

SUMMARY

In 0.1 to 0.5 M perchloric acid the oxidation by nitrous acid of the two reductones, ascorbic acid and phenyl hydroxytetronic acid, follows the rate law

$$v = k_3^{\text{OH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2] [\text{red}^{\text{O}}].$$

k_3^{OH} has been determined for both reductones in aqueous dioxan and for ascorbic acid in water.

In 0.5 to 2 M perchloric acid the rate follows HAMMETT's acidity function H_0 rather than J_0 or stoichiometric acid concentration.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

39. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure Teil III: Kinetik im Gebiet der TAYLOR'schen Gleichung

15. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von H. Dahn, Lotte Loewe und C. A. Bunton²⁾

(19. XI. 59)

Bei pH ca. 1,5 bis ca. 2,5 zeigt die Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO_2 einen rascheren Verlauf, als nach der in Teil II besprochenen säurekatalysierten Oxydation möglich ist. Ferner war die Reaktion höher als erster Ordnung in HNO_2 ; sie musste also prinzipiell anders verlaufen als die Säurekatalyse (Teil II). Die Reaktion wurde wiederum zuerst in Dioxan-Wasser studiert, weil hier durch den allgemein langsameren Verlauf mehr Variationen möglich waren.

In Dioxan-Wasser. Die kinetische Untersuchung der Oxydationsreaktion geschah wie in Teil I beschrieben: bei Anwesenheit von überschüssigem $[\text{H}^+]$ und $[\text{HNO}_2]$ wurde die Abnahme der Ascorbinsäure-Gesamtkonzentration $[\text{Asc}^{\text{s}}]$ als Funktion der Zeit spektrophotometrisch verfolgt³⁾. Die Versuche wurden in relativ verdünnten Lösungen ($< 0,05$ M) durchgeführt; Salzeffekte sind daher im Rahmen unserer Versuchsgenauigkeit zu vernachlässigen. Kontrollen zeigten, dass sich das pH^* während der Reaktion nur unbedeutend änderte; dies hatte zur Folge, dass auch die mittlere molare Extinktion des Substrates während eines Versuches konstant blieb (vgl. Teil IV). Da ausserdem im vorliegenden pH^* -Bereich Ascorbinsäure fast völlig undissoziiert ist, darf man $[\text{Asc}^{\text{O}}] = [\text{Asc}^{\text{s}}]$ setzen.

Die Reaktion war 1. Ordnung in Ascorbinsäure; denn die graphische Darstellung von $\log (D - D_{\infty})$ gegen t verlief über 80–90% der Reaktion geradlinig; es wurde dadurch bestätigt, dass die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung ($k_1^{\text{beob.}}$) von der Ascorbinsäurekonzentration unabhängig waren.

¹⁾ 14. Mitteilung: H. DAHN & LOTTE LOEWE, *Helv.* **43**, 294 (1960).

²⁾ Adresse: William Ramsay and Ralph Forster Laboratories, University College, Gower Street, London, W.C.1.

³⁾ Betr. Definitionen vgl. Fussnoten ²⁾ ³⁾ in Teil II.

Es war nicht zu erwarten, dass die früher besprochene säurekatalysierte Reaktion (Teil II, Gl. (2)) bei $\text{pH}^* = 2$ bereits verschwunden sei; sondern vermutlich gehen diese und die neue Reaktion nebeneinander her.

$$v = k_1^{\text{beob.}} [\text{Asc}^s] = k_1^{\text{kor.}} [\text{Asc}^s] + k_3^{\text{oH}} [\text{Asc}^s] [\text{H}^+] [\text{HNO}_2].$$

Vor der kinetischen Analyse musste daher der säurekatalysierte Geschwindigkeitsanteil abgezogen werden. Da sowohl die säurekatalysierte als auch die neue Gesamt-

