

Über die Thiosulfatkatalyse der Landolt-Reaktion.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 26. Mai 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1950.)

In den Rahmen der Redox-Reaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner, über deren voraussichtlich allgemeinen Mechanismus ich kürzlich zusammenfassend berichtet habe¹, fällt auch die *Landolt-Reaktion*². Trotz der außerordentlich weitgehenden Bearbeitung³, die diese berühmte Reaktion gefunden hat, ist, scheint mir, eine ihrer besonders merkwürdigen Eigenschaften bisher ungeklärt geblieben, ihre Katalyse durch Thiosulfat. Zwar ist diese bald nach ihrer Entdeckung durch *J. Eggert*⁴ von einem der Schüler dieses ausgezeichneten Forschers, *W. Roman-Levinson*⁵, vielseitig untersucht worden, doch wird man, im Lichte unseres heutigen Wissens, in dieser frühzeitigen Studie in erster Reihe vornehmlich die exakten experimentellen Ergebnisse zu beachten haben; kann doch der da-

¹ Helv. chim. Acta, **33**, 785 (1950).

² *H. Landolt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1317 (1886); **20**, 745 (1887).

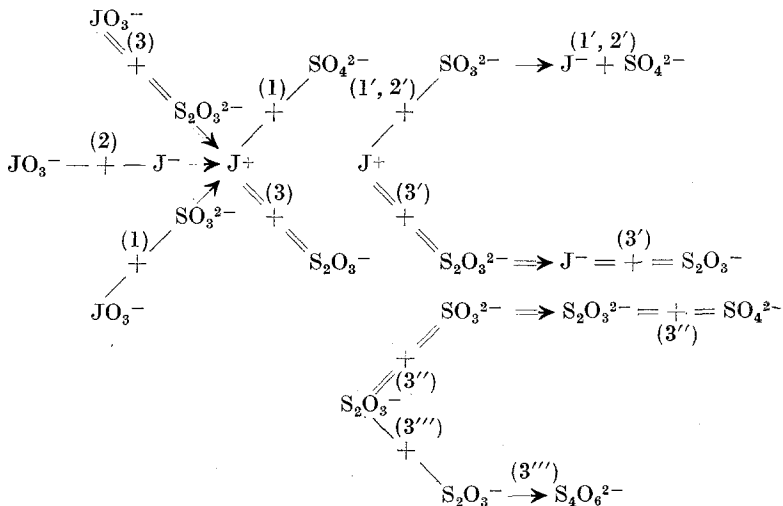
³ *A. Thiel*, S. B. Ges. z. Beförd. d. Naturwiss., Marburg, Nr. 2 (1912). — *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **21**, 461 (1915). — *J. Eggert*, ebenda **23**, 8 (1917). — *J. Eggert* und *B. Scharnow*, ebenda **27**, 455 (1921); Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2521 (1921). — *A. Skrabal*, Z. Elektrochem. **28**, 224 (1922). — *H. Wastl*, Biochem. Z. **134**, 131 (1922). — *N. R. Dahr*, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 207 (1923). — *A. Skrabal* und *R. Rieder*, Z. Elektrochem. **30**, 109 (1924). — *A. Thiel* und *E. Meyer*, Z. anorg. allg. Chem. **137**, 125 (1924). — *J. Eggert* und *L. Pfeffermann*, ebenda **139**, 310 (1924). — *J. Eggert* und *E. Heisenberg*, Z. Elektrochem. **30**, 501 (1924). — *W. S. Hendrixson*, J. Amer. chem. Soc. **47**, 1319 (1925). — *A. Skrabal* und *A. Zahorka*, Z. Elektrochem. **33**, 42 (1927). — *W. Roman-Levinson*, ebenda **34**, 333 (1928). — *A. Thiel*, ebenda **34**, 113 (1928). — *A. Juliard*, C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 179 (1933). — *J. Eggert*, Helv. chim. Acta **32**, 692 (1949).

⁴ *J. Eggert*, Vortrag auf der 29. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft in Göttingen (nach Versuchen von *E. Heisenberg* und *L. Pfeffermann*); *J. Eggert* und *L. Pfeffermann*, Z. Elektrochem. **30**, 510 (1924). — Siehe auch *J. Eggert* und *B. Scharnow*, ebenda **27**, 455 (1921).

⁵ Z. Elektrochem. **34**, 333 (1928).

mals gewählte Ansatz, in seiner wesentlichen Form $v_{\text{kat.}} = v_{\text{unkat.}}$ (prop. + + prop.* $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$), kaum Einblick gewähren in die Reaktionsweise, die dem Katalysator innerhalb des die *Landolt*-Reaktion kennzeichnenden Reaktionenspiels zukommt.

Zerlegt in Brutto-Teilreaktionen, die den geschwindigkeitbestimmenden Anteil jeweils hervortreten lassen, kann dieses Reaktionenspiel dahin gekennzeichnet werden, daß Jodation einerseits durch schweflige Säure [Reaktionslinie (1)]⁶; andererseits durch Jodanion⁷ [Reaktionslinie (2)] zu Jodkation reduziert wird, wobei letzteres der weiteren Reduktion durch schweflige Säure zu Jodanion anheimfällt [Reaktionslinie (1', 2')]. Diesem zweiarmigen, in gemeinsamen Lauf (1', 2') einmündenden Wege gesellt sich in Gegenwart von Thiosulfat offenbar noch ein dritter Reaktionsarm [Reaktionslinie (3)] zu, der gleichfalls von Jodation zu Jodkation führt, aber in Reaktion mit Thiosulfat, dessen auf diesem Wege und auf dem von Jodkation ausgehenden Wege (3') geschaffenes Oxydationsprodukt — wohl zweifellos das S_2O_3^- -Radikal als die dem Thiosulfat nächstbenachbarte Oxydationsstufe — durch schweflige Säure zu Thiosulfat rückreduziert wird [Reaktionslinie (3'')]: es ist, wie sich aus den folgenden Ausführungen ergibt, nicht, wie seinerzeit angenommen wurde, die JO_3^- - J^- -Reaktion, sondern die JO_3^- - SO_3^{2-} -Reaktion, die durch Thiosulfat katalysiert wird. In schematischer Darstellung⁸:

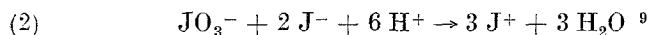
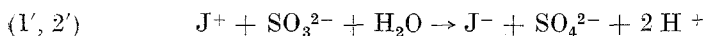
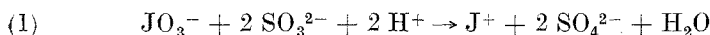


⁶ Siehe die nachfolgende schematische Darstellung.

