

Über die Zersetzungsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt in saurer und alkalischer Lösung bei verschiedenen Tempe- raturen

von

R. Kremann.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

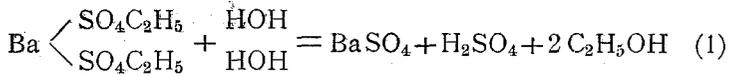
(Mit 2 Textfiguren.)

Vorgelegt in der Sitzung am 17. Februar 1910.

I. Teil: Versuche in von vorneherein neutraler und saurer Lösung bei 55 und 66°.

Die Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt wurde in der Weise verfolgt, daß Lösungen verwendet wurden, von denen je 20 cm^3 $1\cdot234\text{ g}$ äthylschwefelsauren Baryt in 20 cm^3 Wasser, oder in $0\cdot5\text{ n}$ HCl, beziehungsweise $1\cdot0\text{ n}$ HCl gelöst enthielten. Das Salz war aus einer mit BaCO_3 neutralisierten Mischung von Alkohol und Schwefelsäure durch Krystallisation der geklärten und abdekantierten Lösung in reinem Zustande erhalten worden. Je 20 cm^3 oben erwähnter Lösungen wurden nun in gut verschlossenen Glasfläschchen im Thermostaten, bei konstanter Temperatur von 66° , beziehungsweise 55° stehen gelassen und in verschiedenen Zeitintervallen die Menge des abgeschiedenen Bariumsulfates durch Wägung bestimmt. Tabelle I und II geben die so erhaltenen Versuchsdaten wieder. Die maximale Menge BaSO_4 , die sich zu Ende der vollständigen Zersetzung des Salzes abschied, betrug, da die Anfangskonzentration stets die gleiche war, in allen Fällen $0\cdot744\text{ g}$, oder in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ mol. Lösung $32\cdot6\text{ cm}^3$.

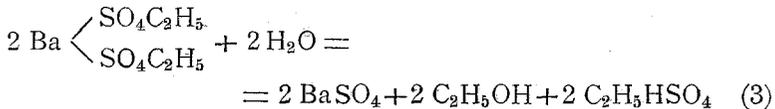
Beim Versuche, die Reaktion der Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt zu formulieren, sieht man, daß dieselbe eine relativ stark verwickelte ist. Einmal erfolgt der Zerfall durch Verseifung des Estersalzes nach:



Diese Reaktion erfolgt mit zeitlich meßbarer Geschwindigkeit. Die hiebei gebildete Schwefelsäure reagiert aber momentan mit einem Mol vorhandener Äthylschwefelsäure nach:



unter Bildung eines weiteren Mol BaSO_4 und 2 Mol Äthylschwefelsäure. In Summa können wir also die Zersetzung des äthylschwefelsauren Baryts formulieren:



Ist x die molekulare Menge des zur Zeit t zersetzten Salzes, die natürlich äquivalent ist gebildetem BaSO_4 und freier Äthylschwefelsäure, a die Anfangskonzentration des Bariumsalzes, würde zunächst gelten:

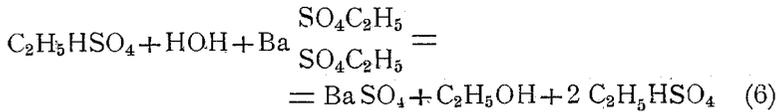
$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \quad (4)$$

eine einfache Reaktion erster Ordnung.

Nun läuft aber nebenher eine weitere Reaktion, die Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt, also Abscheidung einer weiteren Menge von BaSO_4 , y , bewirkt. Es zerfällt nämlich Äthylschwefelsäure proportional ihrer Konzentration nach:



Die freiwerdende Schwefelsäure reagiert nach Gleichung 2 unter Bildung von 2 Mol freier Äthylschwefelsäure, so daß wir letzteren Vorgang formulieren können:



Ist die zur Zeit t umgesetzte Menge Äthylschwefelsäure y , gilt die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dy}{dt} = k'(x-y+2y) = k'(x+y) \quad (7)$$

d. i. durch die Reaktion wird die Anfangskonzentration der Äthylschwefelsäure vermehrt. Diese Reaktion ist aber eine Reaktion, die durch H-Ionen, einmal die durch die Reaktion gebildeten von der Konzentration $(x+y)$, zum zweiten eventuell die zu Beginn der Reaktion vorhandene aus der HCl stammenden H-Ionen von der Konzentration C , katalytisch beschleunigt wird.

