

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz-Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Dr. Á. v. KISS.

Über die Neutralsalzwirkung bei der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor.

Von Á. v. KISS und A. URMÁNCZY.

Mit vier Abbildungen im Text.

Einleitung.

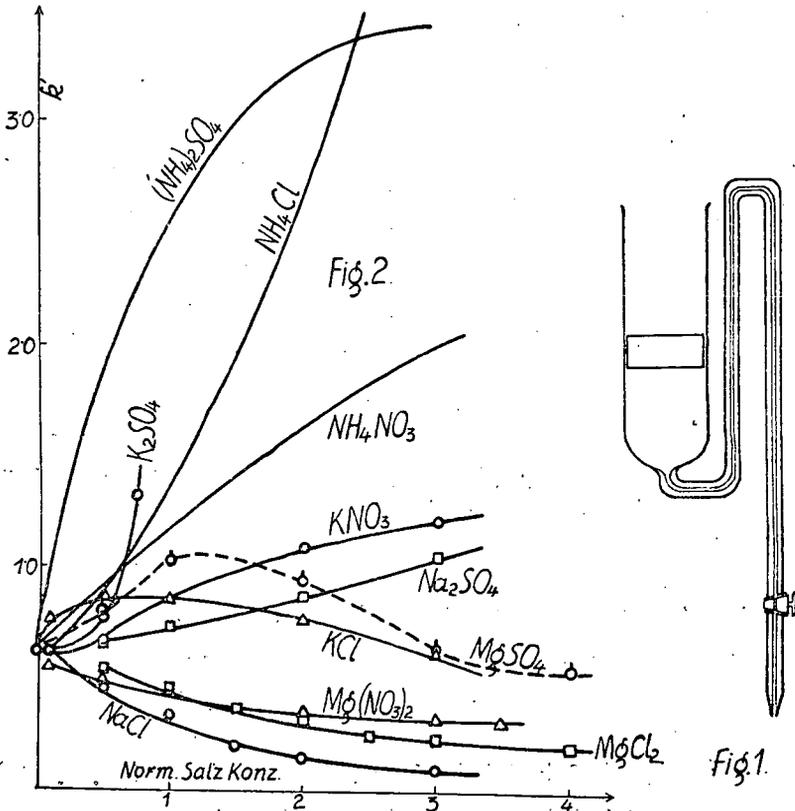
Vor einigen Jahren wurde die Neutralzwirkung bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod untersucht (1). Die dort gefundenen Gesetzmäßigkeiten haben uns veranlaßt, auch die Reaktion von Acetaldehyd und Chlor auf ihre Neutralsalzwirkung zu untersuchen. Über die Resultate dieser Arbeit möchten wir in den Folgenden berichten. Die Versuche hat Falus (2) auf Veranlassung von Kiss während ihrer Doktorarbeit ausgeführt. Die Versuchsdaten hat Urmánczy im Besitze der Konstanten der Chlorgleichgewichte (3) neu berechnet.

Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Um den eventuellen Chlorverlust während der Reaktion zu vermeiden, wurden die Versuche in einem aus Fig. 1 ersichtlichen Reaktionsgefäß ausgeführt. Dieses konnte oben mit einem gut passenden, verschiebbaren Schwimmer verschlossen werden. Die vorgewärmten Reaktionskomponenten wurden in dem im Thermostat befindlichen Reaktionsgefäß miteinander vermischt und dann der Schwimmer oben angesetzt.

Die Proben wurden in entsprechenden Zeiten bei geöffnetem Hahn durch das Kapillarrohr in einen abgewogenen, mit Jodkalilösung beschickten Erlenmeyerkolben mit Glastöpsel hereingelaßen und nach dem Gewicht gewogen. Bei konzentrierteren als 0,1 mol Lösungen wurde die Dichte der Lösung berücksichtigt. Das freigemachte Jod wurde mit 0,01 mol Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung als Indikator, titriert.

