

SUMMARY.

The dehydrogenation product of 5-keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indole (II) is shown to be the resonance hybrid 5-keto-1,2-dihydro-benz(cd)indole (III \leftrightarrow IIIa) rather than 5-hydroxybenz(cd)indole (IVa), a potential tautomer.

This follows from its reactions and from a comparison of its ultraviolet and infrared absorption spectra with those of its N-methyl derivative VIIa of unambiguous structure.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

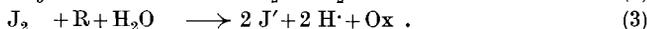
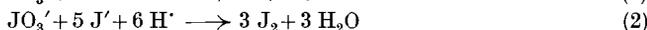
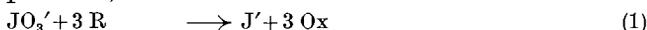
108. Über die *Landolt*-Reaktion VII.

Weitere Befunde an Typ I, II und III der *Landolt*-Reaktion

von J. Eggert und Th. Rohr.

(25. IV. 53.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ über diesen Gegenstand wurde gezeigt, dass sich das Verhalten der Reduktionsmittel im Verlaufe der *Landolt*-Reaktion nach drei Typen gruppieren lässt, die sich in der Geschwindigkeit der drei simultan erfolgenden (schematisch formulierten) Teilreaktionen unterscheiden (R = Reduktionsmittel, Ox = dessen Oxydationsprodukt):



Typ I. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der charakteristische Blau-Umschlag der anwesenden Stärke erfolgt, sobald die Menge des vorhandenen Reduktionsmittels durch das im Überschuss vorliegende JO_3' -Ion vollständig oxydiert ist. Beispiele: SO_3'' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, Sn'' .

Typ II. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der (gleitender erfolgende) Farbumschlag dann auftritt, wenn die J_2 -Bildungsgeschwindigkeit nach (1) und (2) die Verbrauchsgeschwindigkeit für J_2 nach (3) eben übertrifft. Beispiel: AsO_3''' , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]''''$.

Typ III. Hierzu gehören diejenigen Stoffe, bei denen der Teilvorgang (2), die *Dushman*-Reaktion, am schnellsten verläuft, so dass der allmählich auftretende Blauumschlag dann eintritt, wenn die Konzentration der J' -Ionen den Betrag (10^{-8} -m.) erreicht hat, der für die Bildung des blauen J_2 - J' -Stärkekomplexes erforderlich ist. Vor der Blaufärbung ist eine mehr oder weniger rasch zunehmende Gelbfärbung der Lösung durch freies Jod zu beobachten. Beispiele: Alle photographischen Entwicklersubstanzen.

In der nachfolgenden Arbeit²⁾ werden etliche neue Beobachtungen zu dem Verhalten von Typ I, von Typ II und besonders von Typ III berichtet.

¹⁾ VI. Mitt. Helv. **32**, 692 (1949).

²⁾ Über Einzelheiten vgl. die Dissertation von Th. Rohr, ETH Zürich 1953, die das hier berichtete Tatsachenmaterial vielfach ergänzt, die aber auch anderseits durch weitere Versuche und Überlegungen zur Frage des Reaktionsmechanismus ergänzt wird.

A. Typ I.

In dieser Gruppe wurden unter Heranziehung von JO_4' als Oxydationsmittel¹⁾ die früheren Befunde an der Kinetik der *Landolt*-Reaktion erweitert.

1. Fall: SO_3'' . Fig. 1 zeigt zunächst, dass für beide Oxydationsmittel (OX) unter gleichen Aciditätsbedingungen die gleiche Abhängigkeit der Reaktionszeit t_u beobachtet wird, und zwar ergibt sich aus der Kurvenform, die annähernd einer gleichseitigen Hyperbel entspricht, dass

$$t_u = \text{const.} [\text{OX}]^{-1}. \quad (4)$$

Aus Fig. 1 folgt noch ein weiteres Kennzeichen für die Reaktionen: Bedenkt man, dass – zunächst für JO_3' – t_u in weiten Grenzen unabhängig von $[\text{SO}_3'']$ ist, so folgt, dass im JO_4' -Fall dem Ablauf der normalen *Landolt*-Reaktion die Reduktion von JO_4' zu JO_3' durch SO_3'' vorgelagert ist, die praktisch momentan stattfinden muss. Würde dieser Vorgang nämlich merkbare Zeit beanspruchen, so lägen die Werte für JO_4' und JO_3' nicht auf den gleichen Kurven, was freilich auch nicht der Fall wäre, wenn t_u von $[\text{SO}_3'']$ in jenem Konzentrationsgebiet abhinge. Wie weit sich diese Unabhängigkeit erstreckt, folgt aus Fig. 2; sie gilt für jene Kurventeile, die der $[\text{SO}_3'']$ -Achse praktisch parallel verlaufen. Der Anstieg der Kurven für höhere $[\text{SO}_3'']$ -Konzentrationen ist auf das Anwachsen des pH-Wertes unter diesen extremen Versuchsbedingungen zurückzuführen,

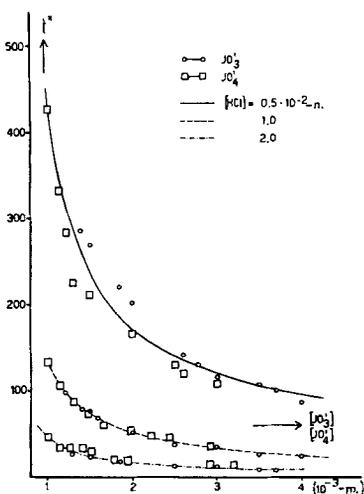


Fig. 1.

Die Umschlagzeiten der *Landolt*-Reaktion mit SO_3'' in Abhängigkeit von $[\text{JO}_3']$ und $[\text{JO}_4']$ bei konstanten $[\text{SO}_3''] = 4 \cdot 10^{-3}$ -m. und $[\text{HCl}]$.

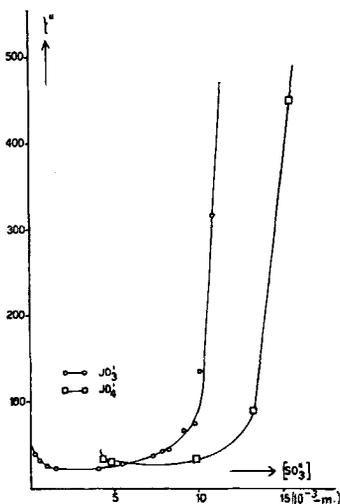


Fig. 2.