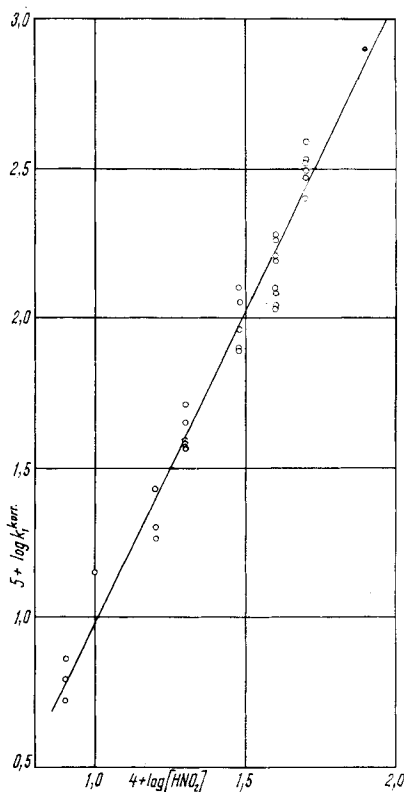


Fig. 1. Ascorbinsäure-Oxydation im TAYLOR-Gebiet in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei 0°
Steigung der Regressionsgeraden = 2,07 (= Potenz von $[\text{HNO}_2]$)

reaktion 1. Ordnung in Ascorbinsäure waren, konnte zur Korrektur von $k_1^{\text{beob.}}$ ein entsprechender Term subtrahiert werden:

$$k_1^{\text{kor.}} = k_1^{\text{beob.}} - k_3^{\text{oH}} [\text{H}^+] [\text{HNO}_2]. \quad (1)$$

Die Ergebnisse von 34 in dieser Weise ausgewerteten Versuchen in 0,045 bis 0,005 M HClO_4 sind in Tab. 1 zusammengestellt; Alkali-Stop-Methode und direkte spektroskopische Verfolgung gaben befriedigende Übereinstimmung (z. B. 142, 150; 154, 157, 168). Die Reaktionsordnung in Bezug auf HNO_2 wurde graphisch ermittelt (Fig. 1): trägt man $\log k_1^{\text{kor.}}$ gegen $\log [\text{HNO}_2]$ auf, so ist bei Proportionalität eine Gerade mit der Steigung 1, bei quadratischer Abhängigkeit mit Steigung 2 zu erwarten.

ten. Die nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelegte Gerade in Fig. 1 zeigte die Steigung 2,07, d. h. innerhalb der Fehlergrenze deutlich quadratische Abhängigkeit: $v \sim [\text{HNO}_2]^2$.

Schwieriger war die Frage zu lösen, ob Ascorbinsäure oder das viel nucleophilere Ascorbat-Ion oder beide einzusetzen sind. Im Fall der undissoziierten Ascorbinsäure gilt:

$$v = k_3^o [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^o] = k_3^o [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^s] = k_1^{\text{kor.}} [\text{Asc}^s];$$

$$k_3^o = k_1^{\text{kor.}} / [\text{HNO}_2]^2. \quad (2)$$

Für Ascorbat-Ion:

$$v = k_3^- [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^-] = k_3^- K_{\text{Asc}} [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^o] / [\text{H}^+] =$$

$$= k_3^- K_{\text{Asc}} [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^s] / [\text{H}^+] = k_1^{\text{kor.}} [\text{Asc}^s];$$

$$k_3^- K_{\text{Asc}} = k_1^{\text{kor.}} [\text{H}^+] / [\text{HNO}_2]^2. \quad (3)$$

Im Fall von Gl. (2) sollte die graphische Darstellung von $k_1^{\text{kor.}}$ gegen $[\text{HNO}_2]^2$ eine Gerade der Steigung k_3^o geben, im Fall (3) $k_1^{\text{kor.}} [\text{H}^+]$ gegen $[\text{HNO}_2]^2$ eine Gerade der Steigung $k_3^- K_{\text{Asc}}$. Aus der Darstellung in Fig. 1 könnte man versucht sein, auf Abhängigkeit im Sinn von (2) zu schliessen; in Wirklichkeit ist dieser Logarithmen-Test jedoch zur Entscheidung nicht geeignet: Darstellung von $\log k_1^{\text{kor.}} [\text{H}^+]$ gegen $\log [\text{HNO}_2]$ (im Sinne von (3)) gibt ebenfalls eine Gerade der Steigung ca. 2. Dies hängt mit der Streuung der Versuchsergebnisse und mit der Unschärfe logarithmischer Darstellung zusammen.