Diese Einrichtung gestattet eine rasche und genaue Entnahme der Proben. Wie wir uns aus den, der Kürze wegen hier nicht wiedergegebenen Versuchen überzeugen konnten, findet keine merkbare Konzentrationsänderung der Reaktionskomponenten nach mehrtägigem Stehen derselben im Reaktionsgefäß, statt. Alle Versuche wurden im Dunkel bei $25 \pm 0,02^\circ \text{C}$ ausgeführt.



Die Chlorklösung wurde immer frisch im Dunkel bereit. Das Chlor wurde aus konzentrierter Salzsäure mit Kaliumhyperpermanganat hergestellt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Bestimmung des Gesamtchlorgehaltes wurden bei den Versuchen ohne Chloridzusatz aus dem Reaktionsgemisch, bei den Versuchen mit Chlorionenzusatz aus der Ausgangslösung Proben in za 0,2 mol Natriumsulfitlösung hinein-

gelassen. Dann würde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, das Schwefeldioxyd verkocht und der Chlorionengehalt gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt.

Die Aldehydkonzentrationen der Ausgangslösungen wurden jodometrisch (4) bestimmt. Eine bekannte Menge Lösung wurde mit überschüssigem Alkalihydrosulfit vermischt und dann Jodlösung zugegeben. Das von dem freien Hydrosulfit nicht reduzierte Jod wurde mit Natriumthiosulfatlösung titriert. Die bekannt konzentrierten Aldehydlösungen wurden dann beim Bereiten des Reaktionsgemisches entsprechender Weise verdünnt. Die Aldehydkonzentration des Reaktionsgemisches wurde aus der Titeränderung des Chlors ermittelt. Dementsprechend wurde der freie und gesammte Chlorgehalt der Reaktionslösung bestimmt, aus dieser Differenz die Aldehydkonzentration berechnet. Bei Versuchen mit Chloridzusatz diente die durch graphische Extrapolation ermittelte Anfangskonzentration des Chlors zur Berechnung.

Die benützten Neutralsalze waren p. a. Praeparate von Merck und von Schering-Kahlbaum, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Das Acetaldehyd puriss. von Schuhardt wurde entsprechender Weise gereinigt. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

Über den Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

In verdünnten wässrigen Lösungen geht die Reaktion zwischen Aldehyd und Chlor der stöchiometrischen Bruttogleichung:



gemäss vor sich. Wenn die Hydrolyse des Chlors:



beachtet wird, bekommt man bimolekular gerechnet gute Konstanten (5). Mit einer Substitution nach den Gleichungen:



bzw. mit der Reaktion zwischen unterchloriger Säure und Aldehyd:



braucht man nicht zu rechnen (5, 6). So kann die Reaktion (1) den Mechanismus haben:



Da die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (7a) bzw. (8a) nicht bekannt sind, kann nicht entschieden werden, welcher von den erwehnten Fällen in der Wirklichkeit bestehen wird. Die Untersuchungen von Wieland (7) beachtet, wird der Mechanismus der Reaktion (1) durch die Gleichungen (7a) und (7b) wiedergegeben. So besteht die Gleichung:

$$dc/dt = k' [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2] [\text{Cl}_2] \dots 1.$$

Die Konzentration von $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ giebt die Gleichung (7b) an:

$$K_1 = [\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2] / [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \dots 2.$$

Die Konzentration von $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ aus der Formel 2 in die Gleichung 1 eingesetzt und $k' K_1 [\text{H}_2\text{O}] = k$ gesetzt erhält man:

$$dc/dt = k [\text{CH}_3\text{CHO}] \cdot [\text{Cl}_2] \dots 3.$$

Wenn die molaren Anfangskonzentrationen von Cl_2 bzw. von CH_3CHO mit a bzw. mit b die bis zur Zeit t umgewandelte Stoffmenge mit x , die nach der Gleichung (2) hydrolysierte Chlormenge mit y bezeichnet werden, so kann Formel 3 folgend geschrieben werden:

$$dx/dt = k (a-x-y) (b-x) \dots 4.$$

Die Titrationsdaten geben die gesammte, d. h. hydrolysierte und die nicht hydrolysierte Chlormenge an. Wenn der durch die Zersetzung der unterchlorigen Säure gebildete Salzsäuregehalt des Chlorwassers mit c' , die zugesetzte Säurekonzentration mit c bezeichnet werden, bekommt man für y nach der Formel 3 eine Gleichung dritten Grades. Da die Berechnungen mit dieser Formel ziemlich umständlich sind, so wurden nur einige Reaktionen ohne Säurezusatz verfolgt. Bei den definitiven Versuchen zur Untersuchung der Neutralsalzwirkung

wurde voraus so viel Salzsäure zugegeben, dass dadurch die Hydrolyse des Chlors zurückgedrängt wurde, und so vernachlässigt werden konnte. So lautet die Formel 4:

$$dx/dt = k' (a-x) (b-x) \dots \dots \dots 5.$$

In Gegenwart von Chlorionen besteht das Gleichgewicht:



Da die Trichlorionen mit dem Aldehyd mit keiner messbarer Geschwindigkeit reagieren (2,6) kann Formel 5 folgend geschrieben werden:

$$dx/dt = k_1 (a-x-z) (b-x) \dots \dots \dots 6.$$

Die Trichlorionenkonzentration (z) gibt angenähert die Formel:

$$K_2 = [Cl'] \cdot [Cl_2] / [Cl'_3] = c (a-x-z) / z \dots \dots \dots 7.$$

an. Die K_2 -Werte wurden aus einer früheren Arbeit übernommen (3).

Um die Berechnungen zu vereinfachen wurde mit der Differentialform der Gleichungen 5 und 6 intervallenweise gerechnet. Den Gang der Berechnungen zeigen die in der Tabelle 1 wiedergegebenen Versuche. Um Raum zu sparen werden bei den übrigen Versuchen nur die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten in der Tabelle 2 zusammengestellt. Wie aus den Daten der Tabelle 1 ersichtlich, lassen die benutzten Neutralsalze den angegebenen Mechanismus der Reaktion unverändert. So ist sie zur Untersuchung der eingangs gestellten Frage geeignet.

Die Neutralsalzwirkung und ihre Komponenten.

Nach Erönsted (1,8) besteht für die Geschwindigkeitskonstante die Beziehung:

$$k = h_r h_m f_a f_b / f_{ab} = h_r h_m F = h F \dots \dots \dots 8.$$

h ist von dem Medium unabhängig und charakterisiert die Reaktion. h_r und F tragen die Medium- und die primäre kinetische Salzwirkung in die Rechnung. Die sekundäre kinetische Salzwirkung und die Mediumwirkung fallen außerhalb des Rahmens dieser Gleichung.

Die sekundäre kinetische Salzwirkung muß beim Berechnen der Konzentration der Reaktionskomponenten beachtet

werden. Die Katalyse wird mit einer neuen Reaktionsgleichung, bzw. Geschwindigkeitskonstante in die Rechnung getragen.

Tabelle 1.