Die Umschlagzeiten der *Landolt*-Reaktion mit SO_3'' in Abhängigkeit von $[\text{SO}_3'']$ für konstante $[\text{JO}_3']$ und $[\text{JO}_4'] = 4 \cdot 10^{-3}$ -m.

¹⁾ F. Selmons. B. 21, 230 (1888).

denn t_u ist in jenem Gebiet $[H^+]$ umgekehrt proportional. Dass die JO_4' -Kurve in Fig. 2 gegenüber der JO_3' -Kurve um den Betrag $4 \cdot 10^{-3}$ -m. verschoben erscheint, hat seinen Grund darin, dass das JO_4' diese Sulfitmenge zur Überführung in JO_3' verbraucht. Im übrigen zeigt sich jedoch der gleiche Reaktions-Verlauf im Sinne unserer früheren Aussagen.

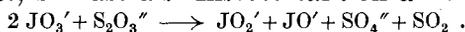
2. Fall: S_2O_3'' . Hier liegen die Verhältnisse in grossen Zügen ähnlich wie bei SO_3'' , in den Einzelheiten jedoch verwickelter, weil die Oxydation von S_2O_3'' nach zwei Richtungen, nämlich zu Tetrathionat S_4O_6'' oder zu SO_4'' simultan verläuft. Dementsprechend beobachtet man anstelle der gemeinsamen Kurven für JO_4' und JO_3' in Fig. 1 jeweils zwei getrennte, wobei JO_4' die grösseren t_u -Werte liefert. Die beiden, der Fig. 2 entsprechenden Kurven liegen ähnlich, nur sind sie im horizontalen Teil gestreckter, weil die Reaktionszeiten über ein noch breiteres Gebiet von $[S_2O_3'']$ unabhängig sind. Der durch den Reaktionsablauf in beiden Fällen bewirkte Anstieg des pH-Wertes bewirkt auch hier, wie in Fig. 2, ein steiles Anwachsen der Reaktionszeiten. – Der Grund für die Aufspaltung der gemeinsamen Kurven in Fig. 1, wenn S_2O_3'' an die Stelle von SO_3'' tritt, ist in der Tatsache zu suchen, dass das Perjodat von S_2O_3'' im Gegensatz zu SO_3'' nicht momentan reduziert wird, sondern dass diese Reaktion langsam verläuft und dadurch mitbestimmend für den Gesamtverlauf des Vorganges wird; tatsächlich zeigt es sich in beiden Fällen, dass die Einleitungsreaktion von allen Teilvorgängen die langsamste ist. Die Umschlagzeiten, die für SO_3'' bei beiden Oxydationsmitteln der Gl. (4) folgten, liefern für S_2O_3'' zwei verschiedene Beziehungen:

$$t_u = \text{const.} [JO_4']^{-1} \quad \text{und} \quad t_u = \text{const.} [JO_3']^{-2} . \quad (5a, b)$$

Die Gleichung (5a) lehrt, dass der Anstoss zu der Reaktionsfolge durch das Zusammentreffen eines Teilchens JO_4' mit S_2O_3'' geschieht:



Anschliessend spielt sich zwischen J' und JO_4' ein der *Dushman*-Reaktion analoger Vorgang ab, dessen Studium wir *E. Abel* und seinen Mitarbeitern verdanken¹⁾. – Nach Gleichung (5b) muss dagegen der Anstoss durch das Zusammentreffen von zwei JO_3' -Jonen mit S_2O_3'' erfolgen, weil die Reaktionsgeschwindigkeit quadratisch mit $[JO_3']$ wächst, so dass als Anstossreaktion anzunehmen ist:



Auf diese Reaktion folgen unmittelbar schnell verlaufende Vorgänge, die durch die Bruttoreaktion zusammengefasst werden können:



und anschliessend, nach normaler Oxydation von $2 SO_2$, die *Dushman*-Reaktion (2), etwa in der Stufenfolge, die *Abel & Hilferding*²⁾ vor-

¹⁾ *E. Abel & A. Fürth*, Z. physik. Ch. **107**, 313 (1923); *E. Abel & R. Siebenschein*, ebenda, **130**, 631 (1927).

²⁾ *E. Abel & K. Hilferding*, Z. physik. Ch. **136**, 186 (1928).

geschlagen haben. Die Bildung von Tetrathionat-Ion $S_4O_6^{2-}$ erfolgt für beide Fälle in der letzten Stufe (3) der *Landolt*-Reaktion bei der Reduktion von J_2 zu $2 J'$.

Neben seiner Eigenschaft als Reduktionsmittel zeigt das $S_2O_3^{2-}$ bei der *Landolt*-Reaktion auch eine überraschend starke katalytische Wirkung, die eingehend beschrieben¹⁾ und verschiedentlich gedeutet²⁾ wurde. Fig. 3 zeigt, in welchem Masse zwei bestimmt angesetzte *Landolt*-Reaktionen, die eine mit JO_3' , die andere mit JO_4' als Oxydationsmittel, beide mit den gleichen Mengen SO_3^{2-} und H^+ verlaufend, durch steigende Konzentrationen $[S_2O_3^{2-}]$ beschleunigt werden. Wie man sieht, ist diese katalytische Wirkung auf den JO_4' -Vorgang noch ausgeprägter als auf die JO_3' -Reaktion, grundsätzlich liegt aber kein Unterschied vor – im Gegensatz zu den Reaktionen von Typ III, die durch $S_2O_3^{2-}$ nicht beschleunigt werden. Da hier in allen Fällen die *Dushman*-Reaktion (2) geschwindigkeitsbestimmend ist, folgt aus diesem Befund, dass das Reduktionsmittel R für Typ I und für Typ III verschieden an ihr beteiligt sein muss, denn sonst könnte $S_2O_3^{2-}$ nicht nur bei Typ I wirksam sein.