Es war daher zunächst zu postulieren, dass Ascorbinsäure und Ascorbat-Ion *nebeneinander* reagieren und Gl. (2) und (3) gleichzeitig zu lösen sind:

$$v = k_1^{\text{kor.}} [\text{Asc}^s] = k_3^o [\text{HNO}_2]^2 [\text{Asc}^s] + k_3^- K_{\text{Asc}} [\text{HNO}_2]^2 \frac{[\text{Asc}^s]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{HNO}_2]^2 \left(k_3^o + \frac{k_3^- K_{\text{Asc}}}{[\text{H}^+]} \right) = k_1^{\text{kor.}}. \quad (4)$$

Eine graphische Darstellung von $k_1^{\text{kor.}} / [\text{HNO}_2]^2$ gegen $K_{\text{Asc}} / [\text{H}^+]$ sollte nach (4) eine Gerade von der Steigung k_3^- und dem Interzept k_3^o ergeben. Die Werte von Tab. 1 wiesen jedoch für eindeutige Auswertung eine zu starke Streuung auf – verständlicherweise, da sie zu sehr verschiedenen Zeiten und nach verschiedenen Methoden (Kühlzelle und Alkali-Stop) gewonnen waren. Daher wurde in zwei neuen Gruppen von unmittelbar aufeinander folgenden Versuchen unter möglichst ähnlichen äusseren Bedingungen bei zwei HNO_2 -Konzentrationen, nämlich $8,0 \cdot 10^{-3}$ M und $4,0 \cdot 10^{-3}$ M, die Säurekonzentration variiert (Tab. 2).

Zur Auswertung wurde in Gl. (4) $K_{\text{Asc}} / [\text{H}^+] = \text{antilog} (\text{pH}^* - \text{pK}^*)$ gesetzt, um die Fehler von pH^* und pK^* zu eliminieren (vgl. Teil I). Graphische Darstellung von $k_1^{\text{kor.}} / [\text{HNO}_2]^2$ gegen $\text{antilog} (\text{pH}^* - \text{pK}^*)$ sollte für alle Werte der beiden Versuchsgruppen eine gemeinsame Gerade geben; Fig. 2 zeigt, dass statt dessen die beiden Versuchsgruppen zwei nahezu parallele Geraden ergaben. Die Steigungen betrugen 1,34 bzw. 1,50, im Mittel $k_3^- = (1,4 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$, die Interzepte 96 bzw. 66, im Mittel $k_3^o = 81 \pm 13 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$. Die grössere Diskrepanz zwischen den Interzepten der beiden Geraden deutet darauf hin, dass im Verlauf unseres Näherungsverfahrens irgendeine Grösse noch nicht genau getroffen ist. Infolgedessen ist k_3^o mit einem beträchtlichen Fehler behaftet, den wir auf Grund der Resultate in Wasser (s. u.) auf $\pm 50\%$ schätzen. Die Zahlen sind jedoch genau genug, um die

Größenordnung der Reaktivität festzulegen: Ascorbat-Ion ist in der hier untersuchten Reaktion in Dioxan-Wasser ca. 1700mal reaktionsfähiger als Ascorbinsäure.

In Wasser. Ob sich die kinetischen $[\text{HNO}_2]^2$ -Terme der soeben geschilderten Reaktionen auch in Wasser auffinden lassen würden, war von Anfang an zweifelhaft. Der pH-Bereich, in dem diese Reaktionen zu suchen sind, wird nach einer Parallele aus der Diazotierungsschemie das Gebiet der TAYLOR-Gleichung genannt. Das TAYLOR-