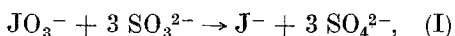
⁷ Ich wähle diese Bezeichnung für Jodion, J^- , in Gegensatz zu Jodkation, J^+ .

⁸ Die katalysierende Reaktion ist durch verdoppelten Linienzug gekennzeichnet.

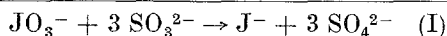
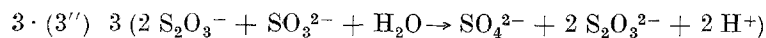
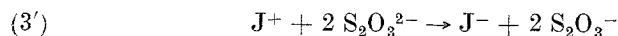
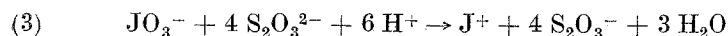
Reaktionslinie [(1) + (1', 2')] einerseits, Reaktionslinie [(2) + 3 · (1', 2')] andererseits



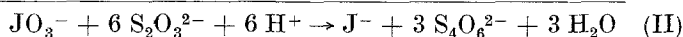
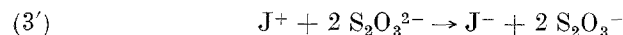
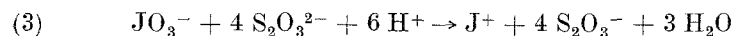
führen in bekannter Weise zur Bruttoreaktion (I):



deren zeitlicher Verlauf somit zunächst der Superposition zweier verschiedener Zeitgesetze entstammt. Gegenwart von Thiosulfat schafft auf dem Wege [(3) + (3') + 3 · (3'')]]

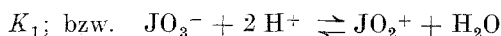


ein drittes Zeitgesetz, ein Vorgang, der als *Katalyse der Landolt-Reaktion durch Thiosulfat* anzusprechen ist¹⁰. Daneben läuft (unter Umständen) im Wege der Kombination [(3) + (3') + 3 · (3'')]]



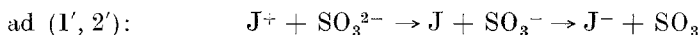
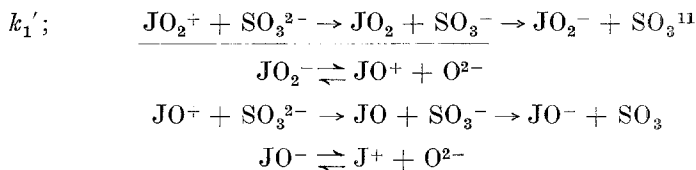
eine zweite Bruttoreaktion (II), Oxydation durch Jodat von Thiosulfat zu Tetrathionat.

Die, wie ich glaube sagen zu können, bewährte Auffassung¹, daß Sauerstoffsäure-Anionen in Redoxreaktionen über Sauerstoffsäure-Kationen reagieren, die mit dem Anion im Dissoziationsgleichgewichte stehen, führt im einzelnen zu nachstehenden Reaktionsfolgen:

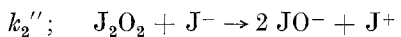


⁹ Kinetisch ist diese Formulierung natürlich identisch mit dem weitgehend untersuchten und oft als *Dushman*-Reaktion bezeichneten $\text{JO}_3^- + \text{J}^- \rightarrow \text{J}_2$ -Umsatz.

¹⁰ Es sei bemerkt, daß die *Landolt*-Reaktion auch als Jodion-Autokatalyse der Reaktion (I) angesprochen werden kann.



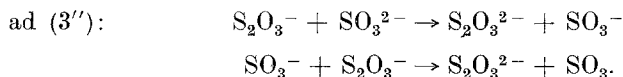
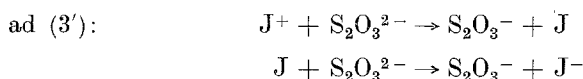
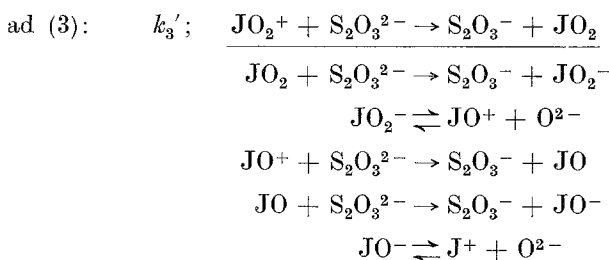
Die Stufenfolge ad (2) ist an anderer Stelle¹² erörtert worden; geschwindigkeitbestimmend¹³:



wo

$$[\text{J}_2\text{O}_2] = K_2 [\text{JO}_2^+] [\text{J}^-]; \quad K_2 k_2'' = k_2'$$

Für die katalysierenden Reaktionslinien (3), (3'), (3'') ergibt sich der nachfolgende Mechanismus:



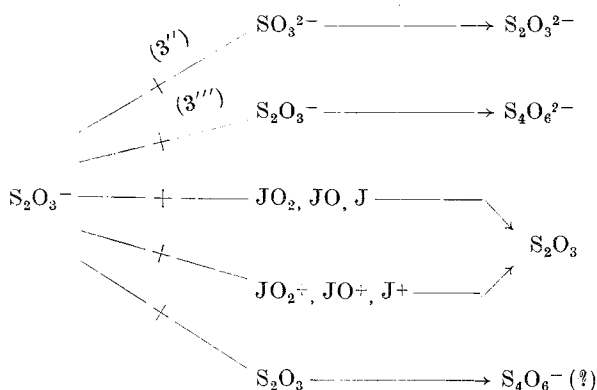
Der *Bereich* der Thiosulfatkatalyse hängt von dem Ausmaße ab, zu dem das S_2O_3^- -Ion fähig ist, in Reaktion mit SO_3^{2-} [Reaktions-

¹¹ Die geschwindigkeitbestimmende Reaktion ist hier wie im folgenden unterstrichen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten k beziehen sich durchwegs auf $-\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt}$ (Konzentration in Molen/L; Zeit in Sekunden). Neben dem obigen Weg der SO_4^{2-} -Bildung durch Hydratation von entladenerem SO_3^{2-} -Ion könnte auch der Weg der Oxydation $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2^{2+}$; $\text{SO}_3^{2+} + 2 \text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$ in Betracht gezogen werden (siehe Anm. 1).