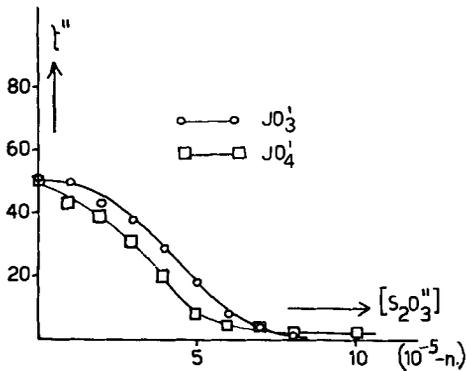


Fig. 3.

Die Umschlagzeiten der durch $S_2O_3^{2-}$ katalysierten *Landolt*-Reaktion mit SO_3^{2-} , JO_3' und JO_4' ; $[SO_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $[JO_3'] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $[JO_4'] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $[HCl] = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

B. Typ II.

Es hat sich gezeigt, dass neben dem bereits bekannten Reduktionsmittel $[Fe(CN)_6]^{4-}$ -Ion auch zwei andere Eisen(II)-Komplexe die *Landolt*-Reaktion durchführen können: Das Eisen(II)-Oxalat-Ion $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ und der Eisen(II)-Komplex der Äthylendiamin-tetraessigsäure ($Fe^{II}-Y^{4-}$ genannt)³⁾. Beiden Reduktionsmitteln ist die Abhängigkeit der Umschlagzeit t_u vom pH-Wert des Systems gemeinsam,

¹⁾ J. Eggert & E. Heisenberg, Z. El. Ch. **30**, 501 (1924).

²⁾ W. Roman, Z. El. Ch. **34**, 333 (1928); E. Abel, Mo. **81**, 1029 (1950).

³⁾ G. Schwarzenbach & W. Biedermann, Helv. **31**, 460 (1948); siehe auch Fussnote Helv. **32**, 697 (1949).

indem die Zeit t_u in einem bestimmten pH-Gebiet ein Minimum zeigt; es liegt für Ferrooxalat zwischen $\text{pH} = 1,5$ und $2,2$ mit t_u -Werten von etwa $10''$ (für die üblich angewendeten Konzentrationen der Partner, Fig. 4) und liegt für $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Y}''$ bei $\text{pH} = 1,4$ ($t_u = 30''$). Für pH-Werte, die diesseits und jenseits der genannten Angaben liegen, steigt t_u in beiden Fällen steil an. Bei abnehmendem pH ist der Anstieg von t_u dadurch zu deuten, dass der Eisen(II)-Komplex in Fe^{II} und die freie Säure zerfällt und dass das Fe^{II} allein, wie wir wissen, nur sehr langsam reagiert; unter gleichen Bedingungen (ohne Komplex-Komponente) ist $t_u = 2,5 \cdot 10^3$ sec. Der andere Anstieg, nach zunehmenden pH-Werten, hat den üblichen Grund.

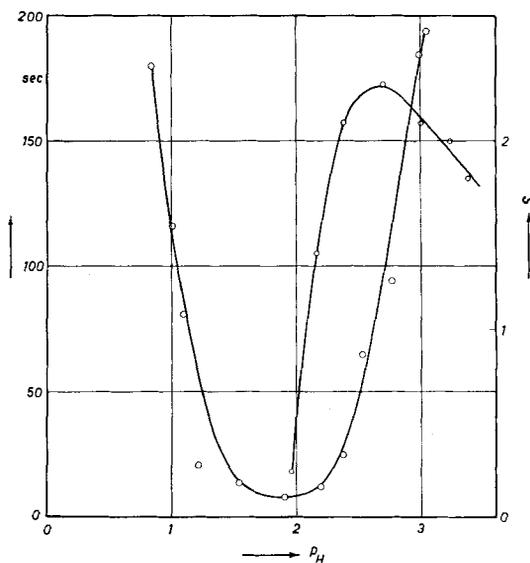


Fig. 4.

Vergleich der Landolt-Reaktion mit dem photographischen Prozess für Eisenoxalat-Entwickler in Abhängigkeit vom pH.

(Linke Ordinate) Reaktionszeit t für Reaktionen mit $[\text{JO}_3'] = 2 \cdot 10^{-2}$ -m. $[\text{Fe}^{\text{II}}] = 2 \cdot 10^{-2}$ -m.; $[\text{C}_2\text{O}_4''] = 10^{-1}$ -m.; pH variiert mit H_2SO_4 . Kurve zeigt Minimum.

(Rechte Ordinate) Schwärzung S eines Typon-FCK-ortho-Planfilms, $8''$ belichtet, 10 Min. entwickelt: 40 cm^3 $0,1$ -m. FeSO_4 ; 40 cm^3 $0,5$ -m. Kaliumoxalat, wechselnde Mengen von H_2SO_4 . Kurve zeigt Maximum.

Für Eisen(II)-oxalat wurde auch die Abhängigkeit der Umschlagszeit t_u von $[\text{JO}_3']$ und von $[\text{Fe}]$ geprüft. Es ergab sich recht genau die sehr einfache Beziehung (über zwei Grössenordnungen der Konzentrationen)

$$t_u = \text{const.} [\text{JO}_3']^{-1} \cdot [\text{Fe}]^{-1} \quad (6)$$

In Fig. 4 ist neben der Abhängigkeit der Reaktionszeit vom pH-Wert, über die soeben berichtet wurde, noch eine zweite Versuchsreihe als Beispiel von vielen anderen untersuchten, ähnlich ver-

laufenden aufgezeichnet, die die photographische Wirkung des gleichen Eisenoxalatentwicklers bei veränderten pH-Werten zum Gegenstand hat. Auch hier zeigt sich die (an sich bereits beschriebene) Tatsache, dass – in einem nahe benachbarten pH-Gebiet – die Entwicklungsgeschwindigkeit eines Typon-FCK-Orthofilms ein Optimum besitzt, gemessen an der Schwärzung, zu der die Schicht in gleichen Zeiten entwickelt wird¹⁾. Während sich in diesem Falle der kinetische Vergleich zwischen *Landolt*-Reaktion und photographischem Prozess anstellen lässt, gelingt dies bei den organischen Entwicklersubstanzen nicht, weil diese nur in solchen pH-Gebieten wirksam sind, bei denen die *Landolt*-Reaktion nicht mehr abläuft. Im Falle des Eisenoxalat-Entwicklers ist die Analogie der homogenen und der heterogenen Reaktion jedoch recht auffallend.

