dabei ist k_I dem k_I der Anlagerungs-Reaktion gleich und kann nur dann kleinere Werte annehmen, wenn die Folge-Reaktion II mit geringerer Geschwindigkeit abläuft. Größere Geschwindigkeiten können nicht auftreten, wenn die Gesamtreaktion ausschließlich auf dem Wege I→II vor sich geht.

Findet hingegen die Gesamtreaktion über III→IV statt, so ist ein heterogener Vorgang flüssig/fest, die Reaktion III ($J_2 + AgHlg = JHlg + AgJ$), beteiligt und es gilt⁹⁾:

$$dx/dt = k \cdot F \cdot D/l (a-x) \dots (6)$$

F = Oberfläche der festen Phase, D = Diffusions-Konstante, l = Dicke der Diffusions-Schicht, $(a-x)$ = Konzentration des flüssigen Reaktions-Teilnehmers.

Durch Integration wird erhalten:

$$k \cdot F \cdot D/l = k_{III} = 1/t \ln a/a-x \dots (7)$$

Gleichungen (6) und (7) gelten nicht genau für unseren Fall wegen Vernachlässigung eines festen Reaktionsproduktes (AgJ). Absolutbestimmungen von k hätten zur Voraussetzung die Bestimmung von Oberfläche, Teilchengröße, Aktivierungs- und Auflockerungs-Energien, Diffusions-Geschwindigkeiten und Dicken von Diffusions-Schichten¹⁰⁾, Bestimmungen, die über den Rahmen unserer Aufgabe hinausgegangen wären. Wir berechneten aus unseren Versuchs-Ergebnissen k_{III} , worin die Größen F , D und l als Unbekannte eingeschlossen sind. Da demnach k_{III} keine Absolutgröße ist, ist ein direkter Vergleich mit k_I nicht möglich. Die Ergebnisse gestatteten jedoch trotzdem

⁸⁾ Gróh u. Takács, Ztschr. physikal. Chem. (A) **149**, 195 [1930].

⁹⁾ Nernst, Ztschr. physikal. Chem. **47**, 52 [1904]; Brunner, Ztschr. physikal. Chem. **47**, 56 [1904].

¹⁰⁾ vergl. K. Fischbeck, Ztschr. Elektrochem. **40**, 378 [1934]; H. W. Kohlshütter, Ztschr. angew. Chem. **47**, 753 [1934].

eine eindeutige Entscheidung zwischen I und III zu treffen, da die Werte dx/dt der beiden Reaktionen einen Vergleich zulassen.

In Tabelle 2 sind die Versuchs-Ergebnisse zusammengestellt, und zwar k_I berechnet auf Reaktion I nach (5), k_{III} auf Reaktion III nach (7). Da den Messungen die Total-reaktion, also gegebenenfalls I und III, zu Grunde liegt, so sind die k -Werte zu hoch. Da aber, wie später zu ersehen ist (Tabelle 4), der Reaktions-Anteil I ein äußerst geringer ist, so ist diese Vereinfachung praktisch zulässig. Die Konstanten k_I wie k_{III} zeigten einen starken Gang (s. Versuchs-Teil), weshalb in Tabelle 2 die jeweils ersten, meist nach 15 Min. erhaltenen Werte eingesetzt wurden. Sie stellen somit die Anfangs-Geschwindigkeiten dar.

Tabelle 2: Reaktions-Konstanten k_I und k_{III} der Reaktion $C_6H_{10} + J_2 + AgHlg \rightarrow C_6H_{10}HlgJ + AgJ$ in 0.1-molarer ätherischer Lösung.

	Mol zu = ges. Subst.	AgNCO	AgClO ₄	AgNO ₂	PbCl ₂
k_I	0.2	0.82	0.55	0.33	0.056
	0.5	5.6		0.96	
	1.0			2.1	0.17
k_{III}	0.2	0.053	0.039	0.023	0.0047
	0.5	0.103		0.059	
	1.0			0.096	0.0096

Schlußfolgerungen.