Tabelle I.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei 66°.

Je 1·236 g äthylschwefelsaures Barium in								
20 cm ³ Wasser			20 cm ³ 0·5 normale HCl			20 cm ³ 1·0 normale HCl		
Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge BaSO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge BaSO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge BaSO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ Mol Lösung des ungesättigten Salzes
00	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0
82	0·016	0·7	1440	0·255	10·9	1245	0·435	18·6
125	0·035	1·5	2880	0·460	20·2	2685	0·714	30·6
240	0·045	1·9	4320	0·603	25·8	5565	0·722	30·9
298	0·065	2·8	5760	0·617	26·4	∞	0·744	32·6
431	0·086	3·7	11520	0·674	28·9			
625	0·131	5·6	∞	0·744	32·6			
790	0·184	7·9						
1253	0·274	11·6						
2713	0·522	22·4						
3180	0·614	26·3						
4300	0·721	30·9						
∞	0·744	32·6						

Tabelle II.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei 55°.

Je 1·236 g äthylschwefelsaures Barium in								
20 cm ³ Wasser			20 cm ³ 0·5 normale HCl			10 cm ³ Wasser		
Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes	Zeit in Minuten	Abgeschiedene Menge Ba SO ₄ in Gramm	Kubikzentimeter 1/10 Mol Lösung des ungesättigten Salzes
0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0	0·0	0·000	0·0
1481	0·086	3·7	1481	0·046	2·0	1481	0·007	0·3
2905	0·205	8·8	2905	0·095	4·1	2905	0·018	0·8
∞	0·744	32·6	∞	0·744	32·6	8665	0·061	2·6
						∞	0·744	32·6

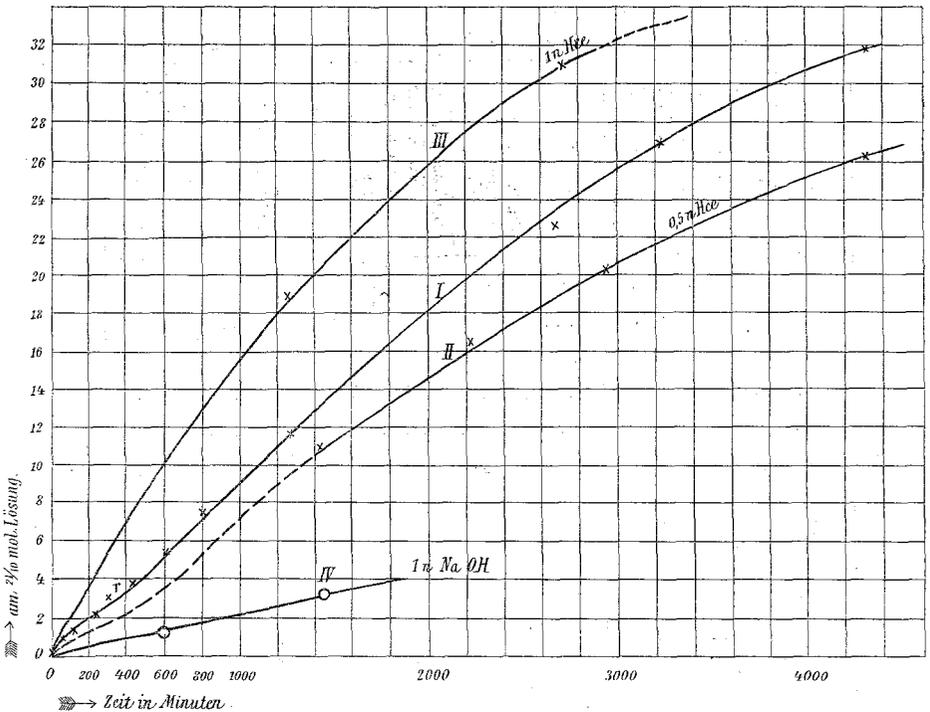


Fig. 1.

