

krystallisieren aus Chloroform-Petroläther in der genannten Weise erhält man 0.1 g hellgelbe Krystalle. Schmp.: Erweichen bei 128°, bei 130—131° scharfe Zersetzung unter Braunfärbung. Aus den Mutterlaugen noch etwa 0.05 g gewonnen.

0.0983 g Sbst.: 0.3140 g CO₂, 0.0407 g H₂O. — 4.326 mg Sbst.: 13.810 mg CO₂, 1.79 mg H₂O (0.020 mg Asche).

Gef. C 87.50, H 4.65 (Mikroanalyse Dr. Schölller, Tübingen).

C₃₄H₂₂O₂ Ber. C 88.28, H 4.80.

Gef. » 87.15, » 4.63.

284. J. Eggert und B. Scharnow: Einige Vorlesungsversuche zur Reaktionskinetik in Lösungen (angestellt an der Landolt-Reaktion).

[Aus dem Physikal.-chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1921.)

Gelegentlich eines am 17. Januar d. J. vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages, über dessen physikalisch-chemische Einzelheiten besonders berichtet wird¹⁾, zeigten wir zur Verdeutlichung des Tatsachenmaterials einige Versuche, die wir im Folgenden kurz wiedergeben wollen. Es handelt sich um die sogenannte Landolt-Reaktion, die mit ihren Analogiefällen ein anregendes Beispiel aus der chemischen Reaktionskinetik darstellt und daher zur Demonstration der wichtigsten Erscheinungen auf diesem Gebiet schon immer gedient hat.

Störend war jedoch dabei, daß neben dem von Landolt qualitativ aufgeklärten chemischen Mechanismus keine befriedigende quantitative kinetische Theorie gegeben werden konnte; denn die von Landolt gegebene Zahlenformel:

$$T = \frac{524.35}{[\text{H}_2\text{SO}_4]^{0.904} \cdot [\text{HJ O}_3]^{1.643}}$$

hat nur empirischen Charakter. Immerhin ließen sich folgende Versuche zeigen:

Versuch 1: 100 ccm Lösg. 1 (Jodsäure)²⁾, 100 ccm Lösg. 2 (Schwefligsäure), Stärke; Jodabscheidung erfolgt nach T = 25".

Versuch 2: 100 ccm Lösg. 1, 50 ccm Lösg. 2, 50 ccm Wasser, Stärke; T = 45".

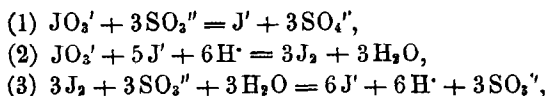
¹⁾ Z. El. Ch. 27, 455 [1921].

²⁾ Vergl. das Verzeichnis der Lösungen auf S. 2525 am Schluß der Abhandlung.

Die naheliegende Deutung des Phänomens: Halbe Konzentration der schwefligen Säure bewirke halbe Geschwindigkeit, also doppelte Reaktionszeit, trifft nur zufällig zu, da SO_2'' tatsächlich, wie wir sehen werden, ohne Einfluß auf die Reaktionsdauer ist; die H' -Konzentration, die bei Versuch 2 gegenüber Versuch 1 mehr als die Hälfte beträgt — der aus der Jodsäure stammende Anteil von H' ist nämlich unverändert —, beeinträchtigt dagegen die Reaktionsdauer stark (etwa umgekehrt proportional dem Quadrate von $[\text{H}']$). Dies läßt sich qualitativ dartun, indem man zu Versuch 1 noch 10 ccm 0.1-n. HCl hinzufügt, und ebenso läßt sich der starke Temperatureinfluß durch schwaches Erwärmen der Reaktionslösung (am besten von Lösg. 1 vor dem Mischen) zeigen.

Exakte und einwandfreie Versuche ergeben sich indessen, wenn man die Einflüsse der einzelnen Reaktions Teilnehmer JO_3' , SO_2'' und H' trennt und für jeden derselben eine besondere Lösung verwendet.

Nach Landolt ist der Reaktionsmechanismus, in Ionenform geschrieben, durch die Gleichungen:



gegeben. Wenn 1. und 3. durch Verbrauch von SO_2'' zum Stillstand gekommen sind, so erfolgt momentan die äußerst eindrucksvolle Jodabscheidung.

Es läßt sich zunächst zeigen, daß auch mit getrennten Lösungen der Reaktionskomponenten der gleiche Effekt eintritt.

Versuch 3: 80 ccm Lösg. 3, 80 ccm Lösg. 4, 20 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: $T = 15''$.