Beim Vergleich der Reaktions-Konstanten k_I mit der Konstanten k_I der Reaktion $C_6H_{10} + J_2 \rightarrow C_6H_{10}J_2$, die unter gleichen experimentellen Bedingungen, nämlich 0° und 0.1-molare ätherische Lösung, zu 0.0020 ermittelt wurde, ergibt sich, daß die Konstanten in Gegenwart von Metallsalzen $3 \cdot 10^1$ — $3 \cdot 10^3$ -mal größer sind. Ignoriert man die Tatsache, daß sich k_I aus den Versuchen in keiner Weise als Konstante ergibt, so folgert aus dieser großen Steigerung der Reaktions-Geschwindigkeit allein, daß jedenfalls ein anderer Umsetzungsprozeß vorliegen muß. Wollte man dies mit dem Hereinspielen einer Katalyse der Reaktion durch das anwesende Metallsalz erklären, so würde damit wohl die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Art des Salzes übereinstimmen, keinesfalls aber die starke Abhängigkeit von der Menge des Salzes, die in Tabelle 2 sehr deutlich in Erscheinung tritt.

Diese Abhängigkeit von Art und Menge des Salzes findet ihre zufriedenstellende Erklärung in der Annahme einer Beteiligung des Salzes an der Reaktion gemäß Vorgang III, da dann die Oberfläche des Salzes mit in die Gleichung eingeht (6). Wir können bei gleichem Pulver die Oberfläche ungefähr proportional dem Gewicht ansetzen. Wählen wir bei unseren Versuchen einen willkürlichen Maßstab, etwa 0.2, 0.5 und 1.0 (entsprechend den angewandten Molen) und setzen diese Werte ein in die Gleichung:

$$k_{III} = jk \cdot F \cdot D/l$$

unter der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß D und l gleich bleiben, und errechnen daraus ein k_{III} (unabhängig von der Oberfläche), so zeigen die Werte eine Konstanz, die unter diesen vereinfachenden Annahmen bemerkenswert ist.

Tabelle 3: Konstante k_{III} , unabhängig von der Oberfläche.

Mol. Subst.	AgNCO	AgNO ₂	PbCl ₂
0.2	0.26	0.115	0.023
0.5	0.21	0.118	
1.0		0.096	0.019

Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von der Art des Salzes ist durch die Annahme der Beteiligung des Salzes an der Reaktion eine Selbstverständlichkeit. Neben der verschiedenen Oberflächen-Ausbildung spielt dabei nach früheren Versuchen vor allem der Bindungs-Charakter des Salzes eine bedeutsame Rolle²⁾. Durch die Reaktion verringert sich dauernd die Oberfläche des Salzes. Andererseits bildet sich eine Schicht Silberjodid aus, so daß sich während der Reaktion die drei Größen F , D und 1 dauernd ändern und damit auch k_{III} ; da F ab- und 1 zunimmt — durch die Abscheidung von Silberjodid —, so wird es sich gegen kleinere Werte bewegen; was mit den Versuchs-Ergebnissen übereinstimmt.

Der schon früher festgestellte Unterschied im Verhalten von Silber- und Bleisalzen, den jüngst Bockemüller und Hoffmann³⁾ bestätigen konnten, tritt auch bei den quantitativen Messungen deutlich in Erscheinung. Dies zeigt Tabelle 4, in welcher der Anteil der Reaktion I an der Gesamtreaktion dargestellt ist, der sich leicht mit Hilfe der Konstanten $k_1 = 0.0020$ und den Werten dx/dt der Gesamtreaktion errechnen läßt.

Tabelle 4: Anteil der Reaktion I am Gesamtverlauf in Prozenten.

Mol. Subst.	AgNCO	AgClO ₄	AgNO ₂	PbCl ₂
0.2	0.6	0.7	1.2	4.8
0.5	0.4		0.5	
1.0			0.4	2.7

Beschreibung der Versuche.