¹² E. Abel, Mh. Chem. 79, 178 (1948).

¹³ Die in J^- monomolare Geschwindigkeitskonstante kann außer Betracht bleiben.

linie (3'') zu treten¹⁴; die verschiedenen Möglichkeiten der Konkurrenz um $S_2O_3^{2-}$ zeigt etwa das nachfolgende Schema:



Die oben gekennzeichneten geschwindigkeitbestimmenden Teilreaktionen führen zu den kinetischen Ansätzen:

für Reaktionslinie (1):

$$\begin{aligned}
 \left(- \frac{d(JO_3^-)}{dt} \right)_1 &= k_1' [JO_2^+] [SO_3^{2-}] = k_1' K_1 [JO_3^-] [H^+]^2 [SO_3^{2-}] = \\
 &= k_1 [JO_3^-] [HSO_3^-] [H^+],
 \end{aligned}$$

wo

$$k_1 = k_1' K_1 K_3 \quad \text{und} \quad [H^+] [SO_3^{2-}] = K_3 [HSO_3^-],$$

das ist zu dem Geschwindigkeitsgesetz, das von *A. Skrabal* und *A. Zahorka*¹⁵ für den Verlauf der Jodat-Sulfit-Reaktion in saurer Lösung in der Tat experimentell gefunden wurde;

für Reaktionslinie (2), wie weithin bestätigt ist:

$$\left(- \frac{d(JO_3^-)}{dt} \right)_2 = k_2' [JO_2^+] [J^-]^2 = k_2 [JO_3^-] [H^+]^2 [J^-]^2; \quad k_2 = k_2' K_1;$$

für Reaktionslinie (3):

$$\begin{aligned}
 \left(- \frac{d(JO_3^-)}{dt} \right)_3 &= k_3' [JO_2^+] [S_2O_3^{2-}] = k_3 [JO_3^-] [H^+]^2 [S_2O_3^{2-}]; \quad k_3 = \\
 &= k_3' K_1.
 \end{aligned}$$

Demzufolge gilt für die *Geschwindigkeit der durch Thiosulfat katalysierten Landolt-Reaktion*, das heißt für den zeitlichen Ablauf der Bruttoreaktion (I) in Gegenwart von Thiosulfat:

¹⁴ Siehe S. 1042.

¹⁵ Z. Elektrochem. **33**, 42 (1927); die Erweiterung dieses Zeitgesetzes auf Lösungen mit maßgeblichem SO_3^{2-} -Gehalt kommt für die hier zu diskutierenden Systeme nicht in Betracht.

$$\begin{aligned} -\frac{d(\text{JO}_3^-)}{dt} &= [\text{JO}_2^+] \{k_1' [\text{SO}_3^{2-}] + k_2' [\text{J}^-]^2 + k_3' [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]\} = \\ &= [\text{JO}_3^-] [\text{H}^+] \{k_1 [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}^+] (k_2 [\text{J}^-]^2 + k_3 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}])\}. \end{aligned}$$

Sind a, b, c, h, s die (analytischen) Konzentrationen von Sulfid, Jodat, Jodid, Säure und Thiosulfat (Mole/L), bezeichnet α bzw. γ das Verhältnis $\frac{[\text{HSO}_3^-]}{a}$ bzw. $\frac{[\text{H}^+]}{h}$, ist x die der Zeit t (in Sek.) zugeordnete Abnahme an Jodat, und wird schließlich die Jodatkonzentration und die Säurekonzentration so gewählt, daß sie im Bereiche der *Landolt*-Reaktion, das ist bis $x = \frac{a}{3}$; $t = \vartheta$, als praktisch konstant angesehen werden können, so ist

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= b h \gamma \{k_1 \alpha (a - 3x) + h \gamma [k_2 (c + x)^2 + k_3 s]\} \\ &= \kappa_1 (a - 3x) + \kappa_2 (c + x)^2 + \bar{\kappa}_3, \end{aligned}$$

wenn

$$\kappa_1 = k_1 b h \gamma \alpha, \quad \kappa_2 = k_2 b h^2 \gamma^2, \quad \bar{\kappa}_3 = k_3 b h^2 \gamma^2 s = \kappa_3 s,$$

und integriert (Integrationskonstante: $t = 0, x = 0$)

$$\begin{aligned} \text{arc tg } \frac{x \sqrt{\kappa_1 [4 \kappa_2 (a + 3c) - 9 \kappa_1] + 4 \kappa_2 \bar{\kappa}_3}}{\kappa_1 (2a - 3x) + 2 \kappa_2 c (c + x) + 2 \bar{\kappa}_3} &= \\ &= \frac{\sqrt{\kappa_1 [4 \kappa_2 (a + 3c) - 9 \kappa_1] + 4 \kappa_2 \bar{\kappa}_3}}{2} \cdot t; \end{aligned}$$

dies gibt für den Zeitpunkt $t = \vartheta$ des Umschlages, $x = \frac{a}{3}$, wenn wir den Radikand

$$\kappa_1 [4 \kappa_2 (a + 3c) - 9 \kappa_1] + 4 \kappa_2 \bar{\kappa}_3 = R$$

setzen,

$$\text{arc tg } \frac{\alpha \sqrt{R}}{3 \kappa_1 a + 2 \kappa_2 c (a + 3c) + 6 \bar{\kappa}_3} = \frac{\sqrt{R}}{2} \cdot \vartheta,$$

oder unter Einführung des Verhältnisses der Geschwindigkeitskoeffizienten

$$\varphi = \frac{k_2}{k_1}, \quad \psi' = \frac{k_3}{k_1},$$

so daß

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_2}{\kappa_1} &= \frac{k_2 b h^2 \gamma^2}{k_1 b h \gamma \alpha} = \varphi h \frac{\gamma}{\alpha} = \varphi h' \\ \frac{\bar{\kappa}_3}{\kappa_1} &= \frac{k_3 b h^2 \gamma^2 s}{k_1 b h \gamma \alpha} = \psi h s \frac{\gamma}{\alpha} = \psi h' s, \\ \text{arc tg } \frac{\alpha \sqrt{R^*}}{3 a + 2 \varphi h' c (a + 3c) + 6 \psi h' s} &= \kappa_1 \frac{\sqrt{R^*}}{2} \cdot \vartheta \\ R^* &= 4 \varphi h' (a + 3c + \psi h' s) - 9. \end{aligned}$$