Wir müssen dieselbe also formulieren:

$$\frac{dy}{dt} = k_1 + k_2(x+y+C)(x+y) \quad (8)$$

Nachdem also zur Zeit t von der anfänglich vorhandenen Menge a nicht nur x sondern auch die Menge y umgesetzt ist, muß die Differentialgleichung 4 geändert werden in

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x-y) \quad (4a)$$

das, was bei Wägung des abgeschiedenen Bariumsulfates gemessen wird, ist die Summe

$$\frac{dx+dy}{dt} = \frac{du}{dt}$$

Trägt man nun die abgeschiedenen Mengen BaSO_4 u in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ molarer Lösung in der Abhängigkeit von der Zeit auf, so erhält man in Fig. 1

die Kurven I für 0·162 Mol Lösung in Wasser,
 » » II » 0·162 » » » 0·5 normaler HCl,
 » » III » 0·162 » » » 1·0 normaler HCl.

Die Kurve I zeigt nun einen Verlauf, wie er ohne weiteres verständlich ist. Sie zeigt einen Wendepunkt, der durch den Verlauf der Differentialgleichung 8, den einer autokatalytischen Reaktion, bedingt ist und natürlich auch bei Superposition der Werte von x noch in der Kurve der Totalgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt aber die Kurve II beim Vergleich mit Kurve I und Kurve III. Würde, wie zunächst angenommen, die Reaktion der Gleichung 3 durch H-Ionen gar nicht beeinflußt werden, müßte die Totalreaktionsgeschwindigkeit mit steigender anfänglicher HCl Konzentration stetig zunehmen. Um so mehr müßte dies der Fall sein, wenn auch die Reaktion der Gleichung 3, wie von vorneherein anzunehmen wäre, durch H-Ionen katalytisch beschleunigt würde, d. h., es müßte Kurve II zwischen I und III zu liegen kommen. Wie man aus Fig. 1 sieht, ist dies nicht der Fall. Die Geschwindigkeit

der Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt nimmt bei kleinen anfänglichen Säurezusätzen ab und erst bei größeren Zusätzen zu.

Eine Erklärung für dieses Verhalten wäre nur durch die Annahme zu finden, daß die Teilreaktion, wie sie durch Gleichung 3 dargestellt ist, durch H-Ionen katalytisch verzögert wird.

Die Gleichung 4 *a* wäre also zu ändern in:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 - k_2(x+y+C)(a-x-y) \quad (4b)$$

Bei kleineren Säurezusätzen superponiert der verzögernde Einfluß der Teilreaktion, die durch Gleichung 4 *b* ausgedrückt ist, bei größeren Säurezusätzen der beschleunigende Einfluß auf die Gleichung 8 entsprechende Teilreaktion, so daß die Totalreaktion

$$\frac{du}{dt} = k_1 - k_2(x+y+C)(a-x-y) + k'_1 + k'_2(x+y+C)(x+y) \quad (9)$$

bei kleineren Säurezusätzen weniger rasch, bei größeren rascher verläuft als ohne Säurezusatz.