Die angewandten, reinen Lösungsmittel (Merck) wurden sorgfältig getrocknet, Toluol über CaCl₂, Tetrachlorkohlenstoff über P₂O₅, Äther über Natrium. Cyclohexen (Merck) wurde ebenfalls mittels Natriums getrocknet und mehrfach fraktioniert destilliert (Sdp. 84.0°). Jod (Merck) 2-mal sublimiert, kam ohne weitere Reinigung zur Anwendung. Die Darstellung und Trocknung der Schwermetallsalze erfolgte in der früher beschriebenen Weise²⁾.

Ausgangs-Lösungen waren 0.5-molare Lösungen von Cyclohexen in den angeführten Lösungsmitteln, die im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur (0° bzw. 25.0°) gebracht wurden. Die benötigte Menge Jod wurde in Wägegläschen abgewogen, in völlig geschwärzten Meßkolben gelöst und mindestens 12 Stdn. im Thermostaten zum vollständigen Temperatur-Ausgleich belassen. Dazu wurde die berechnete Menge 0.5-molare Cyclohexen-Lösung gegeben und dann mit temperiertem Lösungsmittel bis zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt.

Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Bestimmung des freien Jods gemessen. Zu diesem Zweck wurde ein aliquoter Teil der Reaktions-Lösung in neutrale, eis-gekühlte Kaliumjodid-Lösung gebracht und das vorhandene Jod mit n_{10} - bzw. n_{20} -Na₂S₂O₃-Lösung titriert. Die große Unbeständigkeit

des entstandenen 1.2-Dijod-cyclohexans, die sich in dauerndem Nachbläuen der Lösung bemerkbar machte, erforderte sehr rasches Arbeiten. Es wurde deshalb möglichst schnell bis zum ersten Verschwinden der Blaufärbung titriert; dadurch wurde die Titrations-Genauigkeit verringert, weshalb die Werte nur auf 0.1 ccm angegeben wurden.

Die Gleichgewichts-Konzentration, welche die Berechnung der Konstante K ermöglichte, ergab sich durch Gleichheit der Jod-Konzentration über eine längere Zeitspanne (mindestens eine Woche).

Der Ansatz mit den Schwermetallsalzen erfolgte in ähnlicher Weise, nur wurden zum Schluß Cyclohexen und Jod sofort nach ihrer Mischung zum temperierten Salz gegeben. Die Reaktion wurde in geschwätzten Rundkolben vorgenommen, die mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen waren. Durch die eine Bohrung wurde der Rührer mit Quecksilber-Verschluß eingeführt, um die Feuchtigkeit auszuschließen, die zweite Bohrung diente zur Probe-Entnahme, welche durch Aufsaugung durch eine Filterplatte erfolgte, um Fehler bei der Titration durch mitgerissenes Schwermetallsalz zu vermeiden. Da sich gezeigt hatte, daß die Thiosulfat-Titration keine eindeutigen Werte ergab — es wurden bei Farblosigkeit der Lösung noch immer merkliche Mengen Thiosulfat verbraucht —, so wurde gleichzeitig in einer Probe das Jod nach Reduktion mit schwefliger Säure mit Silbernitrat bestimmt. Dementsprechend finden sich bei den Schwermetallsalz-Versuchen auch (a—x)-Werte angegeben für Thiosulfat (S) und für Silbernitrat (Ag). Welcher der beiden Werte der Berechnung zugrunde gelegt wurde, wird am Schluß in der kurzen Besprechung der Ergebnisse angegeben und begründet.

Von den ausgeführten Versuchs-Reihen wird für jedes Lösungsmittel und Salz, für jede Molarität und Temperatur jeweils nur ein einziges Beispiel angeführt.

K = Gleichgewichts-Konstante; k_1 = Konstante der Bildungs-Reaktion; k_I = Konstante der Gesamt-Reaktion, berechnet nach (5); k_{III} = Konstante der Gesamt-Reaktion, berechnet nach (7).