Diese Beziehung bedarf noch einer Umformung, da im Bereiche der experimentellen Bedingungen, die für die nachfolgenden Berechnungen in Betracht kommen, sich R^* negativ ergibt; die Umformung erfolgt auf Grund des bekannten Zusammenhanges

$$\operatorname{arc} \operatorname{tg} z = \frac{i}{2} \ln \frac{1 - iz}{1 + iz},$$

so daß man schließlich erhält:

$$\ln \frac{6 h' (\varphi c^2 + \psi s) + a (3 + 2 \varphi h' c + \sqrt{-R^*})}{6 h' (\varphi c^2 + \psi s) + a (3 + 2 \varphi h' c - \sqrt{-R^*})} = k_1 b h \gamma \alpha \sqrt{-R^*} \cdot \vartheta.$$

Dieser recht komplizierte Zusammenhang kann für den Großteil des im folgenden zu diskutierenden Versuchsmaterials durch einen einfacheren ersetzt werden, indem die Variation der Jodidkonzentration bis zum Umschlag eine Mittelung $(\bar{c} = c + \frac{\alpha}{6})$ erlaubt. Dann ist

$$\frac{dx}{dt} = \kappa_1 (a - 3x) + \kappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\kappa}_3$$

$$\ln \frac{\kappa_1 a + \kappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\kappa}_3}{\kappa_1 (a - 3x) + \kappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\kappa}_3} = 3 \kappa_1 t,$$

und im Zeitpunkt des Umschlages

$$\ln \frac{\kappa_1 a + \kappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\kappa}_3}{\kappa_2 \bar{c}^2 + \bar{\kappa}_3} = \ln \left(1 + \frac{\lambda}{1 + \varrho} \right) = 3 \kappa_1 \vartheta,$$

wenn

$$\lambda = \frac{a}{\varphi h' \bar{c}^2}$$

und

$$\varrho = \frac{\bar{\kappa}_3}{\kappa_2 \bar{c}^2} = \frac{\kappa_3 s}{\kappa_2 \bar{c}^2} = \frac{k_3 s}{k_2 \bar{c}^2}.$$

Man erkennt, daß für die Berechnung von κ_3 aus ϱ ,

$$\varrho = \frac{\lambda}{e^{3 \kappa_1 \vartheta} - 1},$$

sowohl nach der exakten als nach der verkürzten Formel einerseits die Kenntnis des Verhältnisses φ der Geschwindigkeitskoeffizienten der JO_3^- - J^- - und der JO_3^- - SO_3^{2-} -Reaktion benötigt wird, andererseits die Kenntnis von κ_1 , also des Absolutwertes des Koeffizienten k_1 der letzteren Reaktion. Beide Voraussetzungen sind schon in Hinblick auf den Einfluß von Temperatur¹⁶ und ionaler Konzentration¹⁷ nicht

¹⁶ Die bezüglichen Versuche waren bei etwas wechselnden Temperaturen — Zimmertemp. 18 bis 20° C — ausgeführt; der Temperaturkoeffizient ist wohl von Reaktion (2), nicht aber von (1) bekannt.

¹⁷ Ähnliches (siehe die vorausgehende Anmerkung) gilt für den Einfluß der ionalen Konzentration.

sehr befriedigend erfüllt, die letztere aber naturgemäß weniger als die erstgenannte. Es empfiehlt sich daher, zumindest diese letztere Unsicherheit dadurch zu eliminieren, daß nicht die Absolutwerte der Umschlagszeiten ϑ , sondern die durch den Katalysator bewirkten relativen Verkürzungen der Umschlagszeiten gegenüber der Umschlagszeit ϑ_0 der unkatalysierten *Landolt*-Reaktion, $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$, berechnet werden. In Abwesenheit von Thiosulfat — $\varrho = 0$ — ist

$$\vartheta_0 = \frac{1}{3 \kappa_1} \ln(1 + \lambda),$$

und daher in Gegenwart von Thiosulfat der Konzentration s

$$\begin{aligned} \varrho &= \frac{(1 + \lambda) - (1 + \lambda)^{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}}}{(1 + \lambda)^{\frac{\vartheta}{\vartheta_0}} - 1} \\ &= \frac{1 - \left(\frac{1}{1 + \lambda}\right)^{\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}}}{\left(\frac{1}{1 + \lambda}\right)^{\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}} - \frac{1}{1 + \lambda}}; \\ \frac{1}{1 + \lambda} &= \frac{\varphi h' \bar{c}^2}{\varphi h' \bar{c}^2 + a}. \end{aligned}$$

Ist der hier dargelegte Mechanismus der Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion in der Tat zurecht bestehend, so muß sich bei alleiniger Variation der Thiosulfatkonzentration (s), also je Versuchsreihe, einerseits $\frac{\varrho}{s} \left(= \frac{k_3}{k_2 \bar{c}^2} \right)$ als konstant erweisen, sofern und soweit in der Konkurrenz¹⁸ um $S_2O_3^{2-}$ sich Reaktionslinie (3) praktisch quantitativ zu behaupten vermag, und muß andererseits unter der gleichen Voraussetzung $\frac{\varrho}{s} k_2 \bar{c}^2$ zu einer von den Versuchsbedingungen unabhängigen Konstante führen, dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_3 der Jodat-Thiosulfat-Reaktion, das ist der Bruttoreaktion (II). Man wird von vorneherein vermuten, daß diese letztere Bedingung in Hinblick auf den Eintritt des Absolutbetrages von k_2 ¹⁹ weniger gesichert ist als die erstere.

