

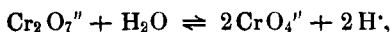
Auf die Thatsache, dass die activen Säuren und die inactive Säure den gleichen Schmelzpunkt zeigen, haben wir schon früher hingewiesen. Wir haben inzwischen festgestellt, dass auch die Mischungen die gleiche Schmelztemperatur zeigen. Demnach bilden die *d*- und *l*-Säure Mischkrystalle.

315.¹ J. Sand: Hydrolyse der Dichromate und Polymolybdate.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Um eine Untersuchung über die elektrochemischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen des Molybdäns¹⁾, insbesondere über die unvollständige Reduction der Molybdänsäure zu Salzen des fünfwerthigen Molybdäns durch Bromwasserstoffsäure durchführen zu können, erwies es sich als nothwendig, das Gleichgewicht zahlenmässig zu bestimmen, das sich in angesäuerten Polymolybdatlösungen zwischen Polymolybdat-Ionen, Normalmolybdat-Ionen (MoO_4'') und Wasserstoff-Ionen einstellt. Die Gleichgewichtsconstante dieser Hydrolyse wie die der analogen, umkehrbaren Reaction,



lässt sich nun herleiten aus Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Polymolybdate und Dichromate aus neutralen Kaliumjodid-Kaliumjodat-Lösungen Jod frei machen²⁾. In Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kaestle wurden die kinetischen Versuche mit Dichromat (auch mit Pyrophosphat) in Angriff genommen, die entsprechende Verseifung der Polymolybdate durch das Kalium-Jodid-Jodat-Gemisch wird von Hrn. Dr. Eisenlohr bearbeitet.

Die theoretische Grundlage der Methode sei hier kurz geschildert, und zwar an der Hand des einfacheren Beispiels der Dichromatverseifung, deren experimentelle Untersuchung schon zu glatten Resultaten geführt hat.

Löst man reines Kaliumdichromat in Wasser, so wird eine, wenn auch geringfügige Hydrolyse einsetzen, die der Lösung geringe Con-

¹⁾ Diese Berichte 39, 1761 [1906].

²⁾ Das Endstadium dieser Reaction wurde zur quantitativen Bestimmung von Dichromaten und Polymolybdaten verwerthet von A. Stock, diese Berichte 34, 467 [1901] bzw. B. Glasmann, diese Berichte 38, 193 [1905].

centrationen an Normalchromat- und Wasserstoff-Ionen erteilt, es ist der Werth der Gleichgewichtsconstanten,

$$\frac{[H']^2 [CrO_4'']^2}{[Cr_2O_7'']} = K,$$

zu ermitteln.

Fügt man nun zu der Dichromatlösung Jodkalium und Kaliumjodat, so wird freies Jod ausgeschieden mit einer Geschwindigkeit, die durch die jeweils vorhandenen Concentrationen von H' , J' , JO_3' -Ionen bedingt ist; das Zeitgesetz dieser Reaction¹⁾ ist bekannt.

Es seien t Minuten nach der Mischung der drei Reagentien x $\frac{\text{Gramm-Mol.}}{\text{Liter}}$ J_2 (festgestellt durch Titration mit Thiosulfat) entstanden, die in diesem Moment vorhandenen Concentrationen seien $[H']_t$, $[J']_t$, $[JO_3']_t$, dann ist in diesem Augenblick die Geschwindigkeit der Jodbildung:

$$\frac{dx}{dt} = k [H']_t^2 [J']_t^2 [JO_3']_t,$$

$$\left[\text{Dushman: } -\frac{d(JO_3)'}{dt} = k (JO_3') (J')^{1.9} (H')^2 \right].$$

Waren die Ausgangsconcentrationen für $t = 0$, $[Cr_2O_7''] = A$, $[JO_3'] = B$, $[J] = C$, so sind nun nach der zusammengezogenen stöchiometrischen Umsetzungsgleichung $3 Cr_2O_7'' + JO_3' + 5 J' = 6 CrO_4'' + 3 J_2$ die Zeitconcentrationen zu berechnen. Es wird

$$[Cr_2O_7'']_t = A - x; [JO_3']_t = B - \frac{1}{3} x; [CrO_4'']_t = 2x.$$

Die Jodionen-Concentration wird nicht nur durch die Hauptreaction (auf den Betrag $C - \frac{5}{3} x$) herabgesetzt, sondern durch die Bildung von J_3' -Ionen, die nach der Gleichung $J_2 + J' = J_3'$ entstehen, noch weiterhin vermindert; aus der von Jakowkin²⁾ gemessenen Constanten dieses Gleichgewichts lässt sich leicht berechnen, dass bei den gewählten J' -Concentrationen die $[J_2]$ -Concentrationen sehr klein neben den $[J_3']$ -Concentrationen bleiben, d. h. dass praktisch alles titrimetrisch gefundene freie Jod als J_3' -Ionen vorliegt, deren Concentration $[J_3']_t = x$ wird. Somit ist

$$[J']_t = C - \frac{5}{3} x - x = \left(C - \frac{8}{3} x \right).$$

¹⁾ Dushman, Journ. Phys. Chem. 8, 543 [1904].

²⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 20, 19 [1896]. Es wurde der Werth der Constanten $k = 0.00138$ (25°) benutzt.

