

92. Über die Landolt-Reaktion VI.

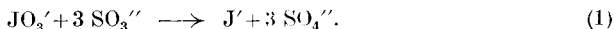
Die photographischen Entwicklersubstanzen als Reduktionsmittel bei der Landolt-Reaktion

von J. Eggert.

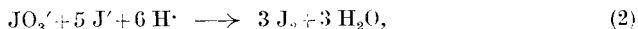
(23. XII. 48.)

I. Allgemeiner Teil.

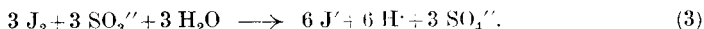
Im Jahre 1886 machte *H. Landolt*¹⁾ die Beobachtung, dass die Jodabscheidung in sehr verdünnten, schwach sauren Mischungen von Sulfiten und überschüssigen Jodaten nach einer gut reproduzierbaren zeitlichen Verzögerung und mit einer sehr charakteristischen Plötzlichkeit erfolgt. Landolt gab für den Ablauf der Reaktion folgende qualitative Deutung: Zunächst erfolgt eine Art Anstoss durch den Vorgang



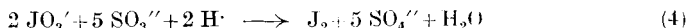
Sobald J' gebildet ist, kann es selbständig auf JO_3' einwirken



ein Vorgang, der später von *S. Dushman*²⁾ eingehend studiert wurde. Das von dieser Reaktion gebildete Jod kommt aber nicht zur Abscheidung, weil es sofort vom SO_3'' -Jon reduziert wird



Der endgültigen und vollständigen Umsetzung des (in geringerer Menge vorliegenden) SO_3'' -Jons entspricht die Brutto-Beziehung



Diese qualitative Deutung der *Landolt*-Reaktion, sowie einige Eigenschaften, die *A. Thiel* und *A. Skrabal* fanden, liessen sich nach den Ansätzen der klassischen chemischen Kinetik auch quantitativ verstehen³⁾. Insbesondere ergab sich für die Zeit T , die zwischen dem Zeitpunkt der Mischung der Reaktionskomponenten und dem ersten Auftreten von Jod verstreicht, der Ausdruck

$$T = \frac{1}{k_2 - k_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (5)$$

Hierin bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Vorgänge (1) und (2); die Reaktion (3) verläuft unmessbar schnell.

¹⁾ *H. Landolt*, B. **19**, 1317 (1886); **20**, 745 (1887).

²⁾ *S. Dushman*, J. phys. Chem. **8**, 453 (1904).

³⁾ *J. Eggert*, Z. El. Ch. **23**, 8 (1917); *J. Eggert* und *B. Scharnow*, Z. El. Ch. **27**, 455 (1921); [*J. Eggert* und *B. Scharnow*, B. **54**, 2521 (1921)]; *J. Eggert* und *Lotte Pfeffermann*, Z. anorg. Ch. **139**, 310 (1924); *J. Eggert* und *W. Heisenberg*, Z. El. Ch. **30**, 501 (1924); *W. Roman-Levinson*, Z. El. Ch. **34**, 333 (1928).

Während die Konzentration der JO_3' -Jonen $[\text{JO}_3']$ in k_1 und k_2 als gleicher Faktor steckt, ebenso wie darin auch (etwa) das Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration $[\text{H}]^2$ enthalten ist, fällt die Konzentration der SO_3'' -Jonen $[\text{SO}_3'']$ bei der Rechnung heraus; in der Tat erweist sich die Reaktionsdauer T als umgekehrt proportional zu $[\text{JO}_3']$ und zu etwa $[\text{H}]^2$, während sie von $[\text{SO}_3'']$ nahezu unabhängig ist. Diese auffallende Unabhängigkeit blieb dem Entdecker der Reaktion noch unbekannt, weil *Landolt* mit Jodsäure und schwefliger Säure arbeitete und nicht den Einfluss der einzelnen Ionen getrennt untersuchte. Die Gleichung (5) gestattet ferner, den katalysierenden Einfluss zusätzlicher J' -Jonen zu berechnen, und sie lässt sich auch in sinngemäss modifizierter Form auf eine Anzahl von Analogiefällen der *Landolt*-Reaktion anwenden, wie besonders die Versuche von *B. Scharnow*¹⁾ zeigten; hier wurde SO_3'' -Jon durch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]'''$ -Jon oder AsO_3''' -Jon ersetzt. Exakter als Gleichung (5) arbeitete, wie aus verschiedenen Versuchen von *A. Skrabal*²⁾ und von *L. Pfeffermann*¹⁾ hervorging, der Ausdruck