Zur Prüfung der Theorie dienen die ausführlichen Versuchsreihen von *Roman-Levinson*⁵, sowie die Mitteilungen von *J. Eggert*⁴, in denen er erstmalig auf die ganz außerordentliche Empfindlichkeit dieser Thiosulfatkatalyse hinwies.

¹⁸ Siehe weiter oben, sowie S. 1042.

¹⁹ Siehe Anm. 16 u. 17.

Der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (2)²⁰ für 25° C (Mol/L)⁻⁴, Min⁻¹, ist $7,6 \cdot 10^{10} \cdot F$, wo für die hier in Betracht kommenden Systeme $F = 10^{-2,20\sqrt{j}}$, j (ionale Konzentration) = $\sum c_i z_i^2$; daher (Sek.⁻¹)

$$k_2 = 1,27 \cdot 10^9 \cdot F;$$

der Geschwindigkeitskoeffizient der Reaktion (1)²¹ für 25°, Min.⁻¹, ist $0,53 \cdot 10^6$, daher (Sek.⁻¹)

$$k_1 = 8,8 \cdot 10^3;$$

mithin

$$\varphi = \frac{k_2}{k_1} = 1,44 \cdot 10^5 \cdot F.$$

Was die Koeffizienten α und γ betrifft, so erfolgte deren Bestimmung auf Grund des Wertes ($1,5 \cdot 10^{-2}$) der Dissoziationskonstante K_2 ; unter den nachstehend verzeichneten Versuchsbedingungen liegt Sulfid praktisch als HSO_3^- vor, so daß $\alpha \doteq 1$; wo der Anfangswert γ_0 von γ vom Mittelwerte $\bar{\gamma}$ sich nicht wesentlich verschieden ergab, wurde mit ersterem gerechnet. Die Jodatkonzentration b betrug in allen nachstehenden Versuchen $3,5 \cdot 10^{-3}$ ²².

Tabelle 1.

$$h = 1,5 \cdot 10^{-3}; \quad c = 1,0 \cdot 10^{-3}.$$

| $a = 0,205 \cdot 10^{-3}$ $\gamma_0 = 0,87; \quad \bar{\gamma} = 0,93; \quad F = 0,57$ $\bar{c} = 1,03 \cdot 10^{-3}$ | | | | | |
|---|---------------------|--|------------|-----------------------------|---------------------|
| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | e | $\frac{e}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
| — | 16 | — | — | — | — |
| 2,5 | 14,1 | 11,9 | 0,216 | 8,6 | 6,6 |
| 5 | 13 | 18,7 | 0,362 | 7,2 | 5,6 |
| 25 | 9,2 | 43 | 1,24 | 5,0 | 3,9 |
| 50 | 5,6 | 65 | 3,15 | 6,3 | 4,9 |
| 250 | 2,5 | 84 | 9,25 | (3,7) | (2,9) |
| 500 | 1,3 | 92 | 33,8 | 6,8 | 5,3 |
| | | | Mittel ... | 6,8 | 5,3 |

²⁰ E. Abel und F. Stadler, Z. physik. Chem. **122**, 49 (1926).

²¹ A. Skrabal und A. Zahorka, siehe Anm. 15; es sei bemerkt, daß der hier angegebene Wert unter wesentlich anderen Versuchsbedingungen gefunden wurde als unter den hier vorliegenden.

²² Siehe Anm. 29.

Fortsetzung von Tabelle 1

$$\alpha = 0,41 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_0 = 0,74; \bar{\gamma} = 0,87; F = 0,57$$

$$\bar{c} = 1,07 \cdot 10^{-3}$$

| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | e | $\frac{e}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
|----------------|---------------------|--|------------|-----------------------------|---------------------|
| — | 33 | — | — | — | — |
| 0,5 | 31,0 | 6,1 | — | — | — |
| 2,5 | 29,2 | 12,7 | 0,267 | (10,7) | — |
| 5 | 28,1 | 16,3 | 0,368 | 7,4 | 6,1 |
| 25 | 17,3 | 47,6 | 2,0 | 8,0 | 6,6 |
| 50 | 13,7 | 58,5 | 3,2 | 6,4 | 5,3 |
| 250 | 4,2 | 87,3 | 16,4 | 6,6 | 5,5 |
| 500 | 2,9 | 91,5 | 25,0 | 5,0 | 4,2 |
| | | | Mittel ... | 6,7 | 5,5 |

$$\alpha = 0,50 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_0 = 0,67; \bar{\gamma} = 0,83; F = 0,56$$

$$\bar{c} = 1,08 \cdot 10^{-3}$$

| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | e | $\frac{e}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
|----------------|---------------------|--|------------|-----------------------------|---------------------|
| — | 67 | — | — | — | — |
| 2,5 | 62,5 | 6,7 | 0,149 | 6,0 | 5,0 |
| 25 | 42 | 37,4 | 1,32 | 5,3 | 4,4 |
| 250 | 9 | 86,5 | 15,5 | 6,2 | 5,2 |
| | | | Mittel ... | 5,8 | 4,9 |

Tabelle 2.

$$h = 1,5 \cdot 10^{-3}; c = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha = 0,205 \cdot 10^{-3}$$

$$\gamma_0 = 0,87; \bar{\gamma} = 0,93; F = 0,56$$

$$\bar{c} = 1,53 \cdot 10^{-3}$$

| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | e | $\frac{e}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
|----------------|---------------------|--|------------|-----------------------------|---------------------|
| — | 7 | — | — | — | — |
| 5 | 6,2 | 11,4 | 0,177 | 3,5 | 5,8 |
| 25 | 4,1 | 41,5 | 0,955 | 3,8 | 6,3 |
| 50 | 2,6 | 62,8 | 2,32 | 4,6 | 7,6 |
| 250 | 1,2 | 83 | 6,6 | (2,6) | — |
| | | | Mittel ... | 4,0 | 6,6 |

Tabelle 3.