C. Typ III.

1. Die Umschlagzeiten t_u in Beziehung zur Konstitution der reduzierten Stoffe. Es wurde zunächst untersucht, ob sich die früher²⁾ gegebene Übersicht reproduzieren liess, vielfach unter Verwendung besonders gereinigter Präparate und unter Hinzuziehung weiterer Beispiele als Reduktionsmittel R. Hierbei ergaben sich an Hand der beobachteten Umschlagzeiten für Systeme gleichen Oxydationsmittels und gleichen Säuregehaltes sowie gleicher Temperatur die folgenden Regelmässigkeiten im Hinblick auf die Konstitution der verwendeten Entwicklersubstanzen³⁾:

a) Die Substanzen mit zwei OH-Gruppen reagieren schneller als diejenigen mit zwei NH₂-Gruppen. Beispiele (Reaktionszeiten): Hydrochinon (20'') — p-Phenylendiamin (45''); Brenzcatechin (15'') — o-Phenylendiamin (20'').

b) Die Substanzen mit je einer OH- und NH₂-Gruppe reagieren langsamer als beide unter a genannten Verbindungen. Beispiele: p-Aminophenol (90'') — o-Aminophenol (26''); nur Hydroxylamin (25'') reagiert etwas schneller als Hydrazin (30'').

c) Die o-substituierten Verbindungen reagieren schneller als die p-substituierten (vgl. Beispiele zu a).

d) Weitere Substitutionen am Kern können gewaltigen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, stark verzögernd im Falle Pyrogallol (500''), verglichen mit Brenzcatechin (15''), stark beschleunigend für Amidol [C₆H₃(OH)(NH₂)₃, 7''], im Vergleich zu p- oder o-Aminophenol.

e) Auch Substitutionen in der Seitenkette beeinflussen die Geschwindigkeit erheblich. Beispiele: p-Aminophenol (90'') — OH·C₆H₄·NH(CH₃)(70'') — OH·C₆H₄·NH(CH₂-COOH) (5''); p-Phenylendiamin (45'') — Dimethyl-p-phenylendiamin (120'') — Diäthyl-p-phenylendiamin (500'') — Dioxyäthyl-p-phenylendiamin (200'') — Äthyloxyäthyl-p-phenylendiamin (120'').

¹⁾ Hätte man die Zeiten aufgetragen, die zur Entwicklung der gleichen Schwärzung unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erforderlich sind, so hätte sich ebenfalls ein Minimum ergeben. Experimentell einfacher ist aber die in Fig. 4 benutzte Darstellungsart.

²⁾ VI. Mitt. Helv. 32, 692 (1949).

³⁾ Die Reproduzierbarkeit der Umschlagzeiten ist übrigens so gut, dass man die *Landolt*-Reaktion, wie *Th. Rohr* in seiner Dissertation gezeigt hat, zu analytischen Zwecken heranziehen kann.

Im ersten Falle beschleunigt die CH_3 -Gruppe schwach, die Acetyl-Gruppe stark. Im zweiten Beispiel liegen stets Verzögerungen vor, deren Grad jedoch vom Substituenten abhängt: Äthyl wirkt stärker als Methyl, Oxyäthyl kann die Wirkung von Äthyl teilweise aufheben.

2. Die Umschlagzeiten als Funktionen von $[\text{R}]$, $[\text{JO}_3']$ sowie $[\text{H}']$. Wie bei Typ I untersuchten wir ferner, in welcher Weise – analog den Gleichungen (4) und (5a, b) – bei einigen Entwicklersubstanzen die Umschlagzeiten t_u von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer abhängen. Während sich bei den Vertretern von Typ I in weiten Grenzen eine Unabhängigkeit von der Reduktionsmittel-Konzentration $[\text{R}]$ gezeigt hatte, beobachtet man bei Typ III vorwiegend, dass die t_u -Werte etwa umgekehrt proportional $[\text{R}]$ sind, wie in einigen Fällen schon früher gefunden wurde¹⁾:

$$t = \text{const.} \cdot [\text{R}]^{-1} . \quad (7)$$

Hierzu zählen die Stoffe: Hydroxylamin, Hydrazin, Hydrochinon, Brenzcatechin, p- und o-Aminophenol, Monomethyl-p-aminophenol („Metol“). Bis auf Hydrazin sind es also p- und o-Dioxy- und Oxyamino-Verbindungen. Im Gegensatz hierzu fanden wir bei p- und o-Phenylendiamin die Abhängigkeit

$$t_u = \text{const.} \cdot [\text{R}]^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Anders gruppieren sich die Stoffe hinsichtlich der Abhängigkeit der Grösse t_u vom Oxydationsmittel $[\text{JO}_3']$. Es ergab sich für p-Phenylendiamin und Hydrazin:

$$t_u = \text{const.} \cdot [\text{JO}_3']^{-1} . \quad (9)$$

Dagegen besteht für Hydrochinon und „Metol“ sehr annähernd die Beziehung:

$$t_u = \text{const.} \cdot [\text{JO}_3']^{-\frac{1}{2}} . \quad (10)$$

Die Abhängigkeit der Umschlagzeit von $[\text{H}']$ ist, wie zu erwarten, sehr komplex, da der pH-Wert sich beim Ablauf der Reaktion verändert. Die Exponenten von $[\text{H}']$ zeigen dementsprechend in verschiedenen Konzentrationsgebieten verschiedene Grössen, auch ergeben sich keine rationalen Zahlen, sondern Werte im Bereich 0,6 bis 1,9, während die Exponenten für die Gleichungen (4) bis (10) im Mittel experimentell bei $1 \pm 0,07$ oder $0,5 \pm 0,04$ gefunden wurden.

