

Zur Kenntnis der Kinetik der Natriumthio- sulfatbildung aus Natriumsulfit und Schwefel

von

R. Kremann und K. Hüttinger.

Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1907.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Oxydation von Natriumsulfit durch Luftsauerstoff durch geringe Mengen von Alkohol und anderen alkoholartigen Stoffen, z. B. Glycerin, Traubenzucker u. a. katalytisch verzögert wird.¹ Ob nun diese negativen Katalysatoren die Reaktionsfähigkeit vom Natriumsulfit oder die des Sauerstoffes beeinflussen, ist eine offene Frage, deren Beantwortung uns von einem gewissen theoretischen Interesse schien, zumal die bekannte Herabminderung der oxydierenden Wirkung des Sauerstoffes durch geringe Mengen organischer Stoffe letzteres nicht unwahrscheinlich machte. Wir haben deshalb untersucht, ob dieselben Stoffe, Glycerin oder Traubenzucker, einen verzögernden Einfluß auf eine ganz analoge Reaktion ausüben würden, auf die Bildung von Natriumthiosulfat aus Schwefel und Natriumsulfit.

Im Falle einer Verzögerung auch bei dieser Reaktion wäre zunächst anzunehmen, daß es die Reaktionsfähigkeit des Natriumsulfits ist, die durch genannte negative Katalysatoren beeinträchtigt wird, wenngleich es bei der sonstigen Analogie des Schwefels mit Sauerstoff auch nicht gerade ausgeschlossen wäre, daß auch die Reaktionsfähigkeit des Schwefels wie die des

¹ Ostwald, Lehrb. der Anorg. Chemie, p. 496, Bigelow, Zeitschr. f. physik. Chemie, 26, p. 492 (1898).

Sauerstoffes durch Glycerin, Traubenzucker und andere Stoffe herabgemindert würde. Falls aber bei der Reaktion Natriumsulfat-Schwefel genannte negative Katalysatoren sich unwirksam erweisen würden, wäre wohl zweifelsohne die Annahme gerechtfertigt, daß genannte Stoffe lediglich die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffes beeinflussen. Da das Experiment letzteres ergab, müssen wir uns auch der letztgenannten Annahme anschließen.

Experimenteller Teil.

Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. In Fläschchen, die über 55 cm^3 Inhalt hatten, wurden je 20 cm^3 einer Natriumsulfitlösung eingefüllt, die durch Lösen von gewaschenen Kristallen von Natriumsulfit frisch in Konzentrationen von zirka $\frac{1}{10}$ molarer Lösung hergestellt wurde. Ihr genauer Titer ist in der ersten Zeile der im folgenden mitgeteilten Tabellen in deren dritten Spalte unter $(a-x)$ in Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung zu ersehen.

Dann wurden je ein gestrichenes, zirka 5 cm^3 fassendes Maßgut gewaschener Schwefelblumen und schließlich 35 cm^3 destilliertes Wasser zugegeben, so daß das Fläschchen mit Flüssigkeit vollgefüllt war, und nun mit einem Gummistöpsel verschlossen.

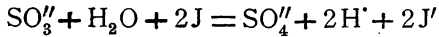
Bei denjenigen Versuchen, bei denen der eventuelle verzögernde Einfluß von Glycerin oder Traubenzucker studiert werden sollte, wurden statt der 35 cm^3 Wasser 35 cm^3 einer Mischung von Wasser und einer Lösung von Glycerin oder Traubenzucker bestimmter Konzentration, deren Zusammensetzung am Kopfe einer jeden Tabelle ersichtlich ist, zugegeben.

Diese so gefüllten Fläschchen wurden in dem von dem einen von uns beschriebenen Schüttelthermostaten¹ bei 51° geschüttelt und in verschiedenen einzelnen Zeitintervallen herausgenommen und der Fortschritt der Reaktion festgestellt. In jedem Fläschchen befand sich zur besseren gleichmäßigeren Verteilung der Schwefelblumen, um Klumpenbildung zu vermeiden, ein oder mehrere erbsengroße Schwefelkristalle.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 315 (1905).

Die Beobachtung des Fortschrittes der Reaktion beruhte auf folgenden Überlegungen:

Um Natriumsulfit zu titrieren, läßt man die Sulfitlösung in eine angesäuerte Jodlösung fließen, wobei im wesentlichen sich folgender Vorgang:



abspielt, das heißt, auf 1 Mol Sulfit wird 1 Mol Jod verbraucht. Bei der Titration von Thiosulfat mit Jod jedoch wird auf 1 Mol Thiosulfat nur $\frac{1}{2}$ Mol Jod verbraucht.