Toluol

Molarität: 0.1962; $t = 0.0^\circ$; $K = 92$; $k_1 = 0.11$.

Z*) in Min.	0	15	25	35	45	65	95	120	∞
a—x	39.2	24.9	23.3	20.6	19.7	17.9	16.1	15.0	8.2
k_1	—	(0.20)	0.14	0.14	0.12	0.11	0.09	0.08	—

Molarität: 0.100; $t = 0.0^\circ$; $K = 82$; $k_1 = 0.092$.

Z in Min.	0	10	22	30	40	50
a—x	40.0	35.8	32.8	30.6	28.8	27.3
$k_1 \cdot 10$	—	(1.13)	1.01	1.04	1.02	0.97
Z in Min.	60	70	90	110	130	∞
a—x	26.2	25.1	24.1	22.6	21.4	11.8
$k_1 \cdot 10$	0.92	0.89	0.78	0.82	0.79	—

Molarität: 0.050; $t = 0.0^\circ$; $K = 92$; $k_1 = 0.023$.

Z in Min.	0	70	130	190	300	420	1440	∞
a—x	20.0	18.2	17.2	16.4	15.2	14.2	9.6	7.4
$k_1 \cdot 10$	—	0.28	0.26	0.24	0.22	0.20	0.20	—

*) Z = Zeit; in den Formeln S. 477 mit t bezeichnet.

Molarität: 0.025; $t = 0.0^\circ$; $K = 88$; $k_1 = 0.014$.

Z in Stdn.	0	2	3	24	48	72	120	∞
a—x	20.0	18.8	18.7	14.7	12.1	10.3	10.0	9.7
$k_1 \cdot 10$	—	(0.23)	0.15	0.11	0.14	0.16	0.14	—

Molarität: 0.0125; $t = 0.0^\circ$; $K = 134$; $k_1 = 0.0025$.

Z in Tgn.	0	3	6	9	13	18	∞
a—x	10.0	8.5	7.3	6.6	6.2	6.0	5.3
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.25	0.26	0.26	0.21	(0.17)	—

Molarität: 0.00625; $t = 0.0^\circ$; $K = 125$; $k_1 = 0.0018$.

Z in Tgn.	0	3	6	9	13	18	∞
a—x	5.0	4.8	4.5	4.4	4.2	3.9	3.3
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.16	0.20	0.17	0.19	0.19	—

Tetrachlorkohlenstoff.

Molarität: 0.025; $t = 0.0^\circ$; $K = 240$; $k_1 = 0.0033$.

Z in Tgn.	0	6	10	15	21	33	∞
a—x	20.0	10.7	9.4	8.5	8.0	7.2	6.7
$k_1 \cdot 10^2$	—	(0.45)	0.38	0.34	0.29	0.30	—

Molarität: 0.0125; $t = 0.0^\circ$; $K = 340$; $k_1 = 0.0017$.

Z in Tgn.	0	40	43	48	64	76	∞
a—x	10.0	5.1	4.8	4.7	4.5	4.2	3.8
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.17	0.18	0.18	0.17	0.17	—

Äther.

Molarität: 0.200; $t = 0.0^\circ$; $K = 12$; $k_1 = 0.011$.

Z in Stdn.	0	1	2	3	4	5	7	∞
a—x	40.0	33.4	31.8	29.5	27.9	27.3	24.9	18.6
$k_1 \cdot 10$	—	(0.17)	0.11	0.11	0.12	0.10	0.10	—

Molarität: 0.100; $t = 0.0^\circ$; $K = 10.5$; $k_1 = 0.0020$.

Z in Stdn.	0	3	6	24	27	30	48	96	∞
a—x	39.1	37.1	36.3	30.8	30.2	29.6	27.0	24.5	23.8
$k_1 \cdot 10^2$	—	(0.27)	0.22	0.20	0.20	0.22	0.20	0.20	—

Molarität: 0.050; $t = 0.0^\circ$; $K = 20$; $k_1 = 0.0012$.