Vereinigt man die Befunde von (7) bis (10), so erhält man drei Gruppen:

$$\text{für Hydrazin: } t_u = \text{const.} \cdot [\text{R}]^{-1} \cdot [\text{JO}_3']^{-1} \quad (11)$$

$$\text{für Hydroxylamin, Hydrochinon und „Metol“: } t_u = \text{const.} \cdot [\text{R}]^{-1} \cdot [\text{JO}_3']^{-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

$$\text{für p-Phenylendiamin } t_u = \text{const.} \cdot [\text{R}]^{-\frac{1}{2}} \cdot [\text{JO}_3']^{-1} \quad (13)$$

Während sich für Typ I eine befriedigende Deutung nach den Ansätzen der klassischen Kinetik finden liess¹⁾, kann eine entsprechende Theorie für die Beziehungen (11) bis (13) noch nicht gegeben

¹⁾ VI. Mitt. Helv. 32, 692 (1949).

werden, weil hier wegen der drei andersartig gekoppelten Reaktionen beträchtliche rechnerische Schwierigkeiten entstehen. Der Ansatz würde etwa folgendermassen aussehen: Bezeichnet man mit a den anfänglichen Wert von $[JO_3']$, mit b den von $[R]$, mit x die jeweilige $[J']$ und mit y die jeweilige $[J_2]$, beide in stöchiometrische Beziehung zu a und b gebracht, wobei, wie oft in den Versuchen, $a = b$ gesetzt werden kann, so gilt, wenn man für die drei Reaktionen mit den Konstanten k_1 , k_2 und k_3 die niedrigste Ordnung annimmt,

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_1 \cdot [a - (x + y)] \cdot [b - (x + y)] - k_2 \cdot [a - (x + y)] \cdot x^2 + k_3 [b - (x + y)] \cdot y; \\ dy/dt &= k_2 \cdot x^2 \cdot [a - (x + y)] - k_3 [b - (x + y)] y. \end{aligned} \quad (14a, b)$$

Dabei ist die angegebene zweite Potenz durch die Kenntnis der *Dushman*-Reaktion gesichert, während bei den die Grössen a und b enthaltenden Gliedern im Hinblick auf die Beziehungen (12) und (13) der Exponent $\frac{1}{2}$ an Stelle von 1 zu setzen ist.

Es ist zwar sicher, dass sich aus diesen Gleichungen für t_u keine Unabhängigkeit von $[JO_3']$ und $[R]$ ergeben kann; wie sich jedoch die gefundenen Beziehungen (11) bis (13) für die Bedingung herleiten, dass bei einem bestimmten Wert von x , nämlich bei der für die Jod-Stärkereaktion erforderlichen $[J']$, die Umschlagzeit t_u erreicht ist, lässt sich einstweilen nicht übersehen.

3. Die Kinetik des Reaktionsverlaufes, verfolgt an $[J_2] = f(t)$. Dagegen lassen sich über den Mechanismus der Reaktionen bis zum Auftreten der Blaufärbung noch einige experimentelle und in der nächstfolgenden Arbeit auch gewisse theoretische Aussagen machen, wenn man den Vorgang in Teile zerlegt, wie dies früher¹⁾ schon zum Studium der Reaktionen von Typ I geschah. Die einfache Methode beruht auf folgender Arbeitsweise: Gesetzt, die Vermischung von v_0 cm³ der oxydierenden Jodatlösung ergebe mit v_r cm³ der angesäuerten Lösung der reduzierenden Komponente die Umschlagzeit t_u . Fügt man nun an Stelle dessen zunächst den Bruchteil $n \cdot v_0$ cm³ zu v_r und wartet eine hinreichend lange Zeit, so wird sich jener Bruchteil des Oxydationsmittels vollständig zu J' umsetzen, so dass, wenn die restliche Menge $(1-n)v_0$ cm³ zu jenem Gemisch $(nv_0 + v_r)$ zugefügt wird, eine Umschlagzeit t_u' beobachtet wird, die kleiner ist als t_u . Die Zeitdifferenz $(t_u - t_u')$ entspricht aber jener Zeit, die die Menge nv_0 auch dann zur Reaktion benötigt hätte, wenn sie gemeinsam mit $(1-n)v_0$ am Gesamtvorgang teilgenommen hätte. Durch Variation des Bruchteils n gelingt es, den Zustand der Lösung während des Verlaufs der ganzen Reaktion von Beginn bis zum Eintritt der Blaufärbung zu ermitteln; insbesondere gestattet die Methode auch die Angabe desjenigen Bruchteils vom Reduktionsmittel, der bis zum Farbumschlag oxydiert wurde.

¹⁾ J. Eggert & B. Scharnow, Z. El. Ch. 27, 455 (1921).

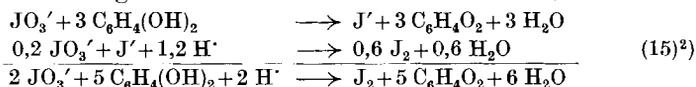
Über die experimentellen Ergebnisse, die wir an neun ausgewählten Substanzen R erhalten haben, wobei das Reaktionsgemisch zu Beginn des Vorganges durchweg die folgenden Konzentrationen der Partner aufwies: $[JO'_3] = a = 4 \cdot 10^{-3}$ -m.; $[R] = a = 4 \cdot 10^{-3}$ -m., $[H \cdot] = 10^{-2}$ m, berichten wir in folgender Form: In Tabelle 1 sind für die neun Substanzen die Umschlagszeiten t_u und die Bruchteile $z_u = (x/a)_u$ angegeben, die zur Zeit des Umschlages t_u von R durch den Gesamtvorgang oxydiert worden sind; hierbei ist x das stöchiometrische Äquivalent zu jener Menge Oxydationsmittel $n \cdot v_0$ cm³, bei der der Umschlag unmittelbar erfolgt, sobald (nach hinreichender Wartezeit) die restliche Oxydationsmittelmenge $(1-n) \cdot v_0$ cm³ zugefügt wird. Andererseits wird in Fig. 5 gezeigt, wie sich dieser Oxydationsvorgang in den einzelnen Fällen kinetisch vollzieht, wobei die Abszisse die Zeit, und die Ordinate die zugehörigen z-Werte bis zum Umschlag z_u bedeuten.

Tabelle 1. Die Umschlagzeiten t_u und die zur Zeit t_u oxydierten Anteile z_u der Reduktionsmittel, für neun Entwicklersubstanzen.

Nr.	Entwicklersubstanz	t_u	z_u *)
1	Hydrochinon	19"	(0,158)
2	Brenzcatechin	15"	0,12
3	p-Aminophenol	100"	(0,185)
4	Monomethyl-p-aminophenol	80"	(0,129)
5	Hydroxylamin	22"	(0,165)
6	Hydrazin	26"	0,049
7	p-Phenylendiamin	39"	0,203
8	Monoäthyl-p-phenylendiamin	146"	0,45
9	Diäthyl-p-phenylendiamin	480"	0,098

*) Die eingeklammerten Werte sind mit Hilfe der in der nachfolgenden Arbeit angegebenen Gleichungen extrapoliert.