$$a = 0,455 \cdot 10^{-3}; c = 1,0 \cdot 10^{-3}; \bar{c} = 1,08 \cdot 10^{-3}.$$

$$h = 2,25 \cdot 10^{-3}$$

$$\nu_0 = 0,80; \bar{\nu} = 0,87; F = 0,55$$

| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | q | $\frac{q}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
|----------------|---------------------|--|-------|-----------------------------|---------------------|
| — | 13,3 | — | — | — | — |
| 50 | 5,9 | 55,7 | 2,47 | 4,9 | 4,0 |
| 250 | 2,0 | 85 | 11,65 | 4,7 | 3,8 |
| 500 | 1,4 | 89 | 17,8 | (3,6) | — |
| Mittel ... | | | | 4,8 | 3,9 |

$$h = 3,0 \cdot 10^{-3}$$

$$\nu_0 = 0,85; \bar{\nu} = 0,92; F = 0,55$$

| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | q | $\frac{q}{s} \cdot 10^{-6}$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ |
|----------------|---------------------|--|-------|-----------------------------|---------------------|
| — | 6,7 | — | — | — | — |
| 5 | 6 | 10,5 | 0,173 | 3,5 | 2,9 |
| 25 | 4,1 | 27,8 | 1,055 | 4,2 | 3,4 |
| 250 | 1,3 | 80,5 | 7,28 | (2,9) | — |
| 500 | 1 | 85 | 9,38 | [1,9] | — |
| Mittel ... | | | | 3,8 | 3,2 |

Tabelle 4.

$$h = 1,5 \cdot 10^{-3}; c = 1,0 \cdot 10^{-3}$$

| $a = 0,82 \cdot 10^{-3}$ | | | | | $a = 1,23 \cdot 10^{-3}; [\text{HSO}_3^-] = 1,21 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
|--------------------------------|------------------|--|-----------------|-----------------------------|---|------------------|--|-----------------|-----------------------------|
| $\bar{c} = 1,14 \cdot 10^{-3}$ | | | | | $\bar{c} = 1,20 \cdot 10^{-3}$ | | | | |
| $[\text{H}^+] \cdot 10^3:$ | | $t = 0$ | $t = \vartheta$ | | $[\text{H}^+] \cdot 10^3:$ | | $t = 0$ | $t = \vartheta$ | |
| | | 0,68 | 1,42 | | | | 0,25 | 1,35 | |
| $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | q^{23} | $\frac{q}{s} \cdot 10^{-6}$ | $s \cdot 10^3$ | ϑ Sek. | $\frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\vartheta_0}$ % | q^{24} | $\frac{q}{s} \cdot 10^{-6}$ |
| — | 95 | — | — | — | — | 362 | — | — | — |
| 2,5 | 86 | 9,5 | 0,26 | 10,0 | 2,5 | 308 | 14,95 | 0,55 | (22) |
| 5 | 74,6 | 21,5 | 0,71 | 14,2 | 5 | 294 | 18,8 | 0,73 | 14,6 |
| 25 | 49,6 | 47,8 | 2,60 | 10,4 | 25 | 165 | 54,4 | 4,68 | 18,7 |
| 50 | 40,3 | 57,6 | 4,00 | 8,0 | 50 | 130 | 64,2 | 7,47 | 14,9 |
| 250 | 11,1 | 88,2 | 24,2 | 9,7 | 250 | 50,8 | 85,9 | 28,1 | 11,2 |
| 500 | 7,7 | 92 | 39,0 | 7,8 | 500 | 30,5 | 91,5 | 53,2 | 10,6 |
| 2500 | 2,5 | 97,5 | 138 | 5,5 | 2500 | 8,4 | 97,8 | 206 | 8,2 |
| 5000 | 1,8 | 98,2 | 188 | 3,8 | 5000 | 4,5 | 98,7 | 332 | 6,7 |

²³ Berechnet mit $[\text{H}^+]_m = 1,05 \cdot 10^{-3}$.

²⁴ Berechnet mit $[\text{H}^+]_m = 0,80 \cdot 10^{-3}$.

Die weiteren zwei Versuchsreihen (Tabelle 4, S. 1039) können kaum zur Berechnung von k_3 dienen, da die innerhalb der Zeitdauer ϑ allzu weitgehende Variation der H^+ -Konzentration eine Mittelung nicht mehr zuläßt, doch seien sie in Hinblick auf die hier ganz besonders starke Variation der Thiosulfatkonzentration und der ϑ -Werte angeführt.

Die vorausgehenden Tabellen, die — mit einer einzigen Ausnahme²⁵ — sämtliche Versuche *Eggerts* und *Roman-Levinsons* umfassen, zeigen wohl mit Deutlichkeit, daß der hier diskutierte Mechanismus für die Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion in der Tat zurecht besteht. Es dürfte kaum oft der Fall sein, daß eine Konzentrationsvariation von 1 : 200, ja selbst 1 : 2000 vorliegt und in solch weitem Bereiche der obwaltende Geschwindigkeitskoeffizient der betreffenden Reaktion sich als konstant $\left(\frac{\varrho}{s}\right)^{26}$ oder mindestens von gleicher Größenordnung (10^9) erweist. Hierbei beachte man, daß die den Rechnungen zugrunde liegenden Zeiten bis zu 1 : 80 variieren und sich die Zeitablesungen gelegentlich auf 1 bis 2 Sekunden, ja selbst auf Bruchteile einer Sekunde beziehen.

Tabelle 5.

| $a \cdot 10^3$ | $b \cdot 10^3$ | $h \cdot 10^3$ | $c \cdot 10^3$ | $k_3 \cdot 10^{-9}$ | $k_1 \cdot 10^{-3}$ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| 0,205 | 3,5 | 1,5 | 1,0 | 5,3 | 4,7 |
| 0,41 | | | | 5,5 | 4,2 |
| 0,50 | | | | 4,9 | 4,8 |
| 0,455 | | 2,25 | | 3,9 | 5,4 |
| | | 3,0 | | 3,2 | 6,1 |
| 0,205 | | 1,5 | | 1,5 | 6,6 |
| 0,21 | 2,8 | | 1,0 | — | 5,5 |
| | 5,6 | | — | — | 4,5 |
| | | | Mittel | 5,0 | 5,2 |

Nicht ganz so befriedigend wie die Konstanz je Versuchsreihe von $\frac{\varrho}{s} \left(= \frac{k_3}{k_2 \bar{c}^2} \right)$ ist die Konstanz von k_3 selbst (Tabelle 5), doch beachte man, daß der Berechnung dieser Konstante einerseits das Quadrat eines Mittelwertes (\bar{c}^2) zugrunde liegt, andererseits der der Temperatur 25° zugeordnete Betrag von k_2 , während die Versuchstemperaturen nicht unerheblich niedriger lagen²⁷. Tabelle 5 enthält weiterhin eine Zusammen-

²⁵ Siehe Anm. 29.