Wenn man also Sulfitlösungen titriert, in denen ein Teil des Sulfits in Thiosulfat übergegangen ist, so wird die verbrauchte Jodmenge umso kleiner sein, je mehr Sulfit in Thiosulfat übergegangen ist, um schließlich bei vollständigem Umsatz auf den halben Wert zu sinken.

Bei den einzelnen Versuchen wurde nun so verfahren, daß die Reaktionsflüssigkeit, nachdem vom überschüssigen Schwefel abfiltriert worden war, in schwach angesäuerte Jodlösung von bekanntem Gehalte fließen gelassen wurde und das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wurde.

Bei genügend raschem Titrieren schadet der Säurezusatz, der für die Titration des Sulfits nötig ist, der Titration des Thiosulfats nicht, da in der verdünnten Lösung, besonders bei Anwesenheit von Sulfit, der Zerfall des Thiosulfats unter Schwefelabscheidung bei Zimmertemperatur nur sehr langsam von statten geht. Die folgende Tabelle gibt die Daten an, aus denen die Brauchbarkeit der Methode ersichtlich wird:

Na_2SO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Verbrauchte Jodmenge	
		in Kubikzentimeter berechnet	$\frac{1}{10}$ norm. Lösung: gefunden
7·4	5·3	20·1	20·3 19·9

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt.

In der ersten Spalte sind die Versuchszeiten t in Minuten, in der zweiten Spalte die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung, die durch das Reaktionsgemisch zur betreffenden

Zeit t verbraucht wurden, eingetragen, aus der dritten Spalte ergibt sich unter $a-x$ die zur betreffenden Zeit t nicht umgesetzte Menge Sulfit, unter x in der vierten Spalte die zu Thiosulfat umgesetzte Menge, beide in Kubikzentimeter $1/_{10}$ normaler Lösung.

Die letzte Spalte der Tabellen enthält die Werte der Geschwindigkeitskonstanten k .

Nachdem die aktive Masse des einen der beiden miteinander reagierenden Stoffe, des Schwefels als festen Körpers, konstant bleibt, wurde k nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnet.

Tabelle 1.

20 cm^3 Na_2SO_3 .

35 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	41·2	20·6	0·0	.
20 >	30·5	9·9	10·7	0·016
30 >	28·0	7·4	13·2	0·015
45 >	25·0	4·4	16·2	0·015
60 >	23·8	3·2	17·4	0·014
∞	20·6	0·0	20·6	.

Tabelle 2.

20 cm^3 Na_2SO_3 .

35 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	31·6	15·8	0·0	.
15 >	25·3	9·6	6·2	0·015
25 >	22·8	7·0	8·8	0·014
40 >	20·4	4·6	11·2	0·013
120 >	16·8	1·0	14·8	0·015
∞	15·8	0·0	15·8	.

Tabelle 3.

20 cm^3 Na_2SO_3 .35 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	30·6	15·3	0·0	.
30 >	21·6	6·2	9·1	0·013
40 >	19·5	4·1	11·2	0·014
∞	15·3	0·0	15·3	

Tabelle 4.

20 cm^3 Na_2SO_3 .35 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	39·8	19·9	0·0	.
25 >	28·7	8·6	11·3	0·015
40 >	25·0	5·1	14·8	0·015
∞	19·9	0·0	19·9	.

Tabelle 5.

20 cm^3 Na_2SO_3 .35 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	28·8	14·4	0·0	.
30 >	19·6	5·2	9·2	0·015
∞	14·4	0·0	14·4	.

Man sieht zunächst aus den Tabellen 1 bis 5, welche die Versuchsergebnisse der Bildung von Natriumthiosulfat aus Natriumsulfit und Schwefel bei 51° bei verschiedenen Anfangskonzentrationen wiedergeben, daß die Konstanz von k im Hinblick auf die nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten im Schütteln eine ganz gute ist.

Die Tabellen 7, 8 und 9 zeigen die Versuchsdaten der Bildung von Natriumthiosulfat bei Anwesenheit von Glycerin, dessen Konzentration am Kopf jeder Tabelle ersichtlich ist.

Man sieht, daß die Geschwindigkeitskonstanten in diesen Tabellen innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten aus den Tabellen 1 bis 5, die Versuchen ohne Glycerinzusatz entsprechen, übereinstimmen, daß also Glycerin kaum einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit obiger Reaktion ausübt.

Tabelle 6.

20 cm^3 Na_2SO_3 .

10 cm^3 Traubenzuckerlösung $1/500$ molar.