Man erkennt aus Fig. 5, dass die neun Stoffe ein sehr verschiedenes kinetisches Verhalten bei ihrer Oxydation durch das System aufweisen, denn bei einer Stoffgruppe erfolgt sie zuerst langsam und dann immer beschleunigter (Fälle 2, 3 und 6 bis 9), im anderen Grenzfall umgekehrt fortgesetzt verzögert (Fall 4). Dazwischen beobachten wir 2 Fälle, bei denen die Oxydationsgeschwindigkeit praktisch konstant verläuft (Fälle 1 und 5). – Man kann diesen Verlauf auch noch folgendermassen interpretieren: Zwischen Reaktionsbeginn und Umschlag enthält das System wechselnde Mengen von JO'_3 , R, Ox^1), $H \cdot$ und J_2 – dagegen kein J' , das ja in nachweisbarer Menge ($[J'] = 10^{-8}$ -m.) erst beim Einsetzen der Jodstärke-Färbung auftritt. Der jeweils vorhandenen $[Ox]$ -Konzentration entspricht somit eine definierte $[J_2]$, parallel mit der Bildung z. B. von Chinon aus Hydrochinon ausschliesslich auf dem Wege über die *Dushman*-Reaktion entstanden:



¹) Ox bedeutet wie bisher das jeweilige Oxydationsprodukt des Entwicklers.

²) Diese Vorgänge gelten grundsätzlich mit entsprechenden Änderungen auch für die übrigen Substanzen, nur bei Hydrazin kommen gemäss $4 JO'_3 + 5 NH_2NH_2 + 4 H \cdot \rightarrow 2 J_2 + 5 N_2 + 12 H_2O$ auf 5 Mole NH_2NH_2 2 Mole J_2 .

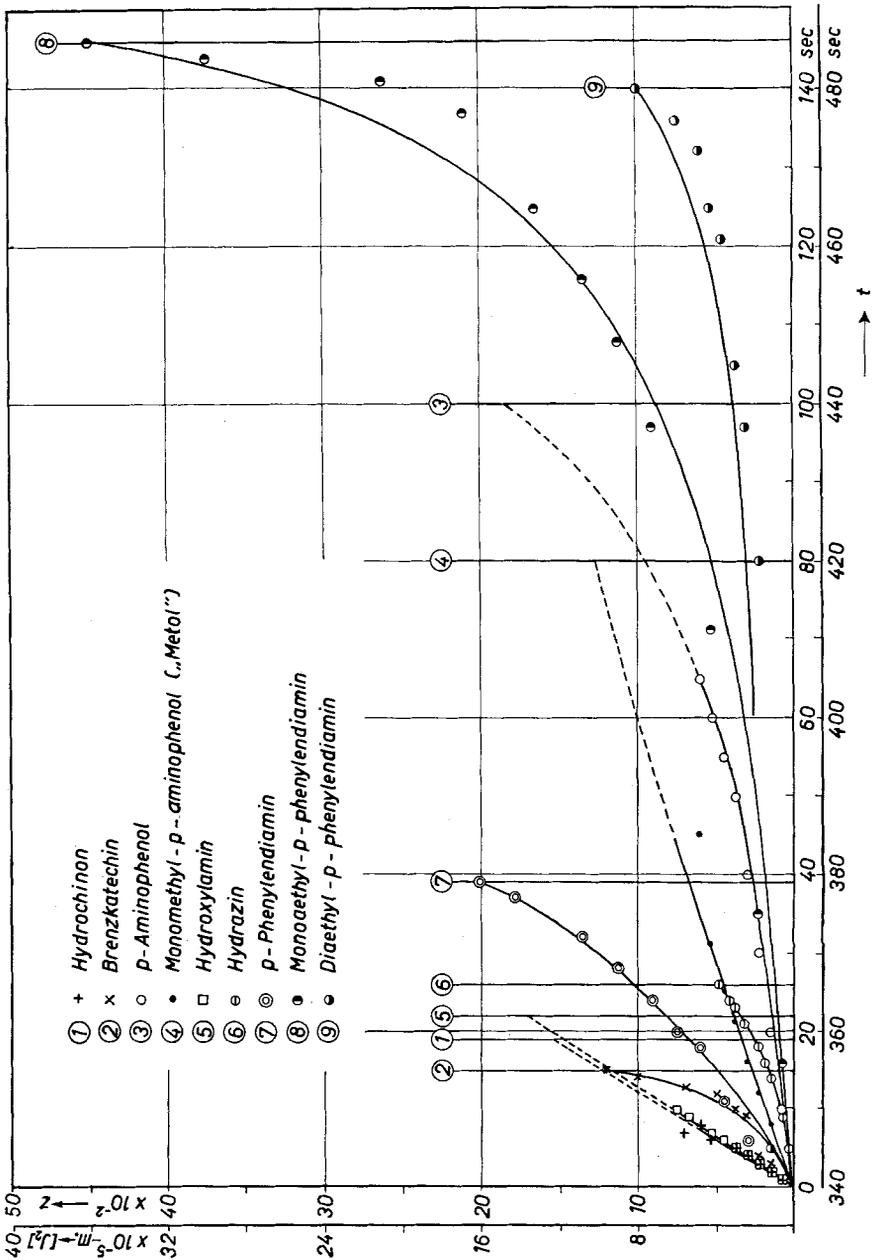


Fig. 5.

Die Landolt-Reaktion vom Typ III mit neun verschiedenen Entwicklersubstanzen. Abhängigkeit der Konzentration des gebildeten Jods $[J_2]$ (in 10^{-5} -m.-Einheiten) und des Bruchteils z (in 10^{-2}) der oxydierten Entwicklersubstanz (beides Ordinaten) von der Zeit (Abszisse). Die senkrechten Geraden entsprechen den Zeiten, bei denen die Blaufärbung der zugesetzten Stärke eintritt. — Punkte: beobachtete Werte; Kurven: berechnet (siehe nachfolgende Arbeit). Gestrichelte Kurventeile rechnerisch extrapoliert. Zweiter Abszissenmasstab gilt f. Beispiel 9.