Z in Tgn.	0	5	7	13	20	∞
a—x	20.0	14.5	13.9	13.8	13.5	12.1
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.14	0.12	0.13	0.10	—

Molarität: 0.100; $t = 25.0^\circ$; $K = 4.3$; $k_1 = 0.0050$.

Z in Stdn.	0	1	2	3	4	6	7	9.5	24	∞
a—x	39.1	38.0	36.7	35.9	35.1	33.9	32.9	32.5	30.5	29.5
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.48	0.57	0.52	0.53	0.52	0.48	0.45	0.43	—

Molarität: 0.050; $t = 25.0^\circ$; $K = 4.5$; $k_1 = 0.0025$.

Z in Stdn.	0	9	24	33	48	∞
a—x	20.0	18.8	17.9	17.6	17.2	16.8
$k_1 \cdot 10^2$	—	0.28	0.24	0.25	0.24	—

Molarität 0.100; Zusatz 0.2 Mol Silbernitrit; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	30	60	300	480
a—x (S)	20.0	10.3	8.8	7.2	6.4
a—x (Ag)	20.0	10.1	7.9	6.1	4.7
k _I	—	0.33	0.25	0.08	0.07
k _{III} .10	—	0.23	0.07	0.04	0.03

Molarität: 0.100; Zusatz 0.5 Mol Silbernitrit; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	15	30	60	120	180
a—x (S)	20.0	9.2	8.0	7.6	4.6	3.5
a—x (Ag)	20.0	8.3	6.8	6.2	3.0	1.2
k _I	—	0.96	0.67	0.37	0.28	0.87
k _{III} .10	—	0.59	0.36	0.20	0.16	0.16

Molarität: 0.100; Zusatz 1.0 Mol Silbernitrit; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	15	30	60
a—x (S)	20.0	6.5	4.6	2.4
a—x (Ag)	20.0	4.8	2.5	0.0
k _I	—	2.1	2.3	—
k _{III} .10	—	0.96	0.69	—

Molarität: 0.100; Zusatz 0.2 Mol Silbercyanat; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	15	60	120	180	360	480
a—x (S)	20.0	9.4	7.0	5.2	3.3	1.4	0.8
a—x (Ag)	20.0	9.1	6.6	4.8	3.1	1.0	0.8
k _I	—	0.82	0.33	0.25	0.32	0.53	0.54
k _{III} .10	—	0.53	0.19	0.12	0.10	0.08	0.07

Molarität: 0.100; Zusatz 0.5 Mol Silbercyanat; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	15	45
a—x (S)	20.0	4.7	0.4
a—x (Ag)	20.0	4.3	0.0
k _I	—	5.6	—
k _{III}	—	0.10	—

Molarität: 0.100; Zusatz 0.2 Mol Silberperchlorat; $t = 0.0^\circ$.

Z in Min. . . .	0	15	60	120
a—x (S)	20.0	12.9	14.0	14.5
a—x (Ag)	20.0	12.0	10.7	5.7
a—x (ber.) . . .	20.0	11.1	7.4	0.0
k _I	—	0.55	0.28	—
k _{III} .10	—	0.39	0.17	—

Molarität: 0.100; Zusatz 0.2 Mol Bleichlorid; $t = 0.0^\circ$.

Z in Stdn. . . .	0	1	4	8
a—x	40.0	30.1	22.0	20.1
k _I .10	—	0.56	0.34	0.20
k _{III} .10 ²	—	0.47	0.20	0.14

Molarität: 0.100; Zusatz 1.0 Mol Bleichlorid; $t = 0.0^\circ$.