$$T = \frac{2}{\sqrt{4ak_1k_2 - k_1^2}} \cdot \text{artg} \sqrt{4a \frac{k_2}{k_1} - 1}, \quad (6)$$

aus dem eine schwache Abhängigkeit der Reaktionszeit T von der anfänglichen Konzentration des Reduktionsmittels a hervorgeht.

Im Verlauf dieser Untersuchungen trafen wir gelegentlich ein Reduktionsmittel an, das Hydroxylamin, das ein wesentlich abweichendes kinetisches Verhalten zeigte (*B. Scharnow*¹⁾). Auf diesen Typus wollen wir heute mit einigen neuen Beispielen zurückgreifen, teils um die Kenntnis über die *Landolt*-Reaktion in dieser Richtung zu ergänzen, vor allem aber, um zu ermitteln, ob es mit Hilfe der *Landolt*-Reaktion möglich ist, unterscheidende Kennzeichen für die photographischen Entwicklungssubstanzen zu finden. Während eine grosse Zahl von Stoffen bekannt ist, die, vorwiegend in alkalischer Lösung, die heterogene Reduktion des Silberbromids bewirken (katalytisch beschleunigt an belichteten Stellen der photographischen Schicht), fehlt es unseres Wissens an einer Reaktion, mit der man die gleichen Stoffe auf ihr kinetisches Verhalten im homogenen System miteinander vergleichen kann. Diese Möglichkeit bietet in der Tat die *Landolt*-Reaktion in der für diese Substanzgruppe modifizierten Gestalt, wie Tabelle 1 zeigt. Darüber hinaus lassen sich aus den Reaktionszeiten mancherlei Schlüsse über die simultane Wirksamkeit zweier gleichzeitig in Mischung anwesender Reduktionsmittel ziehen. Auch diese Fragestellung wird aus photographischen Gründen nahegelegt, weil beim Hervorrufen des latenten Bildes in der Praxis viel-

¹⁾ *J. Eggert*, loc. cit.

²⁾ *Z. El. Ch.* **28**, 224 (1922); **30**, 109 (1924).

fach Entwickler verwendet werden, in denen zwei Reduktionsmittel — z. B. „Metol“ und Hydrochinon — wirksam sind. — Wie weit es möglich sein wird, diese Zusammenhänge für eine Parallele zum photographischen Prozess oder für analytische Zwecke auszuwerten, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben. In einigen einfach liegenden Fällen konnten unbekannte, vorgelegte Stoffe bereits durch Zeitmessungen identifiziert werden.

II. Spezieller Teil.

1. Landolt-Reaktion, Typ I (Totalreduktion).

In Fig. 1 sind die kinetischen Verhältnisse wiedergegeben, wie sie bei der normalen, klassischen Landolt-Reaktion zwischen JO_3' und SO_3'' in saurer Lösung vorliegen. Unmittelbar nach dem Vermischen der Komponenten ($t = 0$) steigt die J' -Konzentration in der Lösung (Ordinate in logarithmischer Darstellung, gestrichelte Kurve) rasch an. Numerisch gezählt wächst $[J']$ schwach superproportional mit t . Knapp vor $t = T$ (23'') ist die zugegebene SO_3'' -Menge verbraucht. Die Reaktionen (1) und (3) können nicht mehr arbeiten, so dass jetzt der Vorgang (2) unmittelbar J_2 liefert, wie man an der kurz vor dem Umschlag steil aufsteigenden, ausgezogenen Kurve für $\lg[J_2]$ erkennt. Sobald bei $[J_2] = 10^{-5}$ Mol/l die Empfindlichkeitsgrenze für die Jodstärke-Reaktion erreicht ist, tritt Blaufärbung ein;

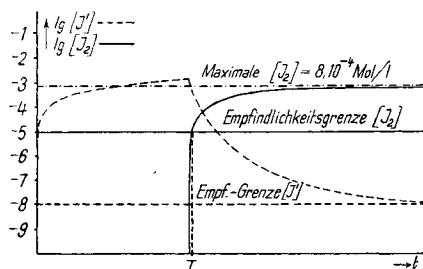


Fig. 1.

Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen $[J']$ und $[J_2]$ bei der Landolt-Reaktion Typ I, für $t > T$ schematisiert (Beispiel vgl. Tab. 1, I, 1).

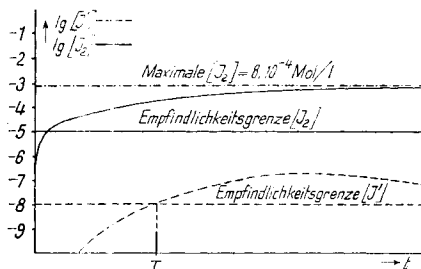


Fig. 2.

Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen $[J']$ und $[J_2]$ bei der Landolt-Reaktion Typ III, schematisiert (Beispiel vgl. Tab. 1, III, 1).

gleichzeitig sinkt $\lg[J']$, während $\lg[J_2]$ weiter steigt. — Das hier behandelte Beispiel ist der Fall I, 1 der Tabelle 1. Ähnlich verhalten sich Sn^{++} und $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ unter gleichen Versuchsbedingungen als Reduktionsmittel, weshalb wir die drei Stoffe in eine Gruppe vereinen. Man erkennt, dass die Umschlagszeiten der drei Stoffe recht verschieden

sind, wie auch sonst, namentlich am Sn^{++} -Jon, mancherlei Besonderheiten zu berichten wären¹⁾.

Tabelle 1.

Umschlagszeiten (Sekunden) der *Landolt*-Reaktion mit verschiedenen Reduktionsmitteln R (vorwiegend photographisch verwendete Chemikalien) in den Konzentrationen: $[\text{J}_2\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l; $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ Mol/l; $[\text{R}] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Typ I (Totalreduktion)

1. SO_3^{--}	23
2. Sn^{++}	15
3. $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$	0,5

Typ II (Partielle Reduktion)

1. AsO_3^{+++}	400
2. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{++++}$	100

Typ III (Jod-Vorlauf)

1. NH_2OH	30
2. NH_2NH_2	40
3. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ Hydrochinon	17
4. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ Brenzkatechin	15
5. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNHCH}_3$ „Metol“	70
6. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNH}(\text{CH}_2\text{COONa})$ „Glycin“	4
7. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNH}_2$ o-Aminophenol	35
8. $\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNH}_2$ p-Aminophenol	100
9. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ Pyrogallol	600
10. $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NH}_2)_3$ „Amidol“	7
11. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ p-Phenylendiamin	50
12. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5$ Monoäthyl-p-Phenylendiamin	70
13. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Dimethyl-p-Phenylendiamin	120
14. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ Dioxyäthyl-p-Phenylendiamin	200
15. $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Diäthyl-p-Phenylendiamin	600

Bei den Beispielen 7 bis 15 ist der Farbumschlag durch das Auftreten farbiger Oxydationsprodukte der betreffenden reduzierenden Substanzen überlagert. — Alle Stoffe sind als Ionen oder als Basen angegeben, wurden aber vorwiegend als Salze gelöst.

2. *Landolt*-Reaktion, Typ II (Partielle Reduktion).

Diese Gruppe unterscheidet sich von der ersten dadurch, dass die Reaktion (3) nicht mehr während des ganzen Vorganges rascher verläuft als (1) und (2), sondern nur zu Beginn des Prozesses. Infolgedessen ist die Umschlagszeit auch nicht durch den Totalverbrauch des Reduktionsmittels (wie bei der vorigen Gruppe) gekennzeichnet, sondern dadurch, dass die Bildungsgeschwindigkeit für J_2 nach (1) und (2) gleich der Verbrauchsgeschwindigkeit für J_2 nach (3) wird.