Die Relation: 5 R auf 1 J_2 gilt natürlich nur für die genannte Zeitspanne bis zum Farbumschlag, während der sich $[J_2]$ in wachsendem Masse aufstaut, und während der auf dem Umwege über J' laufend weitere J_2 -Mengen gebildet werden. Die Ordinaten der Fig. 5 können somit auch als absolute $[J_2]$ -Konzentrationen aufgefasst werden, also als zahlenmässige Angabe derjenigen Grösse, die man während der Reaktion qualitativ mit dem Auge an ihrer Farbvertiefung verfolgt.

Das Auftreten der genannten drei Substanzgruppen lässt sich folgendermassen verstehen, wie wir an der zeitlichen Zunahme von $[J_2]$ erläutern wollen. In allen Fällen entsteht das Jod lediglich durch die am schnellsten verlaufende *Dushman*-Reaktion (2). Das für ihr Zustandekommen erforderliche J' stammt aus den Vorgängen (1) und (3). Ist der Vorgang (3) von beiden der schnellere, so muss er beim Ablauf der Gesamtreaktion auch in zunehmendem Masse in den Vordergrund treten, während der Vorgang (1) vornehmlich den ersten Anstoss liefert. Je mehr J' aber durch (3) aus J_2 erzeugt wird, desto mehr J_2 kann der Vorgang (2) bilden, so dass sich die Kurven 2, 3 und 6 bis 9 in Fig. 5 immer steiler bis zu ihrem Endpunkt erheben. Dies Verhalten gilt für die erste Substanzgruppe.

Bei der zweiten Substanzgruppe, die bisher nur einen Vertreter, den Fall 4, aufweist, liegen die Verhältnisse umgekehrt. Hier ist die Anstoss-Reaktion (1) schneller als (3). Ihre Geschwindigkeit nimmt langsam in dem Masse ab, in dem die reduzierende Komponente R verbraucht wird; da hiefür je Mol R jeweils nur 0,4 Mol JO_3' umgesetzt werden, kann $[JO_3']$ praktisch als konstant angesehen werden, zumal das Reduktionsmittel nur zu etwa 20% (meist weniger) oxydiert wird. Da der Vorgang (3) hier immer langsamer ist als (1), wird seine Geschwindigkeit ebenfalls kleiner, so dass im ganzen für diese Gruppe eine zur t-Achse konkav gebogene Kurve entsteht.

Die dritte Gruppe, vertreten durch die Fälle 1 und 5, zeigt ein Verhalten, das zwischen dem der beiden anderen liegt. Hier sind die Geschwindigkeiten der Vorgänge (1) und (3) einander gleich, so dass die Kurven geradlinig verlaufen. Genauer gesagt, wird die infolge der Verringerung der R-Konzentration erfolgende Geschwindigkeitsabnahme von (1) kompensiert durch die Geschwindigkeitszunahme von (3) infolge der wachsenden Jod-Konzentration. In allen diesen Fällen ist indessen noch zu berücksichtigen, dass auch die *Dushman*-Reaktion langsamer werden muss, damit sie von den beiden anderen überholt werden kann. Der Grund hiefür ist nicht in der Abnahme der $[JO_3']$ zu suchen, sondern in der ständigen Abnahme der $[H]$ die aus Gleichung (2) hervorgeht. – Wir werden in der nächstfolgenden Arbeit zeigen können, dass sich trotz der Verschiedenheiten aller Kurven von Fig. 5 eine kinetische Darstellung ableiten lässt, die sämtliche Fälle einheitlich umfasst.

Hier wollen wir nur noch auf zwei Dinge verweisen. Während in Fig. 5 die Kurven 2, 6, 7, 8 und 9 ausgezogen sind, ist bei denen der Fälle 1, 3, 4 und 5 der letzte Teil gestrichelt dargestellt. Bei Durchführung der Teilreaktionen trat nämlich, beginnend mit jenen Zeiten, die durch Einsetzen der gestrichelten Kurvenstücke gekennzeichnet sind, eine eigenartige Erscheinung, ein „Doppelumschlag“, auf: kurz nach dem Zufügen des restlichen Anteiles der Jodatlösung schlug die Farbe des Gemisches vorzeitig nach Blau um, hellte sich jedoch nach wenigen Sekunden wieder auf, um dann endgültig in ein tiefes Blau überzugehen. Die Erscheinung begann, wie man der Fig. 5 entnehmen kann, bei den vier Substanzen immer dann aufzutreten, wenn die Jodkonzentration nach Vermischen der Komponenten etwa den Wert $5 \cdot 10^{-5}$ -m. besass, entsprechend einer J' -Konzentration von 10^{-4} -m. vor der Vermischung. Da wir daran festhalten müssen, dass die *Dushman*-Reaktion unter den drei Vorgängen die schnellste ist (bis zum Erreichen der Zeit t_u), und da bei den übrigen 5 Beispielen die Erscheinung nicht auftrat, liegt vermutlich ein sekundärer Effekt vor, der mit dem Ionen-Austausch an den Stärketeilchen zu tun hat, und der aus anderen Beobachtungen bereits bekannt ist. Werden nämlich die J' -Ionen oder das Jod, oder beide in Gestalt von J_3' , vom Reduktionsmittel nicht schnell genug aus der Stärke entfernt, so kann die Färbung sekundenweise erhalten bleiben. Andererseits ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass verschiedene Entwickler-substanzen sich der Stärke gegenüber unterschiedlich verhalten. Werden sie z. B. merklich adsorbiert, so tritt der Doppelumschlag eher auf, weil dann in der Oberfläche der Stärketeilchen bei der Reduktion des Jods zu J' eine höhere J' -Konzentration vorherrscht als in der Lösung. Mit der Kinetik unseres Gesamtvorganges hängt die Erscheinung des Doppelumschlages aber auch deshalb sicher nicht zusammen, weil die Neigung der betreffenden Kurven an den besagten Stellen keine Besonderheiten im Vergleich zu denen der übrigen Substanzen aufweist. Immerhin wurden die Beobachtungen auf den gestrichelt gezeichneten Teilen der Kurven für die Rechnungen in der nachfolgenden Arbeit nicht herangezogen und die Extrapolation auf z_u mit Hilfe der dort entwickelten Formeln durchgeführt.