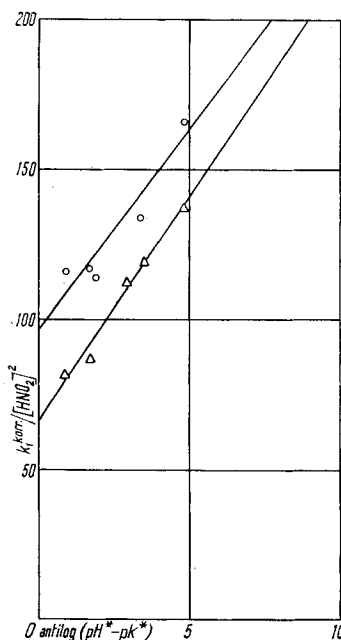


Fig. 2. Ascorbinsäure-Oxydation im TAYLOR-Gebiet in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ HNO_2 -Anfangskonzentration $8,0 \cdot 10^{-3}$ M (O) bzw. $4,0 \cdot 10^{-3}$ M (Δ). $k_1^{\text{corr}}/[\text{HNO}_2]^2$ als Funktion von $\text{antilog } (\text{pH}^* - \text{pK}^*) = K_{\text{Asc}}/[\text{H}^+]$; Ordinatenabschnitt = k_3^0 ; Steigung = k_3^- (Regressionsgerade)

Gebiet umfasst bei der Ascorbinsäure-Oxydation in Dioxan-Wasser nur einen schmalen pH-Bereich (pH^* ca. 1,2 bis 2,3), zwischen dem pH-Gebiet, in dem die säurekatalysierte Reaktion vorherrscht (Teil II) und demjenigen Gebiet (Teil IV), das durch die überwiegende Reaktivität der Ascorbat-Ionen gekennzeichnet ist und das als RIDD-Gebiet bezeichnet wird. Da beim Übergang von Dioxan-Wasser nach Wasser sowohl die säurekatalysierte Reaktion ($\sim k_3^{\text{OH}}$) als auch die Ionisation der Ascorbinsäure je um einen Faktor ca. 10 vergrößert werden, so bestand die Aussicht, dass hier die Beiträge des TAYLOR-Gebietes durch Ausdehnung sowohl des säurekatalysierten als auch des RIDD-Gebietes einfach überdeckt würden; angesichts der Schwierigkeit der kinetischen Analyse lässt sich jedoch in unserem System ein Term nur entdecken, wenn er dominiert. Ein derartiges Verschwinden des TAYLOR-Gebietes wurde beim gleichzeitig mit unserer Untersuchung durchgeführten Studium der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure bzw. Azid mit HNO_2 beobachtet⁴⁾.

⁴⁾ G. STEDMAN, J. chem. Soc. 1959, 2943.

Bei der Ascorbinsäure gelang es indessen, das TAYLOR-Gebiet auch in Wasser zu finden (vgl. Teil VI). Die graphischen Darstellungen von $\log [\text{Asc}]$ gegen t verliefen durchweg über ca. 90% des Reaktionsgeschehens geradlinig, d. h. die Reaktion zeigte erste Ordnung in $[\text{Asc}^s]$. Zur Auswertung der daraus entnommenen $k_1^{\text{beob.}}$

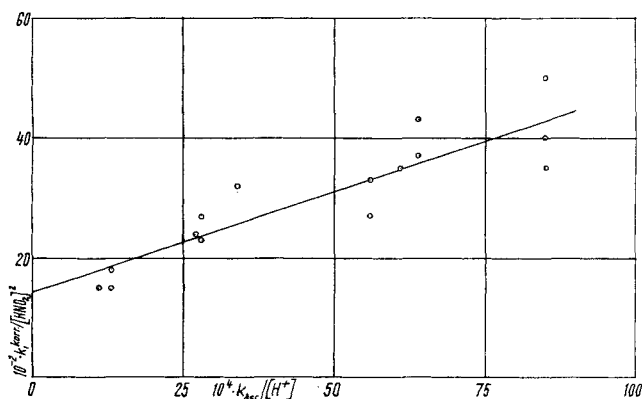


Fig. 3. *Ascorbinsäure-Oxydation im TAYLOR-Gebiet in Wasser bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$*
 $k_1^{\text{corr.}}/[\text{HNO}_2]^2$ als Funktion von $K_{\text{Asc}}/[\text{H}^+]$; Ordinatenabschnitt = k_3^- ; Steigung = k_3^-
 (Regressionsgerade)