²⁶ Siehe hierzu die weiter unten folgenden Ausführungen.

²⁷ Der Temperaturkoeffizient von k_2 pro $^\circ C$ ist etwa 2,7% (*S. Dushman, J. physic. Chem.* 8, 453 (1904)).

stellung der Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 der Jodat-Sulfit-Reaktion, wie sich derselbe aus dem Zeitpunkt ϑ_0 des Farbumschlages der unkatalysierten *Landolt*-Reaktion ergibt:

$$k_1 = \frac{1}{3 b h \gamma \alpha \cdot \vartheta_0} \ln (1 + \lambda).$$

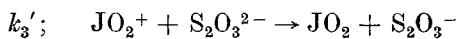
Mittelwerte: $k_3 = 5,0 \cdot 10^9$ [(Mol/L)⁻³; Sek.⁻¹; 18 bis 20° C]

$k_1 = 5,2 \cdot 10^3$ [(Mol/L)⁻²; Sek.⁻¹; 18 bis 20° C];

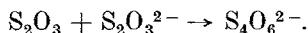
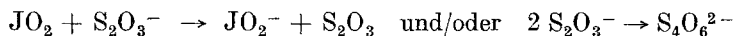
der letztere Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem von *A. Skrabal* und *A. Zahorka*²¹ auf anderem Wege und unter anderen Bedingungen ermittelten ($k_1 = 8,8 \cdot 10^3$; 25° C). Auf der für die Thiosulfatkatalyse geschwindigkeitbestimmenden Reaktionslinie (3) vollzieht sich somit, wie zusammenfassend wiederholt sei, die *katalysierende Reaktion* mit der Geschwindigkeit:

$$\left(- \frac{d(\text{J O}_3^-)}{dt} \right)_3 = 5,0 \cdot 10^9 [\text{J O}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}].$$

Der gleiche Geschwindigkeitskoeffizient k_3 und die gleichen Beziehungen zwischen Geschwindigkeit und Konzentrationen gelten für den Ablauf der zu *Tetrathionat* führenden Bruttoreaktion (II), deren geschwindigkeitbestimmende Stufe, wie aus den einleitenden Ausführungen hervorgeht, mithin gleichfalls



ist, mit den Folgestufen



Im Bereiche der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion ist (II) eine die reine, zu Sulfat führende Jodat-Sulfit-Reaktion begleitende Nebenreaktion; ihre Wirkungsweise gibt sich bei wachsender Thiosulfatkonzentration in einer gegenüber dem berechneten Betrage von ϑ verlängerten Umschlagszeit kund. Dieser mit steigendem Thiosulfatgehalt beobachtete Effekt ist *nicht*, wie es scheinen könnte, darauf zurückzuführen, daß der Umschlag deshalb verspätet eintritt, weil zu seinem Eintritt die Abnahme x der Jodatkonzentration einen um $\frac{s}{6}$ vermehrten Betrag zu erreichen hat; infolge des hohen numerischen Wertes von k_3 ist einer solchen Erweiterung des Reaktionsumfanges unter allen eingehaltenen Konzentrationsbedingungen eine Zeitdifferenz von lediglich Bruchteilen einer Sekunde zugeordnet. Es ist vielmehr die Wirkungsweise der in Rede stehenden Nebenreaktion, die dadurch, daß sie die Konzentration des Katalysators durch dessen Überführung in Tetrathionat herabsetzt, seine katalytische

Wirksamkeit vermindert; im Ausmaß der Reaktion (II) wird der Katalysator aufgebraucht. Man erkennt leicht, daß dieser Verbrauch, sei es im Wege der $2 \text{S}_2\text{O}_3^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -Reaktion oder im Wege des $\text{S}_2\text{O}_3^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3$ -Umsatzes, zu einem um so größeren Ausmaße stattfinden wird, je höher unter sonst gleichen Bedingungen die Thiosulfatkonzentration ist, so daß es mit Anwachsen des Thiosulfatgehaltes, in teilweiser Kompensation dessen beschleunigenden Einflusses, gegenüber der Voraussicht nicht nur zu minder verkürzter, sondern zu verlängerter Umschlagszeit kommen kann und in der Regel kommen wird. Auf diesen Sachverhalt sind die von *Roman-Levinson* beobachteten Minima der Umschlagszeiten mit steigendem Thiosulfatgehalt zurückzuführen. Eine exakte Konstanz von $\frac{q}{s}$ ²⁸ ist daher nur im Bereiche äußerst geringer Thiosulfatkonzentrationen zu erwarten. Man wird aus den Tabellen in der Tat einen gewissen Gang dieses Quotienten mit steigendem $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ bemerken; für die den Tabellen 1 bis 3 zugrunde liegenden Bedingungen ist daher die Berechnung nicht weiterhin als bis etwa $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \sim 5 \cdot 10^{-6}$ geführt²⁹; wie zu erwarten und wie auch aus Tabelle 4 hervorgeht, reicht mit steigender Sulfitkonzentration³⁰ die „Konstanz“ weiter.

Die Kinetik der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion unter Berücksichtigung dieses eben diskutierten begleitenden Aufbrauches des Katalysators im Zuge seiner katalysierenden Wirkung ist außerordentlich kompliziert, wenn auch im Prinzip unschwer formulierbar. Die Komplikation liegt darin, daß in diesem Reaktionenspiel zwei Verteilungsstellen auftreten, die eine seitens J^+ zwischen schwefeliger Säure und Thiosulfat, die andere seitens des Radikals S_2O_3^- zwischen schwefeliger Säure und — wenigstens der Hauptsache nach — „sich selbst“, wobei das Ausmaß dieser Verteilungen naturgemäß konzentrations- und daher zeitabhängig ist. Es liegt, wie man erkennt, in dem Reaktionsgetriebe der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion ein ungemein verschlungener Reaktionsknäuel vor, dessen Fäden indessen, wie ich gezeigt zu haben glaube, aufgedeckt und verfolgt werden können.