t Min.	x	z	k_i	k'
0,50 mol HCl, $a = 0,00999$, $b = 0,01652$ mol. $K_2 = 4,00$.				
0	—	0,00111	—	—
3	0,00031	0,00107	(0,649)	(0,576)
9	0,00080	0,00102	0,693	0,617
15	0,00137	0,00096	0,682	0,605
23	0,00191	0,00090	0,702	0,623
32	0,00260	0,00082	0,683	0,607
45	0,00339	0,00073	0,693	0,617
65	0,00433	0,00063	—	—
		Mittel:	0,691	0,614
0,50 mol HCl, 2,00 mol $MgCl_2$, $a = 0,00900$, $b = 0,01986$ mol. $K_2 = 2,53$.				
0	—	0,00324	—	—
5	0,00044	0,00309	0,566	0,204
20	0,00069	0,00299	0,543	0,197
25	0,00106	0,00287	0,573	0,207
43	0,00140	0,00274	0,554	0,201
50	0,00176	0,00261	0,556	0,200
68	0,00206	0,00251	0,573	0,207
102	0,00300	0,00216	—	—
		Mittel:	0,561	0,203
0,50 mol HCl, 2,00 mol $NaNO_3$, $a = 0,00976$, $b = 0,01337$ mol. $K_2 = 4,60$.				
0	—	0,00880	—	—
5	0,00053	0,00833	0,666	0,596
13	0,00093	0,00796	0,692	0,622
19	0,00147	0,00748	0,682	0,616
27	0,00180	0,00718	0,686	0,620
42	0,00270	0,00637	0,692	0,624
52	0,00305	0,00603	0,686	0,620
70	0,00384	0,00534	—	—
		Mittel:	0,684	0,616
0,50 mol HCl, 0,50 mol KNO_3 , $a = 0,01018$, $b = 0,2000$ mol. $K_2 = 7,00$.				
0	—	0,00068	—	—
2	0,00037	0,00065	0,713	0,665
4	0,00052	0,00064	0,724	0,676
9	0,00122	0,00060	0,698	0,653
15	0,00176	0,00056	0,703	0,656
18	0,00215	0,00053	0,742	0,693
28	0,00300	0,00048	0,727	0,679
36	0,00367	0,00043	—	—
		Mittel:	0,718	0,670

Tabelle 1. (Fortsetzung)

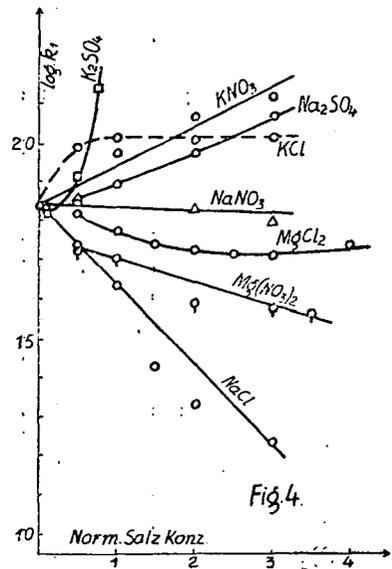
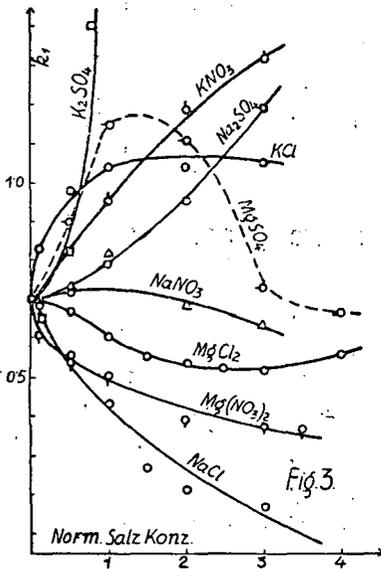
t Min.	x	z	k_1	k'
0,50 mol HCl, 0,05 mol $Mg(NO_3)_2$ mol, $a = 0,00747$, $b = 0,01327$ mol. $K_2 = 4,20$.				
0	—	0,00079	—	—
5	0,00040	0,00075	0,603	0,543
14	0,00070	0,00072	0,607	0,543
18	0,00100	0,00069	0,608	0,544
34	0,00154	0,00063	0,607	0,542
39	0,00182	0,00060	0,621	0,553
59	0,00240	0,00054	0,607	0,542
77	0,00296	0,00048	—	—
Mittel:			0,609	0,544
0,50 mol HCl, 1,00 mol Na_2SO_4 , $a = 0,01122$, $b = 0,01286$ mol. $K_2 = 4,20$.				
0	—	0,00119	—	—
5	0,00049	0,00114	0,928	0,830
9	0,00099	0,00109	0,985	0,878
16	0,00165	0,00102	0,973	0,870
25	0,00246	0,00093	0,951	0,848
34	0,00307	0,00087	0,935	0,835
45	0,00378	0,00079	0,965	0,862
58	0,00447	0,00072	—	—
Mittel:			0,956	0,854
0,50 mol HCl, 0,25 mol $MgSO_4$, $a = 0,01370$ $b = 0,1238$ mol. $K_2 = 4,40$.				
0	—	0,00140	—	—
5	0,00040	0,00136	0,894	0,802
8	0,00100	0,00130	0,923	0,828
15	0,00160	0,00123	0,933	0,848
18	0,00210	0,00118	0,866	0,777
27	0,00270	0,00112	0,877	0,787
31	0,00320	0,00107	0,887	0,800
40	0,00370	0,00102	—	—
Mittel:			0,897	0,807
0,50 mol HCl, 0,375 mol K_2SO_4 , $a = 0,00904$, $b = 0,0200$ mol. $K_2 = 6,80$.				
0	—	0,00062	—	—
2	0,00035	0,00059	1,40	1,23
4	0,00088	0,00056	1,51	1,41
7	0,00145	0,00052	1,45	1,25
9	0,00185	0,00049	1,36	1,25
14	0,00257	0,00044	1,44	1,34
16	0,00295	0,00042	1,24	1,15
21	0,00340	0,00039	—	—
Mittel:			1,40	1,27