Die katalytische Verzögerung wird besonders bei geringen anfänglichen Zusätzen von Säure zu beobachten sein. Sehr gut dokumentieren selbe die Versuche bei 55° der Tabelle II, welche in Fig. 2 graphisch dargestellt sind. Kurve I, Fig. 2 stellt die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalles von äthylschwefelsaurem Baryt in 0·162 normaler wässriger Lösung dar. Kurve II dieselbe in einer Lösung, die in bezug auf Salzsäure 0·5 normal war. Im Einklang steht ferner mit der Annahme katalytischer Verzögerung der Teilreaktion der Gleichung 3 die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in einer wässrigen Lösung des Salzes von doppelter Konzentration 0·326 molar, gegenüber einer 0·163 molaren beim anfänglichen Verlauf der Reaktion bedeutend geringer ist. Die sich beim Zerfall bildenden H-Ionen, die hier in doppelter Konzentration auftreten, wirken in erster Linie verzögernd auf die Teilreaktion 3. Die in Gleichung 9 gegebene Totalgeschwindigkeit der untersuchten Reaktionen läßt sich in ihrer komplizierten Form nicht ohne weiteres nach gewöhnlichen

Methoden integrieren. Die Auswertung der Konstanten k_1 und k_2 ist nicht ohne weiteres möglich, obschon die Teilgeschwindigkeitskonstanten k'_1 und k'_2 nach früheren Untersuchungen bekannt sind.¹

Gleichwohl kann als Resultat vorliegender Untersuchungen hervorgehoben werden, daß vermutlich die Zerfallsgeschwindigkeit von äthylschwefelsaurem Baryt als solche durch H-Ionen katalytisch verzögert wird. Der raschere Zerfall tritt nur bei

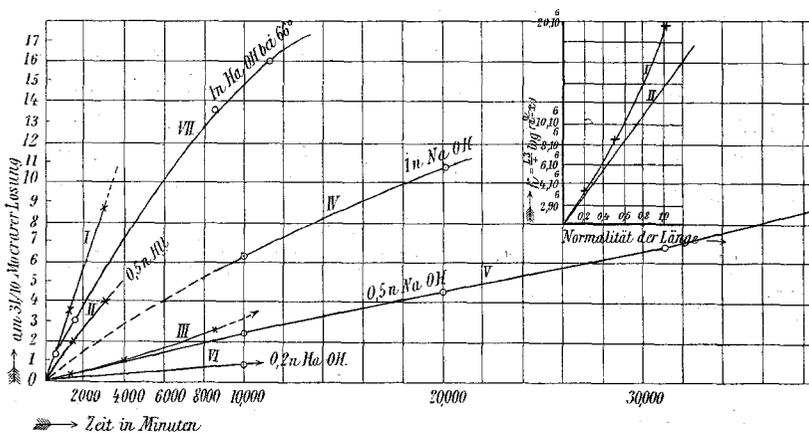


Fig. 2.

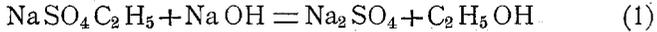
größeren Säuremengen hervor und ist durch sekundären Zerfall der gebildeten Äthylschwefelsäure, der seinerseits durch H-Ionen katalytisch beschleunigt wird, bedingt.

II. Teil: Versuche in alkalischer Lösung bei 55 und 66°.

Da beim Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt in alkalischer Lösung gegenüber dem Zerfall in anfangs neutraler, beziehungsweise saurer Lösung als Reaktionsprodukt äthylschwefelsaures Natrium statt freier Äthylschwefelsäure auftritt, wurden zunächst Versuche über den Zerfall von Äthylschwefelsaurem Na in alkalischer Lösung angestellt. Zu diesem Zwecke wurden je 25 cm^3 0,35 normaler NaOH-Lösung mit 25 cm^3

¹ Wiener Sitz. Ber. 119 17. Februar, 1910.

0·35 normaler Lösung in einzelnen, ausgedämpften, gut verschließbaren Glasgefäßen gemischt und in Thermostaten bei 66° längere Zeit stehen gelassen. Titration nach verschiedenen Zeitintervallen ergab, daß sich der Titer der Lösung innerhalb von acht Tagen = 21·041 Minuten nicht geändert hatte, d. h. die Reaktion



verläuft mit unmeßbar langsamer Geschwindigkeit. Es wurden nun je 10 cm^3 einer 0·326 normalen Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt mit je 10 cm^3 einer 2·0, 1·0 und 0·4 normalen CO_2 freien Natronlauge gemischt und diesen Mischungen im Thermostaten bei 55°, beziehungsweise 66° in gut verschließbaren Gefäßen erwärmt. Die zur Zeit t zersetzte Menge von äthylschwefelsaurem Baryt wurde wie früher durch Wägung des abgeschiedenen BaSO_4 ermittelt.