¹⁾ So beobachtete Herr dipl. ing. B. Meerkämper, dem für seine Mitarbeit auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, dass gealterte SnCl_2 -Lösung (gleichen Reduktionsvermögens) rascher reagiert als frisch bereitete. Hierüber wird vielleicht später gelegentlich Näheres mitgeteilt werden. Der Effekt hängt vermutlich mit der Teilchengröße der reagierenden hochdispersen Phase zusammen und berührt damit auch die Beobachtungen von P. Günther [Z. angew. Ch. A **60**, 75 (1948)], wonach die Umschlagszeit vom Vermischungsgrad der Komponenten abhängt: Lösungen, die im Ultraschall-Felde reagieren, setzen sich beschleunigt um.

Im sonstigen kinetischen Verhalten weisen diese Stoffe, wie *Scharnow*¹⁾ zeigte, viele Analogien mit der vorangehenden Gruppe auf. Beachtenswert ist, dass bei AsO_3''' die Anstossreaktion (1) 5000 mal langsamer verläuft als der Vorgang (2).

3. Landolt-Reaktion, Typ III (Jod-Vorlauf).

Bei dieser Gruppe, die uns vornehmlich beschäftigen wird, sind Mechanismus und Eigenschaften ganz wesentlich von den vorangehenden abweichend, wie Fig. 2 zeigt. Der Grund hierfür ist, dass jetzt der Vorgang (2) am schnellsten von allen dreien verläuft, so dass die Bildung von J_2 rascher erfolgt als diejenige von J' . So kommt es, dass sich die Lösung zuerst gelb, dann bräunlich färbt, ohne dass der Blauumschlag eintritt. Dies geschieht erst dann, wenn die Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärkereaktion für J' bei $[\text{J}'] = 10^{-8}$ Mol/l erreicht ist, was in der Fig. 2 bei $T = 29''$ geschieht. Später erreicht $[\text{J}']$ ein flaches Maximum und fällt dann wieder ab. Kennzeichnend für diesen Reaktionstyp ist es, dass die Blaufärbung nicht, wie früher, momentan, sondern allmählich erfolgt, weshalb die Zeitbestimmung auch besser an Hand einer Vergleichslösung geschieht. Eine strenge analytische Darstellung von $[\text{J}']$ und $[\text{J}_2]$ in Abhängigkeit von der Zeit, etwa entsprechend den Gleichungen (5) oder (6) stösst auf erhebliche Schwierigkeiten, weil jetzt 3 simultane Reaktionen im Spiel sind. Dagegen liessen sich leicht einige charakteristische Eigenschaften dieser Gruppe auffinden. Während beim Typ I die Umschlagszeit T von $[\text{R}]$ praktisch unabhängig ist, zeigt sich das Reduktionsmittel R hier in vielen Fällen von Einfluss, indem das Produkt $[\text{R}] \cdot T$ unter gleichen Versuchsbedingungen konstant bleibt; wie bei der ersten Gruppe ist T der im Überschuss vorliegenden $[\text{JO}_3']$ -Konzentration umgekehrt proportional.

In Tabelle 1 ist eine Übersicht über alle bisher untersuchten Beispiele enthalten. Auch hier zeigt sich, wie in den anderen Gruppen, eine recht grosse Verschiedenheit im kinetischen Verhalten der einzelnen Substanzen. Die bei den Stoffen 7 bis 15 stattfindende, zusätzliche Verfärbung, die auch während der photographischen Entwicklung zu beobachten ist, muss noch näher untersucht werden.

Experimentell ist zu den Messwerten noch zu erwähnen, dass sie sich auf etwa 20°C beziehen. Diese Temperatur wurde, um die Versuche zu vereinfachen, nicht während der ganzen Arbeit exakt eingehalten, so dass die Angaben von Tab. 1 von denen der Fig. 3 bis 8 gelegentlich etwas abweichen; es wurde jedoch streng darauf geachtet, dass zusammengehörige Versuchsserien bei gleicher Temperatur und — zur Vermeidung von Oxydation der reduzierenden Lösungen — in rascher Folge, meist innerhalb einer Stunde, durchgeführt wurden.

¹⁾ *J. Eggert*, loc. cit.

Schliesslich ist noch (auch für die anderen Guppen) zu bedenken, dass bisweilen überraschende katalytische Wirkungen auftreten. Es wäre also z. B. nicht unmöglich — und wurde auch bereits beobachtet —, dass eine Erhöhung des Reinheitsgrades der Stoffe zu (meist) längeren Reaktionszeiten führt.