Tabelle 2.

Mol Salzkonz.	a	b	K_2	k_1	k'	
NaCl	—	0,00999	0,01652	4,00	0,697	0,618
	0,10	0,00429	0,02750	5,00	0,680	0,610
	0,50	0,00594	0,01522	5,20	0,555	0,454
	1,00	0,01146	0,02352	5,10	0,432	0,334
	1,50	0,00450	0,03686	4,90	0,272	0,200
	2,00	0,00796	0,04301	4,60	0,214	0,144
KCl	3,00	0,00536	0,03686	4,20	0,171	0,096
	0,10	0,00462	0,02179	6,30	0,832	0,754
	0,50	0,00370	0,03580	6,90	0,980	0,854
	1,00	0,00520	0,02850	6,90	1,04	0,849
	2,00	0,00430	0,02690	6,20	1,04	0,760
	3,00	0,00310	0,02640	5,50	1,05	0,633
MgCl ₂	0,25	0,01490	0,02088	4,40	0,668	0,543
	0,50	0,01700	0,02088	4,30	0,605	0,451
	0,75	0,01220	0,02088	3,67	0,558	0,361
	1,00	0,00968	0,01828	3,40	0,534	0,304
	1,25	0,01080	0,02088	3,10	0,528	0,248
	1,50	0,00962	0,01986	2,90	0,520	0,236
	2,00	0,00900	0,01986	2,53	0,561	0,203
KNO ₃	0,50	0,01018	0,02000	7,00	0,718	0,670
	1,00	0,01408	0,02933	6,90	0,957	0,856
	2,00	0,01012	0,02933	6,20	1,190	1,091
	3,00	0,00823	0,02000	5,50	1,320	1,212
NaNO ₃	0,50	0,01236	0,01337	5,20	0,732	0,666
	1,00	0,01257	0,01337	5,10	0,823	0,752
	2,00	0,00976	0,01337	4,60	0,684	0,616
	3,00	0,00863	0,01327	4,20	0,631	0,564
Mg(NO) ₂	0,05	0,00747	0,01327	4,20	0,609	0,544
	0,25	0,00735	0,01327	4,40	0,542	0,488
	0,50	0,01328	0,01327	4,30	0,510	0,444
	1,00	0,01080	0,01327	3,40	0,393	0,351
	1,50	0,00927	0,01280	2,90	0,378	0,325
	1,75	0,00769	0,01280	2,90	0,371	0,316
	2,00	0,00769	0,01280	2,90	0,371	0,316
K ₂ SO ₄	0,05	0,01059	0,02000	6,40	0,656	0,607
	0,25	0,01051	0,2000	7,00	0,822	0,756
	0,38	0,00904	0,2000	6,80	1,400	1,270
Na ₂ SO ₄	0,25	0,01258	0,1286	5,20	0,712	0,649
	0,50	0,01194	0,01293	4,90	0,797	0,724
	1,00	0,01122	0,01286	4,20	0,956	0,854
	1,50	0,00676	0,01286	3,80	1,190	1,048
MgSO ₄	0,25	0,01370	0,01238	4,40	0,897	0,807
	0,50	0,01314	0,01253	4,00	1,150	1,023
	1,00	0,01218	0,01253	3,00	1,10	0,943
	1,50	0,00993	0,1355	2,60	0,730	0,612
	2,00	0,00982	0,01355	2,30	0,671	0,553