Z in Stdn. . . .	0	1	3	6	24
a—x	40.0	22.5	19.1	14.1	13.7
k _I .10	—	1.7	0.56	0.52	0.13
k _{III} .10 ²	—	0.96	0.40	0.22	0.07

Bei den Versuchen mit Toluol schied sich nach längerem Stehen, besonders in den konz. Lösungen, eine geringe Menge einer braunen, harzigen Masse aus, vielleicht ein Zersetzungs- oder Polymerisations-Produkt des Dijod-cyclohexans. Damit dürfte auch das Fallen der Reaktions-Konstante gegen Versuchs-Ende Erklärung finden.

In Tetrachlorkohlenstoff konnten nur Versuche unter 0.050-molar ausgeführt werden, da die Löslichkeit des Jods in Tetrachlorkohlenstoff bei 0° nur 0.6877 g auf 100 g Lösungsmittel beträgt¹¹⁾.

Bei den Versuchen mit Silbernitrit liegen die Thiosulfat-Werte höher als die Silbernitrat-Werte, d. h. der Oxydations-Wert der Lösung ist höher als dem vorhandenen Jod entspricht. Die Ursache liegt wahrscheinlich in einer geringfügigen Bildung von Stickstoffdioxyd, entstanden nach $\text{J} \cdot \text{NO}_2 + \text{AgNO}_2 \rightarrow \text{AgJ} + (\text{NO}_2)_2$. Dies zeigt besonders deutlich der Versuch mit 1.0 Mol Silbernitrit, bei dem nach 60 Min. die Lösung vollständig farblos war, kein Jod mehr enthielt und trotzdem einen merklichen Oxydations-Wert aufwies. Aus diesem Grunde wurden die Silbernitrat-Werte der Berechnung der Reaktions-Konstanten zugrunde gelegt.

Bei den Silbercyanat-Versuchen stimmten Thiosulfat- und Silbernitrat-Werte überein, so daß es gleichgültig war, welcher von beiden der Berechnung zugrunde gelegt wurde.

Beim Silberperchlorat ist die Diskrepanz der beiden Werte sehr beträchtlich, und keiner der beiden Werte gibt den wahren Wert ($a-x$) an, da die nach 120 Min. entnommene Probe trotz Farblosigkeit einen Jodgehalt von 5.7 ccm $n/10$ — AgNO_3 und einen Oxydations-Wert von ungefähr doppelter Höhe zeigte. Aus dieser Tatsache schlossen wir, daß eine Anreicherung von Jod-perchlorat ($\text{J} \cdot \text{ClO}_4$) erfolgt, d. h. daß die Reaktion IV, die Anlagerung an Cyclohexen, langsamer erfolgt, als die Bildungs-Reaktion III. Unter diesen Umständen berechneten wir die ($a-x$)-Werte unter der Annahme, daß die Differenz zwischen Thiosulfat- und Silbernitrat-Wert bedingt ist durch einen Gehalt an Jod-perchlorat.

90. W. John: Notiz zu meiner Arbeit: Über einige Imidazol-carbonsäure-ester¹⁾.

(Eingegangen am 14. Januar 1936.)

Hr. Prof. K. v. Auwers hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß die Kohlendioxyd-Abspaltung aus *N*-Carbonsäure-estern, wie ich sie beim Imidazol-1-carbonsäure-äthylester und dessen 4-Methyl-Homologen beschrieben habe, auch an anderen Beispielen beobachtet werden konnte. Durch den Hinweis auf die betreffenden Literatur-Stellen ist meine Arbeit zu vervollständigen. So spalten Indazol-*N*-carbonsäure-ester²⁾ und ebenso die entsprechenden Pyrazol-Derivate³⁾ Kohlendioxyd ab, dabei tritt unter Umständen das Alkyl auch an das benachbarte *N*-Atom über. Auch die *N*-Indazol-fettsäure-ester erleiden ähnliche charakteristische Spaltungen⁴⁾.

¹¹⁾ Hildebrand u. Jenks, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2185 [1920].

¹⁾ B. **68**, 2283 [1935]. ²⁾ B. **54**, 1747 [1921], **55**, 1118 [1922].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **110**, 239 [1925]. ⁴⁾ B. **59**, 96 [1926].