Eigenartigerweise lässt sich Fe^{++} -Jon als Reduktionsmittel keiner der drei Gruppen zuordnen, da es gar nicht oder nur äusserst langsam reagiert, auch nicht in Gestalt des photographisch wirksamen Oxalat-Komplexes. Dagegen scheint Fe^{++} eine Reaktion entsprechend Typ II zu liefern, wenn man durch Zugabe von Äthylendiamin-tetraessigsäure¹⁾ für die Bildung eines anderen Komplex-Jons sorgt, in Analogie zu Beispiel II, 2 in Tabelle 1; die Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

4. Gemische von Substanzen innerhalb Typ I.

In Fig. 3 ist das Verhalten der beiden Reduktionsmittel SO_3^{--} und Sn^{++} in systematisch variierten Gemischen gezeigt; gegenüber den Angaben von Tab. 1 sind die Reaktionszeiten der reinen Komponenten kürzer infolge der aus experimentellen Gründen erhöhten $[\text{H}^+]$. Wie man an der ausgezogenen Kurve erkennt, ist die Reaktionszeit der Gemische immer kürzer als die der reinen Komponenten. Dies erklärt sich aus folgendem Grunde: Bezeichnet T_A die Reaktionszeit der einen Komponente, rein, aber in der Verdünnung, in der sie im Gemisch vorliegt, und T_B die entsprechende Reaktionszeit der anderen Komponente, so muss sich T_M , die Reaktionszeit des Gemisches, aus T_A und T_B berechnen lassen, vorausgesetzt, dass beide Komponenten unabhängig voneinander reagieren, denn es gilt:

$$\frac{1}{T_M} = \frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \quad (7)$$

Diese Beziehung lässt sich leicht prüfen, wenn man die Summe der reziproken Werte der einzelnen gemessenen Werte T_A und T_B (Kreuze in Fig. 3) mit dem reziproken Wert der gemessenen Zeiten T_M vergleicht. Die nach (7) berechneten T_M -Werte sind als Quadrate angegeben und liegen befriedigend genau neben den beobachteten Zeiten, die durch Kreise gekennzeichnet sind. Aus diesem Befund folgt, dass die Voraussetzung von Gleichung (7) erfüllt ist, dass also die beiden Reduktionsmittel unabhängig voneinander wirken. — Die gestrichelten Kurven zeigen übrigens erneut, dass die Reaktionszeit T bei diesem Typ nur wenig von der Konzentration des Reduktionsmittels abhängig ist; bestünde völlige Unabhängigkeit, so läge die ausgezogene Kurve auf der strichpunktierten Linie.

¹⁾ Für diese Anregung möchte ich Herrn Kollegen *G. Schwarzenbach* auch an dieser Stelle bestens danken.

Ganz andere Verhältnisse finden wir bei Gemischen von SO_3'' und $\text{S}_2\text{O}_3''$. Wie aus einer besonderen Untersuchung von W. Roman-Lewinson¹⁾ hervorgeht, wirkt das $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Jon auf die *Dushman*-Reaktion (2) als ungewöhnlich starker Katalysator, so dass nach Fig. 4 die Anwesenheit von $[\text{S}_2\text{O}_3''] = 10^{-5}$ Mol/l eine merkliche Herabsetzung der Reaktionszeit der reinen SO_3'' -Lösung verursacht. Wegen der Einzelheiten, insbesondere wegen der Berechnung der Reaktionszeiten T_M , sei auf die Arbeit von Roman verwiesen. Hier sei nur wiederholt, dass die katalytische Wirkung von $\text{S}_2\text{O}_3''$, die sich unter geeigneten Umständen noch um das 10^3 fache steigert, auf der Bildung kritischer Jonen-Komplexe von der Form $(\text{JO}_3, 2\text{J}, 2\text{H})'$ zu beruhen scheint. Dort wird auch diskutiert, welcher Jonenmechanismus der Reaktion tatsächlich zugrunde liegen mag, die nach dem kinetischen Verhalten weit einfacher verlaufen muss, als es der stöchiometrischen Formulierung (2) entspricht. Hierzu lieferte neuerdings E. Abel einen beachtenswerten Beitrag²⁾.