Tabelle III gibt die bei 55°, Tabelle IV die bei 66° erhaltenen Versuchsdaten wieder.

Tabelle III.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Barium bei Anwesenheit von NaOH bei 55°.

Je 1·234 g äthylschwefelsaures Barium:

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes BaSO_4 in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol SO_4 x	Für Zeit t nicht eingerechnete Menge $a-x$	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 cm^3 1 normale NaOH				
00	0·000	0·0	32·6	—
10020	0·146	6·3	26·3	$21.4 \cdot 10^{-6}$
20340	0·249	10·7	21·9	$20.0 \cdot 10^{-6}$
∞	0·744	32·6	0·0	—

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes BaSO ₄ in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol SO ₄ x	Für Zeit t nicht eingerechnete Menge a-x	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 cm ³ 0.5 normale NaOH				
—	0.000	0.0	32.6	—
10020	0.062	2.7	29.9	8.5.10 ⁻⁶
20340	0.110	4.7	27.9	7.6.10 ⁻⁶
29040	0.163	7.0	25.6	8.3.10 ⁻⁶
39120	0.210	9.0	23.6	8.3.10 ⁻⁶
∞	0.744	32.6	0.0	—
In 20 cm ³ 0.4 normale NaOH				
—	0.000	0.0	32.6	—
10020	0.021	0.9	31.7	2.8.10 ⁻⁶
∞	0.744	32.6	0.0	—

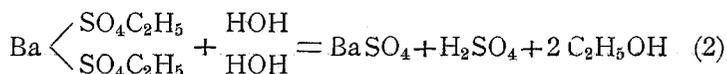
Tabelle IV.

Zersetzung von äthylschwefelsaurem Baryt bei Anwesenheit von NaOH bei 66°.

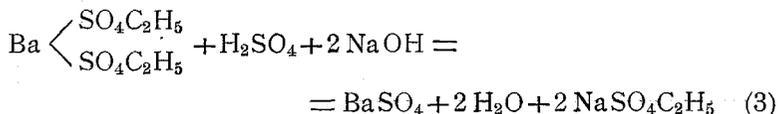
Je 1.234 g äthylschwefelsaures Baryt

Zeit in Minuten	Abgeschiedenes BaSO ₄ in Gramm	Abgeschiedenes Salz in Kubikzentimetern $\frac{1}{10}$ Mol SO ₄ x	Für Zeit t nicht eingerechnete Menge a-x	$k = \frac{2.3}{t} \log \frac{a}{a-x}$
In 20 cm ³ 1.0 normale NaOH				
—	0.000	0.0	32.6	—
600	0.032	1.4	31.2	74.10 ⁻⁶
1440	0.074	3.2	29.4	72.10 ⁻⁶
8310	0.319	13.7	18.9	66.10 ⁻⁶
10690	0.371	15.9	16.7	60.10 ⁻⁶
∞	0.744	32.6	0.0	—

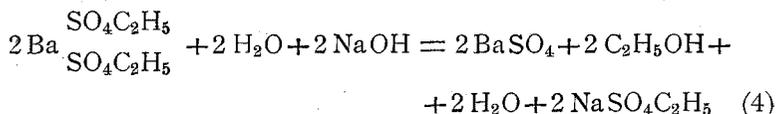
In Analogie mit obiger Reaktion (Gleichung 1) ist anzunehmen, daß auch der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt in alkalischer Lösung nicht durch Reaktion mit NaOH, also Verseifung durch OH-Ionen, sondern durch dieselbe Reaktion wie in saurer Lösung, also nach:



erfolgt. Die gebildete H_2SO_4 reagiert mit einem zweiten Mol äthylschwefelsauren Baryt bei Anwesenheit von NaOH nach:



Das nach verschiedenen Zeiten abgeschiedene BaSO_4 rührt daher hauptsächlich nur von der Reaktion



her und nicht außerdem vom sekundären Zerfall des äthylschwefelsauren Natriums. Der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt muß daher in alkalischer Lösung wesentlich langsamer sein, wie ja auch bekannt ist, als in saurer Lösung, wo noch sekundärer Zerfall des Salzes durch die nebenher zerfallende, durch die Reaktion gebildete Äthylschwefelsäure hinzukommt. Die bei 66° in 1·0 normaler NaOH (Tabelle IV) sind in Fig. 1 als Kurve IV, in Fig. 2 als Kurve VII eingetragen, die bei 55° erhaltenen Versuche in 1·0 normaler, 0·5 normaler und 0·2 normaler NaOH als Kurven IV, V und VI in Fig. 2. Man sieht, daß einmal, wie erwähnt, ceteris paribus die Reaktionsgeschwindigkeit stets kleiner ist als in anfangs neutraler Lösung (Kurven I in Fig. 1 und 2). Beim Vergleich der Kurven IV, V und VI der Fig. 2 sieht man ferner, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in grober Annäherung proportional der Konzentration der Natronlauge zunimmt. Ich bin geneigt, dies in

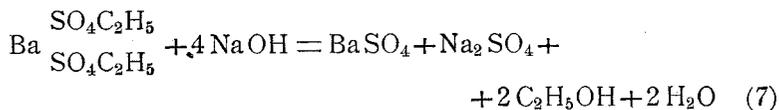
Hauptsache einer katalytisch beschleunigenden Wirkung der OH-Ionen auf die Reaktion 2, beziehungsweise 4 zuzuschreiben. Demgemäß müßte für den ersten Anfang der Reaktion, wo wir infolge relativ geringen Verbrauches des NaOH (nach Gleichung 3) die Konzentration des Katalysators als praktisch konstant ansehen können, die durch Gleichung 4 dargestellte Reaktion durch die Gleichung einer katalytisch beschleunigten Reaktion erster Ordnung, bei der die Konzentration des Katalysators C konstant ist, durch:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 C)(a-x) = K(a-x) \quad (5)$$

ausdrückbar sein. In der Tat sind denn auch die in den letzten Spalten der Tabelle III und IV gegebenen Werte von

$$K = \frac{2 \cdot 3}{t} \cdot \log \frac{a}{a-x} \quad (6)$$

zu Anfang der Reaktion gut konstant. Eine Abnahme von K zeigt sich erst bei weiter vorgeschrittener Reaktion infolge nun zum Ausdruck kommenden Verbrauches, also Abnahme des Katalysators nach Gleichung 3. Würde hingegen der Zerfall von äthylschwefelsaurem Baryt hauptsächlich durch NaOH direkt erfolgen, wäre diese Reaktion nach



zu formulieren. Es würde also eine Reaktion fünfter Ordnung resultieren. Die Tatsache, daß der Reaktionsverlauf anfänglich annähernd durch eine Gleichung erster Ordnung darstellbar ist, spricht für die Unwahrscheinlichkeit der Annahme der Gleichung 7. Natürlich soll nicht geleugnet werden, daß zu gewissem, aber untergeordnetem Betrag die Reaktion des Zerfalles von äthylschwefelsaurem Baryt auch nach Gleichung 7 vonstatten gehen kann. Hierauf würde sogar die Tatsache deuten, daß die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit mit

steigender Konzentration des NaOH stärker zunimmt (Kurve I der Fig. 2a) als der direkten Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des NaOH entspricht. (Kurve II, Fig. 2a.) Bemerkenswert wäre noch der Temperaturkoeffizient, der zirka 3 beträgt, der also ebenso, wie bei Bildung und Zerfall der Äthylschwefelsäure beobachtet wurde, größer ist als der normale Wert von zirka 2.