Im Sinne des Gesagten können Neutralsalze die Geschwindigkeit der besprochenen Reaktion durch die primäre und sekundäre kinetische Salzwirkung, durch die Mediumwirkung und durch die Katalyse beeinflussen. Die angeführten Versuchsdaten (Tabelle 2) sprechen für keine katalytische Wirkung der benützten Neutralsalze. So brauchen wir mit dieser Wirkung nicht zu rechnen.

Die durch die Bildung der Trichlorionen (Reaktion 2)



verursachte kinetische Salzwirkung wurde beim Benützten der richtigen K_2 -Werte berücksichtigt. Den starken Einfluß dieser Wirkung auf die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zeigen Fig. 2 und 3, in welchen die k' und k_1 Werte gegen Salzkonzentrationen aufgetragen wurden.

Die sekundäre kinetische Salzwirkung der Reaktion (7a) konnten wir ohne Kenntnis der K_1 -Werte nicht eliminieren. Nicht einmal deren Größe konnte geschätzt werden.

Auch die primäre kinetische Salzwirkung der Reaktion (7b) konnte nicht eliminiert werden, da die Aktivitätskoeffizienten der Reaktionskomponenten (f_a und f_b) bzw. des kritischen Komplexes (f_{ab}) nicht bekannt sind. Bei einer Reaktion von Nulltypus macht dies nicht viel aus und wird ungefähr

von der gleichen Größe sein, wie bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod (1).

Bei der Reaktion zwischen Ameisensäure und Jod befolgt die reine Mediumwirkung ein einfaches Gesetz:

$$\log h = \log h_0 + Ac \dots \dots \dots 9.$$

Hier bedeuten h_0 bzw. h die Brönsted'schen Geschwindigkeitskonstanten in reinem Wasser, bzw. in Neutralsalzlösungen, c die normale Salzkonzentration und A eine von den Neutralsalzen abhängende Konstante. Der nicht lineare Verlauf der Kurven (Fig. 4) weist auf die Wirkung der nicht eliminierten primären und sekundären kinetischen Salzwirkung hin.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der Reaktion zwischen Acetaldehyd und Chlor angegeben und die Geschwindigkeit dieser Reaktion bei 25° C im Dunkel in Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen gemessen.

Es werden die Komponenten der Neutralsalzwirkung angegeben und eine Trennung derselben versucht.

Szeged (Ungarn) April 1940.

Schrifttum.

1. Á. v. Kiss und A. Urmánczy: Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933) 353.
2. M. Falus: Dissertation Szeged 1931.
3. Á. v. Kiss und A. Urmánczy: Acta Chem. Min. Univ. Szeged. 6 (1938) 35.
4. L. Langendeik: Rec. trav. chim. Pays-Bas 46 (1927) 218.
5. J. Gróh: Z. physik. Chem. 81 (1913) 695.
6. J. Fürst: Dissertation Szeged 1929.
7. H. Wieland: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45 (1912) 488.
8. J. N. Brönsted: Z. physik. Chem. 115 (1925) 337.