Isoliert, das heißt in Abwesenheit von Sulfit, ergibt sich die Kinetik von (II) aus der Superposition zweier Bruttowege, des „direkten“ Weges über die Reaktionslinien $[(3) + (3') + 3(3'')]$ und des indirekten über die Reaktionslinien $[(2) + 3 \cdot (3') + 3 \cdot (3''')]$. Somit gilt, wenn wir

²⁸ Siehe die voranstehenden Tabellen.

²⁹ Aus gleichem Grunde konnten die *Roman-Levinsonschen* Werte seiner Tabelle 4 den Berechnungen nicht zugrunde gelegt werden.

³⁰ Und wohl auch, wie eine einfache Überlegung ergibt, mit steigender Jodatkonzentration.

die Abnahme des Jodatgehaltes zur Zeit t mit y bezeichnen, sonst aber die bisherigen Bezeichnungen beibehalten, für den Verlauf von (II) die Geschwindigkeitsgleichung:

$$-\frac{d(\text{J O}_3^-)}{dt} = k_3 [\text{J O}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + k_2 [\text{J O}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{J}^-]$$

$$\frac{dy}{dt} = (b - y) (h - 6 y)^2 \gamma^2 \{k_3 (s - 6 y) + k_2 (c + y)^2\}.$$

Da $\frac{k_3}{k_2} \cdot 31 = \frac{3 \cdot 10^{11}}{7,6 \cdot 10^{10} \cdot F}$, so erkennt man, daß ohne Vorlage von Jodion der über Jodat führende Reaktionsweg völlig zurücktritt.

Eine kinetische Untersuchung unter letzteren Bedingungen, in Essigsäure-Acetat-Lösungen, rührt von *R. Rieder*³² her. Die zeitliche Verfolgung geschah lediglich an Hand der Abnahme der Säurekonzentration. Unter Konstanzhaltung der Thiosulfatkonzentration [$3 \cdot 10^{-2}$ (Mol/L)] fand dieser Autor in Einklang mit dem hier diskutierten Mechanismus Monomolarität in bezug auf die J O_3^- -Konzentration und Bimolarität in bezug auf die H^+ -Konzentration; zahlenmäßig (25°C ; $[\text{J O}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3}$) ergaben seine Versuche: $-\frac{d(\text{J O}_3^-)}{dt} = 1,37 \cdot 10^8 [\text{H}^+]^2$; unter Voraussetzung von Monomolarität in bezug auf $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ berechnet sich k_3 aus dem Ansatz: $1,37 \cdot 10^8 = k_3 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-2}$, somit $k_3 = 9,2 \cdot 10^{11}$ (Mol/L)⁻³; Min.⁻¹; 25°C), ein Wert, der mit dem aus der Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion berechneten Werte $3 \cdot 10^{11}$ (Mol/L)⁻³; Min.⁻¹; etwa 18 bis 20°C) vortrefflich übereinstimmen würde, wenn nicht der Autor bei Variation der Thiosulfatkonzentration (im Verhältnis 1:6) hinsichtlich dieser Komponente — wieder im Wege der Titration der verbliebenen Essigsäure — Bimolarität gefunden hätte; ein Mechanismus für diesen an sich höchst unwahrscheinlichen Befund wird nicht gegeben. Es will mir scheinen, daß hier eine Täuschung vorgelegen haben muß, indem wahrscheinlich infolge von Nebenreaktionen³³ die Aziditätsabnahme kein geeignetes Maß für den Reaktionsfortschritt gewesen sein mag.

³¹ Zeit in Min.; der Einfluß der ionalen Konzentration auf k_3 ist aus den vorliegenden experimentellen Daten nicht festzustellen.

³² *J. physic. Chem.* **34**, 2111 (1930); siehe auch *E. Carriere* und *A. Julliard*, *C. R. Acad. Sci. Paris* **191**, 1133 (1930)

³³ Die Stöchiometrie der Reaktion ist seitens des Autors nicht ermittelt worden. — Man beachte, daß Jodsäure Thiosulfat auch zu Sulfat zu oxydieren vermag; siehe z. B. *J. Eggert*, und *B. Scharnow*, l. c.; daselbst vorangehende Literatur. In Hinblick auf die dem Neutralitätspunkt hart benachbarte H^+ -Konzentration, wie diese gerade bei den Versuchen *Rieders* unter Variation der Thiosulfatkonzentration vorlag, siehe auch *E. Abel*, *Z. anorg. allg. Chem.* **74**, 395 (1912). — Falls im Rahmen der *Landolt*-Reaktion Oxydation von Thiosulfat auch zu Sulfat statthaben sollte, würde diese qualitativ in gleichem Sinne wirken wie Oxydation zu Tetrathionat.

Zusammenfassung.

Für die Thiosulfatkatalyse der *Landolt*-Reaktion wird ein Mechanismus entwickelt und dieser an Hand vorliegender experimenteller Daten geprüft. Diese Prüfung führt innerhalb eines sehr weiten Bereiches der Katalysator- (Thiosulfat-) Konzentration zu den erwarteten Ergebnissen. Die zeitbestimmende Stufe der katalysierenden Reaktion ist die Umsetzung zwischen JO_2^+ und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ zum Radikal S_2O_3^- , mit dem Zeitgesetz: $-\frac{d(\text{J O}_3^-)}{dt} = k_3 [\text{JO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$; k_3 ist von der Größenordnung 10^9 , im Mittel $5 \cdot 10^9$ [(Mol/L) $^{-3}$; Sek. $^{-1}$; 18 bis 20° C]. Der Geschwindigkeitskoeffizient k_3 ist der gleiche wie der des zu Tetrathionat führenden Umsatzes zwischen Jodat und Thiosulfat. Ein sich aus allgemeinen Überlegungen ergebender Mechanismus führt zu dem Zeitgesetz der Jodat-Sulfit-Reaktion in saurer Lösung; ihre Geschwindigkeitskonstante — Größenordnung 10^3 , im Mittel $5,2 \cdot 10^3$ [(Mol/L) $^{-2}$; Sek. $^{-1}$; 18 bis 20° C] — konnte in Einklang mit der Literatur aus den Umschlagszeiten berechnet werden. Das gesamte Reaktionsspiel sowohl der unkatalysierten wie der durch Thiosulfat katalysierten *Landolt*-Reaktion fügt sich befriedigend ein in die vom Verfasser vertretene Theorie der Redoxreaktionen mit Sauerstoffsäuren als Partner.