Mit Hilfe eines einfachen (monomolekularen) Ansatzes für die beiden ersten bis zur Jodabscheidung kinetisch maßgebenden Reaktionen ließ sich eine Formel für die Reaktionsdauer:

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

[k_1 und k_2 Geschwindigkeitskonstanten von Reaktion (1) und (2)] ableiten¹⁾, die sich durch einfache Versuche demonstrieren läßt. Die Konzentration von JO_3' ist dabei als Überschuß angenommen, sie steckt also zahlenmäßig als Faktor in k_1 und k_2 . Nach dieser Formel ist die Reaktionsdauer T unabhängig von der Konzentration von SO_2'' . Da nämlich die Reaktionen von der 1. Ordnung sind, werden nach

¹⁾ Vergl. Z. El. Ch. 23, 8 [1917].

einem Satze der Reaktionskinetik die gleichen Anteile der reagierenden Substanz (hier die Gesamtmenge von SO_3'') in gleichen Zeiten, unabhängig von der Ausgangskonzentration umgesetzt; oder anders ausgedrückt: bei halber SO_3'' -Konzentration ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwar gehälftet, die Reaktionsdauer bleibt aber unverändert, da auch nur halb soviel SO_3'' insgesamt umzusetzen ist. Dies zeigt

Versuch 4: 80 ccm Lösg. 3, 40 ccm Lösg. 4, 40 ccm Wasser, 20 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: $T = 15''$.

Der Einfluß des im Überschuß vorhandenen JO_3' zeigt sich wesentlich anders. Wie schon erwähnt, steckt die JO_3' -Konzentration in beiden Konstanten als Faktor; in der Formel hebt sie sich also unter dem Logarithmus fort, tritt aber im Nenner als Koeffizient vor die Klammer. T ist also $[\text{JO}_3']$ umgekehrt proportional.

Versuch 5: 40 ccm Lösg. 3, 40 ccm Wasser, 80 ccm Lösg. 4, 20 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: $T = 32''$.

Der Einfluß der H' -Konzentration ist nicht einfach darstellbar, da diese Größe in k_1 und k_2 in verschiedener Weise enthalten ist; es läßt sich daher keine einfache Beziehung zeigen, sondern nur nachweisen, daß vergrößerte H' -Konzentration den Vorgang beschleunigt, Quantitativ aufgeklärt dagegen ist der mathematisch etwas komplizierte Einfluß von J' , das ebenfalls beschleunigt, weil eine im Anfang zugegebene Menge (KJ) sofort nach Gleichung (2) reagiert, die sonst erst in dem Maße in Gang kommt, wie (1) Jod-Ionen liefert¹⁾. Qualitativ zeigt das

Versuch 6: 80 ccm Lösg. 3, 80 ccm Lösg. 4, 20 ccm HCl (0.1-n.), 20 ccm Lösg. 5, Stärke: $T = 8''$.

Bei den bisherigen Reaktionen war beim Umschlag stets SO_3'' völlig verbraucht. Ersetzt man SO_3'' durch $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ oder AsO_3''' (Ferrocyanwasserstoff- oder Arsenigsäure-Ionen), so sind beim Umschlag etwa nur 10 % des Reduktionsmittels umgesetzt, und die Jodabscheidung tritt in diesen Fällen ein, weil Reaktion (2) von da ab schneller geht, als der der Reaktion (3) entsprechende Vorgang:

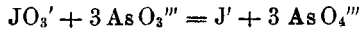


Dies zeigt sich besonders daran, daß der Umschlag hier weniger plötzlich erfolgt:

Versuch 7: 80 ccm Lösg. 6, 80 ccm Lösg. 7, 40 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: $T = 20''$.

¹⁾ Diese Tatsache fand zuerst Landolt, dem auffiel, daß unter allen Säuren die Jodwasserstoffsäure die größte Beschleunigung bewirkt. Thiel zeigte später, daß den Jod-Ionen ein individueller Einfluß neben H' zukommt.

Die Reaktion hat ferner die Eigentümlichkeit, daß der der Reaktion (1) entsprechende Vorgang:



etwa 9000-mal langsamer erfolgt, als (2).

Das bewirkt, daß — wie bei Versuch 6, nur in erheblich stärkerem Maße — Jod-Ionen, am Anfang zur Reaktion zugesetzt, die Reaktionsdauer verkürzen; so wird der eben gezeigte Versuch 7 durch 1.6 mg KJ um etwa 60 % beschleunigt.

Versuch 8: 80 ccm Lösg. 6, 80 ccm Lösg. 7, 40 ccm HCl (0.1-n.), 20 ccm Lösg. 8, Stärke T = 6".