Die andere Frage, die wir noch erörtern wollen, betrifft die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges in seinem Endstadium, also zur Zeit t_u . Hier hat nämlich die Reduktionsgeschwindigkeit des Jods $d[J_2]/dt$ einen solchen Wert erreicht, dass die stationäre $[J']$ -Konzentration von 10^{-8} -m. zustande kommt, auf die die Stärke bei Gegenwart von Jod mit einer Blaufärbung reagiert. Diese Geschwindigkeit kann aber gesondert gemessen werden, indem man feststellt, in welchen Zeiten vorgegebene Mengen Jod von den neuen Entwickler-substanzen unter möglichst gleichen Versuchsbedingungen, hinsichtlich des pH-Wertes usw., zu J' reduziert werden. Diese mehr quali-

tativ ausgeführten Versuche zeigten in der Tat, dass die unmittelbar beobachteten Reduktionsgeschwindigkeiten von J_2 mit den aus der *Landolt*-Reaktion ermittelten im grossen und ganzen übereinstimmen, wobei im letzteren Falle zum Vergleich diejenigen Geschwindigkeitswerte herangezogen werden, die sich für die Reaktion 3 nach der in der nachfolgenden Arbeit angestellten kinetischen Analyse des Systems ergaben. Tab. 2 enthält die Gegenüberstellung der Geschwindigkeitswerte für $d[J_2]/dt$, einmal aus der *Landolt*-Reaktion berechnet (v_L) und zweitens während der unmittelbaren Reaktion zwischen Jod und Reduktionsmittel, unter möglichst gleichartigen Bedingungen beobachtet, (v_R).

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Grösse $d[J_2]/dt$ (in 10^{-6} -m./sec) aus Teilreaktion (3) der *Landolt*-Reaktion (v_L) und direkt gemessen (v_R) für neun verschiedene Entwicklersubstanzen (wie in Fig. 5): 1. Hydrochinon, 2. Brenzcatechin, 3. p-Aminophenol, 4. Monomethyl-p-aminophenol (Metol), 5. Hydroxylamin, 6. Hydrazin, 7. p-Phenylendiamin, 8. Monoäthyl-p-phenylendiamin, 9. Diäthyl-p-phenylendiamin.

Entwickler- substanz	1	2	3	4	
v_L	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	
v_R	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$0,5 \cdot 10^{-6}$	
v_L/v_R	1,1	2,9	1,2	0,8	
Entwickler- substanz	5	6	7	8	9
v_L	$3 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$
v_R	$1 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$20 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
v_L/v_R	3	1,3	4,3	1,2	2

Man ersieht aus der letzten Reihe der Tab. 2, dass die Geschwindigkeiten in der Mehrzahl der Fälle übereinstimmen, dass aber bei den Beispielen 2, 5 und besonders 7 die Reduktionsgeschwindigkeit des Jods bei der Einzelreaktion hinter der im gekoppelten System merklich zurückbleibt. – Nicht unerwähnt bleibe, dass in einigen Fällen unterschiedliche Farbänderungen dafür sprechen, dass die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen (von uns bisher einfach mit Ox bezeichnet) andere sind, je nachdem diese mit JO_3' oder mit J_2 oxydiert werden. Da dieser Umstand jedoch auf das kinetische Verhalten des Systems ohne Einfluss ist, wurde die Erscheinung, die namentlich bei Hydrochinon, p-Aminophenol und Metol beobachtet wurde, nicht näher untersucht.

Zusammenfassung.

1. Für Typ I der *Landolt*-Reaktion wurden frühere Ergebnisse an SO_3'' und S_2O_3'' bestätigt und erweitert; es konnten an Hand von Gleichung (5) Aussagen über den Reaktionsmechanismus gemacht werden, sowohl für JO_3' als auch für JO_4' als Oxydationsmittel.

2. Für Typ II wurden als neue Beispiele die Komplexe des zweiwertigen Eisens mit Oxalat und Äthylendiamin-tetraessigsäure gefunden. Für Eisen(II)-oxalat wurden die Geschwindigkeiten der *Landolt*-Reaktion und des photographischen Prozesses in Abhängigkeit vom pH-Wert des Systems gegenübergestellt und gefunden, dass beide Reaktionen Extremalwerte in eng benachbarten pH-Gebieten besitzen.

3. Die schon bekannten Beispiele R für Typ III wurden näher untersucht, die Abhängigkeiten der Umschlagzeiten t_u von den Konzentrationen $[JO_3']$ und $[R]$ ermittelt und mit der Konstitution von R in Beziehung gesetzt.

4. Die Kinetik des Reaktionsverlaufes bei Typ III, verfolgt an dem zeitlichen Anstieg der Konzentration des entstehenden Jods $[J_2]$, wurde nach der Methode der Teilreaktionen aufgenommen; dies ergab, dass drei Arten von Kurven auftreten: konkave, konvexe und geradlinige. Die Kurvenform ist durch das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktionen (1) und (3) bedingt.

5. Die Reaktion (3) wird gesondert beobachtet und ihre Geschwindigkeit mit der aus der *Landolt*-Reaktion folgenden verglichen; in den meisten Fällen ergibt sich hinreichende Übereinstimmung.

Photographisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich.

109. Über die *Landolt*-Reaktion VIII.

Theoretische Betrachtungen zu den Befunden der vorangehenden Arbeit

von **J. Eggert**.

(25. IV. 53.)

Im Abschnitt C 3 der vorangehenden Arbeit¹⁾ wird an Hand von Fig. 5 über Versuche berichtet, die zum Ziele hatten, einen tieferen Einblick in den Mechanismus der *Landolt*-Reaktionen vom Typ III zu gewinnen. So gelang es, die Abhängigkeit des Bruchteils z an oxydiertem Reduktionsmittel von der Zeit festzustellen und in den meisten Fällen auch bis zum Farbumschlag der zugesetzten Stärkelösung zur Zeit t_u , also bis zum Ende der Gesamtreaktion, zu verfolgen. Bei anderen Beispielen konnte der Vorgang infolge einer Sekundärreaktion (Doppelumschlag) nur rund bis zur halben Zeit t_u beobachtet werden. In der vorliegenden Arbeit soll versucht werden, diese Vorgänge vom Standpunkt der klassischen Kinetik zu deuten.

¹⁾ *J. Eggert & Th. Rohr*, Über die *Landolt*-Reaktion VII, Helv. **36**, 855 (1953).