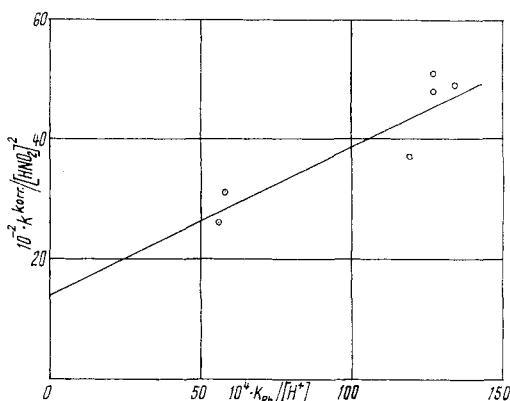


Fig. 4. *Phenylhydroxytetronsäure-Oxydation im TAYLOR-Gebiet in Wasser bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$*
 $k_1^{\text{corr.}}/[\text{HNO}_2]^2$ als Funktion von $K_{\text{Ph}}/[\text{H}^+]$; Ordinatenabschnitt = k_3^- ; Steigung = k_3^-
 (Regressionsgerade)

wurde ähnlich verfahren wie oben in Dioxan-Wasser: Subtraktion des Säurekatalyseterms nach Gl. (1) und Auswertung der erhaltenen $k_1^{\text{corr.}}$ nach Gl. (4) (Tab. 3). Im Gegensatz zu den Verhältnissen in Dioxan-Wasser besitzen die pH-Werte in Wasser eine wohldefinierte Bedeutung; die gemessenen Werte entsprachen gut den aus den stöchiometrischen $[\text{H}^+]$ -Konzentrationen berechneten, so dass wir die letzteren den Rechnungen zugrunde legten. Entsprechend Gl. (4) lieferte die graphische Darstellung von $k_1^{\text{corr.}}/[\text{HNO}_2]^2$ gegen $K_{\text{Asc}}/[\text{H}^+]$ eine Gerade, deren Steigung der Grösse k_3^- und deren Ordinatenabschnitt k_3^0 gleichkommt (Fig. 3). Die nach der Methode

der kleinsten Fehlerquadrate gelegte Gerade in Fig. 3 hat die Steigung $k_3^- = (3,4 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$; der Ordinatenabschnitt ist $k_3^0 = 1400 \pm 400 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$. Danach ist das Ascorbat-Ion in Wasser ca. 200mal reaktionsfähiger als Ascorbinsäure.

Tabelle 1. *Oxydation der Ascorbinsäure im TAYLOR-Gebiet in Dioxan-Wasser (40:60 v/v)*

a) bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ in Kühlzelle; b) bei $0^\circ \pm 0,05^\circ$ nach der Alkali-Stop-Methode.

Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ ·Ausgangskonz. [Asc] [HNO ₂] [H ⁺]			10 ⁴ ·k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ ·Korr.- Term ^{c)}	10 ⁴ ·k ₁ ^{korrr.}
175a)	0,2	0,8	9,2	1,1	0,6	0,5
173a)	0,2	2,0	8,0	4,8	1,2	3,6
172a)	0,2	4,0	6,0	21	1,8	19
169a)	0,2	4,0	6,0	41	1,8	39
170a)	0,2	5,0	5,0	41	1,9	39
171a)	0,2	5,0	5,0	35	1,9	33
174a)	0,2	5,0	5,0	36	1,9	34
39b)	0,2	0,8	19	1,8	1,2	0,6
38b)	0,2	0,8	19	1,9	1,2	0,7
40b)	0,2	1,0	19	2,8	1,5	1,3
41b)	0,2	1,6	18	4,2	2,2	2,0
42b)	0,2	1,6	18	4,9	2,2	2,7
152b)	0,2	1,6	18	4,0	2,2	1,8
142b)	0,2	2,0	18	7,2	2,8	4,4
150b)	0,2	2,0	18	6,6	2,8	3,8
154a)	0,2	2,0	18	7,8	2,8	5,0
157a)	0,2	2,0	18	6,3	2,8	3,5
168a)	0,2	2,0	18	6,5	2,8	3,7
44b)	0,2	3,0	17	15	3,9	11
45b)	0,2	3,0	17	16	3,9	12
153a)	0,2	3,0	17	13	3,9	9
156a)	0,2	3,0	17	12	3,9	8
155a)	0,2	3,0	17	12	3,9	8
108b)	0,2	4,0	16	23	4,9	18
159a)	0,2	4,0	16	15	4,9	10
160a)	0,2	4,0	16	17	4,9	12
163a)	0,2	4,0	16	17	4,9	12
164a)	0,2	4,0	16	21	4,9	16
165a)	0,2	4,0	16	20	4,9	15
167a)	0,2	5,0	15	36	5,8	30
176a)	0,2	4,0	46	25	14	11
178a)	0,2	8,0	42	105	26	79
180a)	0,2	5,0	45	48	17	31
181a)	0,2	5,0	45	42	17	25
c) Korr.-Term = 7,7 [H ⁺] [HNO ₂]						