Die Tatsache, daß bei der Jodausscheidung noch 90 % des angewendeten Reduktionsmittels zugegen sind, läßt sich folgendermaßen dartun. Arbeitet man nämlich nicht, wie bisher, mit einem Überschuß von JO_2' , sondern mit einer Menge, die dem anwesenden AsO_3''' äquivalent ist, so gelangen wir nach dem Umschlag, da alle Reaktionen weiterlaufen, in ein Gebiet, wo die Geschwindigkeit von (2) wegen der dauernd abnehmenden JO_3' -Konzentration stark absinkt. Die Folge davon zeigt sich in auffallender Weise: die nach dem Umschlag immer stärker werdende Blaufärbung erreicht ein Maximum und nimmt dann ab, bis die Lösung wieder farblos wird.

Versuch 9: 80 ccm Lösg. 3, 80 ccm Lösg. 7, 40 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: T = 40".

Der Vorgang ist natürlich aus dem gleichen Grunde wie Versuch 8 durch ganz geringe Jod-Ionmengen zu beschleunigen.

Versuch 10: 80 ccm Lösg. 3, 80 ccm Lösg. 7, 40 ccm HCl (0.1-n.), 20 ccm Lösg. 8, Stärke: T = 13".

Betrachten wir schließlich als letzten Versuch das Verhalten von Hydroxylamin als Reduktionsmittel. Hier ist die Sachlage völlig anders. Reaktion (3) ist nie schneller als (2), folglich kann der Landolt-Effekt, die verzögerte Jodabscheidung, auch nicht eintreten. Das Charakteristische ist aber, daß die Lösung zwar sehr bald eine gelbbraune Färbung bekommt, aber erst nach einiger Zeit blau wird. Das kommt daher, daß erst sehr spät die zum Auftreten von blauer Jodstärke nötige J' -Konzentration von 10^{-6} g J' l⁻¹ erreicht wird, eben weil der der Reaktion (3) entsprechende Vorgang, die Reduktion von Jod zu Jod-Ion, ganz langsam verläuft.

Versuch 11: 80 ccm Lösg. 9, 80 ccm Lösg. 10, 40 ccm HCl (0.1-n.), Stärke: T = 27".

Sämtliche Versuche beziehen sich auf eine Reaktionstemperatur von 25°. Bei niedrigerer Temperatur sind die Zeiten durchweg länger.

Werden zur Demonstration längere Zeiten gewünscht, so verwende man die Lösungen 3—10 in geringeren Verdünnungen.

Verzeichnis der Lösungen.

- Lösung 1. 1 g HJO_3 l^{-1} .
 » 2. 10 ccm bei 18° gesättigter H_2SO_3 , 80-fach verdünnt.
 » 3. 2 g NaJO_3 l^{-1} (Lösung 6, 2-fach verdünnt).
 » 4. 1.3 g Na_2SO_3 (wasserfrei) l^{-1} .
 » 5. 0.8 g KJ l^{-1} .
 » 6. 4 g NaJO_3 l^{-1} .
 » 7. 5 g As_2O_3 l^{-1} .
 » 8. Lösung 5, 10-fach verdünnt.
 » 9. Lösung 6, 4-fach verdünnt.
 » 10. 0.9 g Hydroxylamin-Sulfat l^{-1} .

Zusammenfassung: An Hand von 11 Vorlesungsversuchen wird die Kinetik gekoppelter Reaktionen an dem Beispiel der Landolt-Reaktion in ihren charakteristischen Eigenschaften hinsichtlich des Konzentrations-Einflusses der Komponenten und der Wirkung von Katalysatoren dargetan.

Berichtigungen.

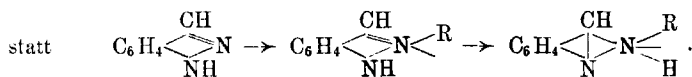
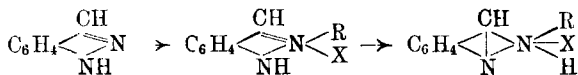
Jahrg. 51, Heft 13, S. 1456, 89 mm v. o. lies: » $d_4^{19.6}(\text{Vak.}) = 1.0123$ « statt

» $d_4^{19.6}(\text{Vak.}) = 1.0353$ «.

» 51, » 13, • 1456, 100 mm v. o. lies: » $n_{\text{H}\alpha} = 1.46302$ « statt

» $n_{\text{H}\alpha} = 1.46282$ «.

• 54, » 8, » 1749 soll das Reaktionsschema lauten:



Jahrg. 54, Heft 8, S. 1862, 61 mm v. o. lies: »Titriergefäß« statt »Filtriergefäß«.