Schliesslich wird:

$$[H^+]^2 = \frac{K \cdot [Cr_2O_7]}{[CrO_4]_t^2} = \frac{K \cdot (A - x)}{4x^2}.$$

Um die Integration der so gewonnenen Differentialgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{K(A-x)}{4x^2} \left(C - \frac{8}{3}x \right) \left(B - \frac{1}{3}x \right)$$

zu erleichtern, wählt man von vornherein die Ausgangsconcentrationen A, B, C so, dass

$$C = \frac{8}{3} A; B = \frac{1}{3} A.$$

Dann wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k \cdot K \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3} \frac{(A-x)^4}{x^2} = k' \cdot \frac{(A-x)^4}{x^2}.$$

Die Integration liefert

$$k' = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{3A} \cdot \frac{x^3}{(A-x)^3}.$$

Die Richtigkeit des Ansatzes zeigt sich nun darin, dass die Werthe von k' , die sich aus den zusammengehörigen Werthen von t und den titrimetrisch bestimmten x -Werthen berechnen, recht gute Constanz zeigen, und zwar über ein sehr grosses Zeitgebiet, von $t = 5'$ bis $t = 1000'$ ¹⁾.

Bei 25.0° fand Hr. Dr. Kaestle bei einem Versuch mit $A = 0.07283$; $B = 0.02428 = \frac{1}{3} A$; $C = 0.1942 = \frac{8}{3} A$ für k' als Mittel aus sieben gut übereinstimmenden Zahlen den Werth $k' = 0.00627$.

Bei einem weiteren Versuch war $A = 0.04855$; $B = \frac{1}{3} A$; $C = \frac{8}{3} A$ und die Zahlen für k' schwankten zwischen $t = 12'$ bis $t = 990'$ nur um 2–4 pCt. um den Mittelwerth $k' = 0.00340$, der also niedriger liegt als der Mittelwerth von k' des ersten Versuches, was noch der Aufklärung bedarf. Hat man so k' mit genügender Schärfe zahlenmässig bestimmt, so lässt sich nun aus der Beziehung

$$k' = \frac{k \cdot K \cdot 64}{4 \cdot 9 \cdot 3}$$

die gewünschte Gleichgewichtsconstante der Dichromat-Hydrolyse berechnen, wenn man den Werth der kinetischen Constanten k der Unter-

¹⁾ Damit ist auch gezeigt, dass das hydrolytische Gleichgewicht zwischen Dichromat und Chromat sich so gut wie momentan einstellt, und dass die kinetische Gleichung von Dushman zu Recht besteht. Vergleiche die eben erschienene Arbeit von R. Luther und Mac Dougall, Zeitschr. für physikal. Chem. 55, 477 [1906].

suchung von Dushman entnimmt, oder sie für kleine Wasserstoffionen-Concentrationen neu bestimmt.

Complicirter ist der Vorgang bei der Hydrolyse der Polymolybdate, die mindestens das Anion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, wenn nicht nach den neuesten Arbeiten von Junius¹⁾ das Anion $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ enthalten. Systematische Vorversuche haben gezeigt, dass die Anfangsgeschwindigkeit, mit der aus Polymolybdat, Jodid und Jodat Jod gebildet wird, proportional ist dem Quadrat der Jodion Concentration, der ersten Potenz der Jodat-Concentrationen, während eine Aenderung der Ausgangspolymolybdat-Concentration die Anfangsgeschwindigkeit der Jodentbindung nur wenig, höchstens proportional der Wurzel aus der Polymolybdat-Concentration verschiebt.

Ueber die im Gange befindlichen Untersuchungen, deren Endziel eine Erweiterung unserer Kenntnisse über condensirte Sauerstoffsäuren ist, wird eingehender berichtet werden.

316. E. Noelting und P. Gerlinger: Ueber den Einfluss von Kernsubstituenten auf die Nuance des Malachitgrüns.

(Eingegangen am 28. Mai 1906.)

Ueber den Einfluss von Substituenten in dem nicht amidirten Kern auf die Nuance des Malachitgrüns, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{smallmatrix}$, liegen eine Anzahl von Arbeiten vor.

Die Nitrogruppe verändert nach E. und O. Fischer²⁾ und O. Fischer³⁾ in Parastellung die Nuance nach gelb, in Orthostellung stark nach blau, und modificirt sie in Metastellung nicht. Methyl in Para giebt ein gelbliches Grün (Hanzlik und Bianchi⁴⁾, Chlor in Ortho ein grünstichiges Blau (Geigy⁵⁾ bzw. Sandmeyer) in Para ein blaustichiges Grün (Käswurm⁶⁾), Sulfo in Ortho ein alkaliechtes Blau (Geigy⁷⁾ bzw. Sandmeyer). Carboxyl in Ortho verhindert

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 46, 428 [1905].

²⁾ Diese Berichte 12, 800 und 802 [1879].

³⁾ Diese Berichte 14, 2524 [1881]; 15, 682 [1882]; 17, 1889 [1884].

⁴⁾ Diese Berichte 32, 1287 [1899].

⁵⁾ D. R.-P. 94126.

⁶⁾ Diese Berichte 19, 742 [1886]. Diese Angabe ist übrigens nicht zutreffend, denn, wie weiter unten gezeigt werden wird, ist *p*-Chlormalachitgrün gelbstichig.

⁷⁾ D. R.-P. 80982 und 87176.