Für *Phenylhydroxytetronsäure* ergab die gleiche Prozedur die in Tab. 4 zusammengefassten Werte. Da die zur Korrektur nötige Grösse k_3^{OH} für Phenylhydroxytetronsäure in Wasser nicht bestimmt worden war, nahmen wir, ähnlich dem für Ascorbinsäure gefundenen Wert, $k_3^{\text{OH}} = 60 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$ an; die Ähnlichkeit aller Konstanten für beide Substrate liess dies erlaubt erscheinen, besonders da die Korrekturterme in Tab. 4 mit nur einer Ausnahme (Versuch 281) weniger als 15% der gemessenen

Tabelle 2. *Oxydation der Ascorbinsäure im TAYLOR-Gebiet in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) bei $0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle)*
 Ausgangskonzentration an Ascorbinsäure: $0,2 \cdot 10^{-3}$ M; $pK^* = 5,22$. Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ .Ausgangs-konz. [HNO ₂] [H ⁺]		10 ⁴ .k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ .Korr.-Term ^{a)}	10 ⁴ .k ₁ ^{korrr.}	$\frac{k_1^{korrr.}}{[HNO_2]^2}$	pH*	5 + pH* - pK*	10 ⁴ .antilog (pH* - pK*)
187	8,0	12	113	7	106	166	1,90	1,68	4,8
186	8,0	17	96	10	86	134	1,75	1,53	3,4
185	8,0	32	93	20	73	114	1,51	1,29	1,9
184	8,0	42	101	26	75	117	1,46	1,24	1,7
194	8,0	67	115	41	74	116	1,18	0,96	0,91
195	4,0	11	25	3	22	137	1,90	1,68	4,8
191	4,0	16	24	5	19	119	1,77	1,55	3,5
190	4,0	21	24	6	18	112	1,68	1,46	2,9
189	4,0	36	25	11	14	87	1,44	1,22	1,7
193	4,0	71	35	22	13	81	1,16	0,94	0,87
a) = 7,7 [H ⁺] [HNO ₂]									

Tabelle 3. *Oxydation der Ascorbinsäure im TAYLOR-Gebiet in Wasser bei $+0,6^\circ \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle)*
 Ausgangskonzentration der Ascorbinsäure: $0,2 \cdot 10^{-3}$ M; $K_{Asc} = 5,1 \cdot 10^{-5}$. Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	10 ³ ·Ausgangs-konz. [HNO ₂] [H ⁺]		10 ⁴ ·k ₁ ^{beob.}	10 ⁴ ·Korr.-Term ^{a)}	10 ⁴ ·k ₁ ^{korrr.}	$\frac{10^{-2} \cdot k_1^{korrr.}}{[HNO_2]^2}$	$\frac{10^4 \cdot K_{Asc}}{[H^+]}$
276	1,0	6,0	39	4	35	35	85
264	1,0	9,0	38	6	32	32	57
284	1,0	9,0	32	6	26	26	57
274	1,0	15	40	9	31	31	34
246	1,0	19	35	12	23	23	27
266	1,0	19	36	12	24	24	27
269	1,0	39	39	24	15	15	13
278	1,6	6,0	110	6	104	41	85
265	1,6	8,4	100	8	92	36	61
277	2,0	6,0	207	8	199	50	85
267	2,0	8,0	160	10	150	37	64
283	2,0	8,0	181	10	171	43	64
275	2,0	15	147	19	128	32	34
230	2,0	18	132	23	109	27	28
268	2,0	18	116	23	93	23	28
270	2,0	38	119	48	71	18	13
271	2,0	48	118	60	58	15	11
a) = 63 [H ⁺] [HNO ₂]							