5. Gemische von Substanzen innerhalb Typ III.

Als erstes Beispiel betrachten wir in Fig. 5 das Stoffpaar „Metol“ ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OHNHCH}_3$, Monomethyl-p-aminophenol) und Hydrochinon. Hier scheinen einfache Verhältnisse vorzuliegen, denn die Reaktionszeiten T_M für die Mischungen lassen sich, ähnlich wie bei Fig. 3, aus denen der verdünnten, reinen Komponenten, T_A und T_B , berechnen. Aber auch diese Grössen selbst stehen zu den jeweils vorliegenden Konzentrationen in einfacher Beziehung, da, wie schon erwähnt, die Umschlagszeiten in dieser Gruppe der Konzentration des Reduktionsmittels oft umgekehrt proportional sind:

$$T_A \cdot C_A = \text{const} \quad \text{oder} \quad T_B \cdot C_B = \text{const}' \quad (8)$$

Fig. 3 bis 8.

Umschlagszeiten der *Landolt*-Reaktionen (Ordinaten) von Gemischen innerhalb Typ I (Fig. 3 und 4), innerhalb Typ III (Fig. 5 bis 8); Abszisse: Mol-%.

- — Beobachtete Werte an Mischungen
- x — — — — — Beobachtete Werte T_A und T_B an verdünnten Komponenten (Fig. 3).
- — Berechnete Werte T_M nach Gleichung (7) aus T_A und T_B (beide gemessen).
- * — Berechnete Werte T_M aus T_A und T_B , berechnet nach Gleichung (7) und (8).
- — — — — Lage der Kurve für Konzentrationsunabhängigkeit der Zeiten T_A und T_B bei

Fig. 3. Für Fig. 7 und 8 siehe Text.

$[\text{JO}_3] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in allen Fällen, ausser: $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l für Fig. 4.

$[\text{H}'] = 1,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/l (für Fig. 3); $= 5 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (für Fig. 4); die übrigen $= 10^{-2}$ Mol/l.

$[\text{SO}_3'] + [\text{Sn}'] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Fig. 3).

$[\text{SO}_3'] + [\text{S}_2\text{O}_3''] = 8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (Fig. 4).

$[\text{„Metol“}] + [\text{Hydrochinon}] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Fig. 5).

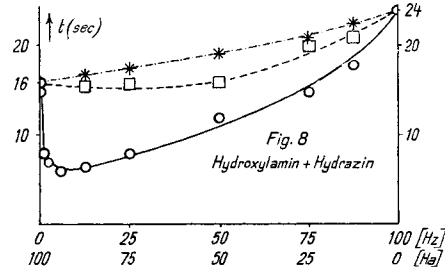
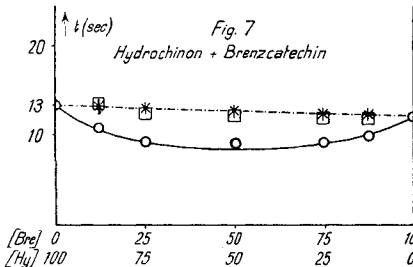
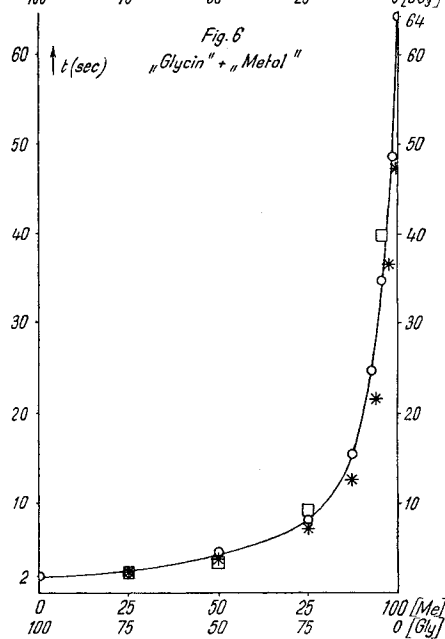
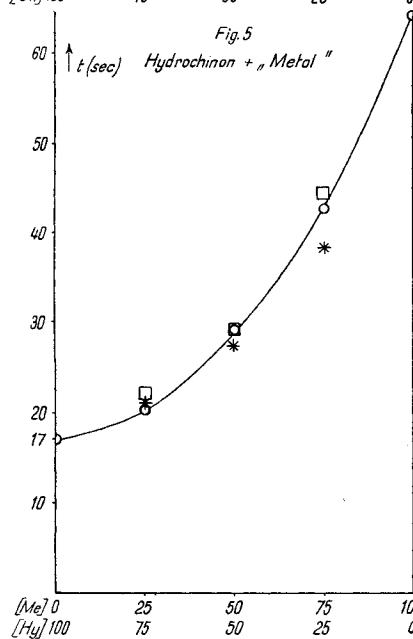
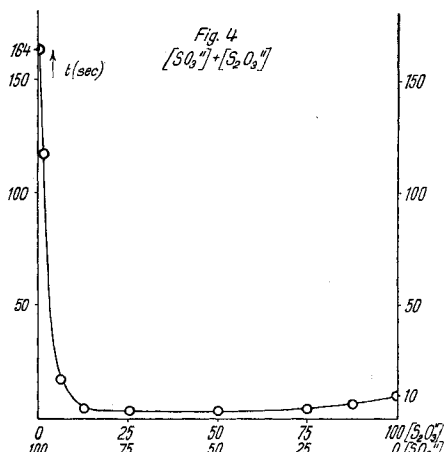
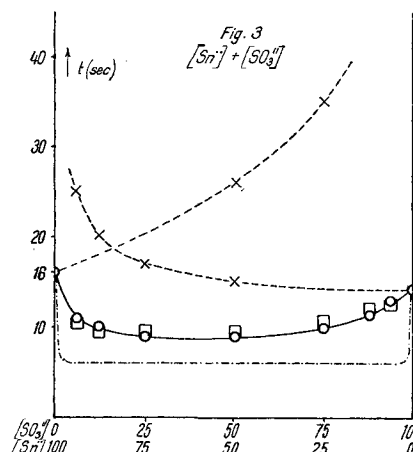
$[\text{„Metol“}] + [\text{„Glycin“}] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Fig. 6).