25 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	28·2	14·1	0·0	.
15 >	21·53	7·4	6·7	0·018
30 >	18·00	3·9	10·2	0·018
30 > ¹	18·3	4·2	9·9	0·017
45 >	16·9	2·8	11·3	0·015
∞	14·1	0·0	14·1	

¹ Bei diesem Versuch wurden statt 10 cm^3 $1/500$ molarer Traubenzuckerlösung ebensoviel Glycerinlösung $1/500$ molar verwendet.

Tabelle 7.

20 cm^3 Na_2SO_4 .25 cm^3 Wasser.10 cm^3 Glycerinlösung $1/500$ molar.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	41·8	20·9	0·0	.
10 >	35·2	14·3	6·6	0·016
15 >	34·1	13·2	7·7	0·013
25 >	30·4	9·4	11·5	0·014
35 >	29·4	8·4	12·5	0·012
45 >	25·7	4·7	16·2	0·014
∞	20·9	0·0	20·9	.

Tabelle 8.

20 cm^3 Na_2SO_3 .20 cm^3 Glycerinlösung $1/500$ molar.15 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	28·8	14·4	0·0	.
15 >	23·6	9·2	5·2	0·013
30 >	20·1	5·7	8·7	0·013
45 >	17·8	3·4	11·0	0·014
∞	14·4	0·0	14·4	.

Tabelle 9.

20 cm^3 Na_2SO_3 .25 cm^3 Glycerinlösung $1/500$ molar.15 cm^3 Wasser.

t	Jod-titer	$a-x$	x	k
0 Minuten	39·8	19·9	0·0	.
10 >	33·6	13·7	6·2	0·014
20 >	29·5	9·6	10·3	0·016
30 >	27·3	7·4	12·5	0·014
∞	19·9	0·0	19·9	.

Die Tabelle 6 gibt die Versuchsergebnisse wieder, wie sie bei Anwesenheit von Traubenzucker statt Glycerin erhalten wurden. Hier sind die Werte der Geschwindigkeitskonstante etwas höher.

Aber auch ein gleichzeitig mit Glycerinzusatz gemachter Versuch zeigte eine etwas größere Geschwindigkeitskonstante, so daß wir den Grund der scheinbar größeren Geschwindigkeit nicht etwa dem Zusatz des Traubenzuckers, sondern äußeren Einflüssen zuschreiben müssen, als welcher bei diesem Versuche eine geringe Temperatursteigerung des Thermostaten beobachtet wurde.

Um einen weiteren Beleg zu erhalten für die aus obigen Versuchen hervorgehende Tatsache, daß die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefel durch Glycerin kaum merklich beeinflußt wird, haben wir noch sechs Versuche angestellt, teils ohne Glycerin, teils mit Glycerin in verschiedenen Konzentrationen, die gleichzeitig ausgeführt wurden.

Die Tabelle 10 gibt die Versuchsdaten wieder.

Tabelle 10.

20 cm^3 Na_2SO_3 .

Nr.	Zusammensetzung der Lösungen		Stärke der Glycerinlösung	Zeit Minuten	Jod-titer	$a-x$	x	k
	cm^3 Wasser	cm^3 Glycerin						
.	.	.	.	0	34·6	17·3	0·0	.
1	35	0	.	30	23·2	5·9	11·4	0·016
2	35	0	.	60	19·2	1·9	15·4	0·016
3	25	10	$\frac{1}{500}$ molar	30	23·0	5·8	11·5	0·016
4	25	10	$\frac{1}{500}$ >	55	20·3	3·0	14·3	0·014
5	0	35	$\frac{1}{500}$ >	30	23·7	6·5	10·8	0·014
6	25	10	$\frac{1}{10}$ >	30	23·0	5·8	11·5	0·016
.	.	.	.	∞	17·3	0·0	17·3	.

Man sieht, daß die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, die in der letzten Spalte der Tabelle eingetragen sind, in allen Fällen konstant sind, auch bei Versuch Nr. 6. Hier ist die Konzentration des Glycerins eine so beträchtliche, $\frac{1}{35}$ molar, daß, falls auch nur eine geringe Verzögerung durch Glycerin stattfinden würde, entsprechend dem Satze, daß die Verzögerung durch einen negativen Katalysator proportional dessen Konzentration ist, hier die Verzögerung wenigstens sich genügend stark bemerkbar machen würde. So müssen wir also aus den Versuchen schließen, daß bei der Reaktion zwischen Natriumsulfit und Schwefel die genannten negativen Katalysatoren, welche die Reaktion zwischen Sulfit und Sauerstoff verzögern, unwirksam sind.