Werte $k_1^{beob.}$ ausmachen; daher war zu erwarten, dass der eingeführte Fehler innerhalb der Fehlergrenze unserer Messungen lag. Aus Fig. 4 wurden die folgenden Werte ermittelt: $k_3^- = (2,5 \pm 1,3) \cdot 10^5 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$; $k_3^0 = 1300 \pm 430 \text{ mol}^{-2} \text{ l}^2 \text{ sec}^{-1}$. Die gefundenen Konstanten sind also denen der Ascorbinsäure ähnlich.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG sowie der CIBA-STIFTUNG bestens für die Unterstützung dieser Arbeit.

Tabelle 4. *Oxydation der Phenylhydroxytetrone Säure im TAYLOR-Gebiet in Wasser bei $+0,6 \pm 0,1^\circ$ (Kühlzelle)*
 Ausgangskonzentration an Phenylhydroxytetrone Säure: $0,2 \cdot 10^{-3}$ M; $K_{Ph} = 1,07 \cdot 10^{-4}$.
 Konzentrationen in mol./l, Zeit in sec

Nr.	$10^3 \cdot$ Ausgangs-konz. [HNO ₂] [H ⁺]		$10^4 \cdot k_1^{beob.}$	$10^4 \cdot$ Korr.-Term ^{a)}	$10^4 \cdot k_1^{korr.}$	$\frac{10^{-2} \cdot k_1^{korr.}}{[HNO_2]^2}$	$\frac{10^4 \cdot K_{Ph}}{[H^+]}$
279	1,0	9,0	42	5	37	37	119
287	1,0	9,0	42	5	37	37	119
281	1,0	19,0	37	11	26	26	56
280	1,6	8,4	133	8	125	49	127
285	1,6	8,4	141	8	133	52	127
286	1,6	18,4	98	18	80	31	58
282	2,0	8,0	207	10	197	49	134
^{a)} = $60 [H^+] [HNO_2]$							

SUMMARY

At pH ca. 2 the oxidation of reductones by nitrous acid follows the rate law

$$v = k_3^o [HNO_2]^2 [red^o] + k_3^- [HNO_2]^2 [red^-].$$

Both k_3^o and k_3^- were determined for ascorbic acid in water and in aqueous dioxan and for phenylhydroxytetrone acid in water. The reductonate anions are about 200 times more reactive than the acids in water and 1700 times more reactive in aqueous dioxan.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel

40. Über die Oxydation von Ascorbinsäure durch salpetrige Säure

Teil IV: Die Reaktion nullter Ordnung

16. Mitteilung über Reduktone und Tricarbonylverbindungen¹⁾

von H. Dahn und Lotte Loewe

(19. XI. 59)

Steigert man bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Ascorbinsäure und HNO₂ das pH über ca. 2,5, so verläuft die Reaktion langsamer, als nach den in Teil II und III besprochenen Reaktionen zu erwarten war (z. B. bei pH ca. 4 um den Faktor 10² langsamer). Zugleich hört die Reaktion auf, 1. Ordnung in Ascorbinsäure zu sein; es tritt eine neue kinetische Form auf, die bei pH ca. 4 isoliert werden konnte; das pH-Gebiet dieser hier untersuchten Reaktion wird als RIDD-Gebiet bezeichnet (vgl. Teil VI). Wir berichten wiederum zuerst über die Ergebnisse in Dioxan-Wasser, dann in Wasser.

In Dioxan-Wasser. Die Oxydation von Ascorbinsäure bzw. Phenylhydroxytetrone Säure mit HNO₂ in Dioxan-Wasser (40:60 v/v) wurde in der Kühlzelle verfolgt; Ver-

¹⁾ 15. Mitteilung: H. DAHN, LOTTE LOEWE & C. A. BUNTON, *Helv.* 43, 303 (1960).