$[\text{Brenzkatechin}] + [\text{Hydrochinon}] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Fig. 7).

$[\text{Hydrazin}] + [\text{Hydroxylamin}] = 4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l (Fig. 8).

¹⁾ Z. El. Ch. **34**, 333 (1928).

²⁾ E. Abel, M. **79**, 178 (1948).



So finden wir bei diesem Stoffpaar die beobachteten Kurvenpunkte (Kreise) mit den auf verschiedenen Wegen berechneten (Quadrate und Sterne) in hinreichender Übereinstimmung. Dies Ergebnis ist bemerkenswert, weil photographische Erfahrungen von *Lumière* und *Seyewetz* mit jenem praktisch wichtigen Stoffpaar dafür sprechen, dass die Wirkung der molekularen Mischung beider im Verhältnis „Metol“ zu Hydrochinon wie 2 : 1 auf der Bildung einer Molekularverbindung „Metochinon“ beruht.

In Fig. 6 ist das Stoffpaar: „Metol“ und „Glycin“ ($C_6H_4OHNH-CH_2OONa$, p-Oxy-phenylaminoessigsäures Natron) behandelt. Obwohl die Reaktionszeiten der reinen Komponenten noch weiter auseinander liegen als beim vorangehenden Beispiel, sind die für die Mischungen beobachteten Werte mit den nach den Gleichungen (7) und (8) berechneten Zeiten (Quadrate und Sterne) in befriedigender Übereinstimmung. Auch hier trifft also die Voraussetzung für die Rechnung zu, dass in der Mischung jede Komponente unabhängig und unbeeinflusst vom anderen Partner reagiert.

Fig. 7 bezieht sich auf das Isomerenpaar Brenzkatechin und Hydrochinon, die einzeln fast gleich schnell reagieren. Da die Versuche bei einer etwas höheren Temperatur angestellt wurden, als die für Tab. 1, sind die Reaktionszeiten etwas kürzer. Die Gleichung (8) ist besonders gut erfüllt, d. h. die Reaktionszeiten für die verdünnten Lösungen der reinen Komponenten sind über einen weiten Bereich umgekehrt proportional der Konzentration. Aber abweichend von den vorangehenden Beispielen liegt die beobachtete Kurve erheblich unter der berechneten (strichpunktiert). Hieraus ist zu schliessen, dass die Partner im Gemisch nicht mehr unabhängig voneinander reagieren, sondern dass sie sich gegenseitig katalytisch beeinflussen. Worin diese Katalyse besteht, kann noch nicht gesagt werden.

In noch höherem Masse ist eine solche gegenseitige katalytische Beeinflussung an dem Stoffpaar Hydrazin und Hydroxylamin (Fig. 8) zu beobachten. Hier ist zwar die Gleichung (8) weniger streng erfüllt als vorher, so dass die gestrichelte Kurve unterhalb der theoretischen strichpunktierten, liegt. Indessen liegen die beobachteten Werte nochmals um so vieles tiefer, dass die besagte Katalyse ausser Zweifel ist.

6. Gemische aus Substanzen von Typ I mit solchen von Typ III.

Von den zahlreichen Versuchen dieser Art begnügen wir uns mit dem Bericht des in Fig. 9 dargestellten. Hier finden wir, wie auch bei anderen Stoffpaaren, deren einer Partner SO_3'' ist, besonders auffallende Verhältnisse. Ersetzt man in reiner SO_3'' -Lösung steigende Molanteile durch z. B. „Metol“, so ändert sich bis zu 75% an er-

setztem Sulfit an der Umschlagszeit nichts. Bei weiterer Zunahme des „Metol“-Gehaltes im Gemisch sinkt die Reaktionszeit, bis bei etwa den letzten 10 bis 5 Molprozenten die eigenartige Erscheinung auftritt, dass eine Blaufärbung entsteht, die aber nach kurzer Zeit (3 bis 7 sec) wieder nachlässt oder ganz verschwindet, um dann später

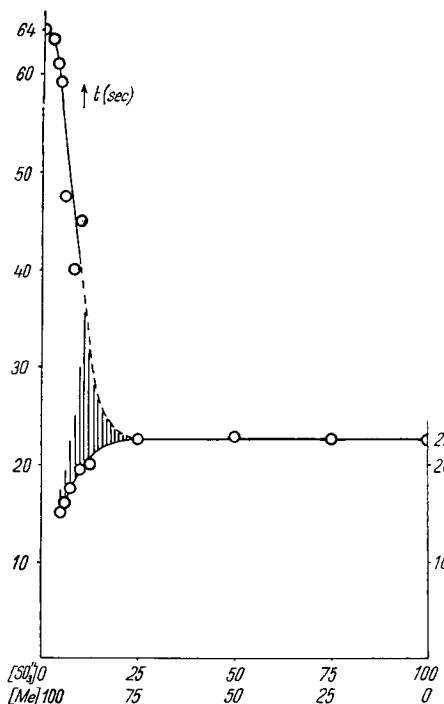


Fig. 9.

Umschlagszeiten der *Landolt*-Reaktion (Ordinate) bei Gemischen von „Metol“ mit SO_3'' ; $[\text{„Metol“} + \text{SO}_3''] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.}$ $[\text{JO}_3'] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l.}$ $[\text{H}^+] = 10^{-2} \text{ Mol/l.}$ $\circ$ — $\circ$ beobachtete Werte. Schraffiert: Gebiet der vorübergehenden Blaufärbung vor dem endgültigen Farbumschlag.

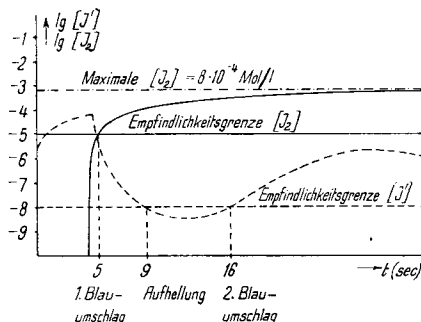


Fig. 10.

Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von $[\text{J}']$ und $[\text{J}_2]$ bei Gemischen von Substanzen der Gruppe III mit 5 bis 10 Molprozenten SO_3'' , schematisiert. (Schraffiertes Gebiet von Fig. 9). Umschlagszeit von reinem Hydrochinon 17'' (vgl. Tab. 1, III, 3).

nochmals aufzutreten und zu verbleiben, entsprechend den auf der ausgezogenen Kurve angegebenen Zeiten. Wie dieser Effekt zu deuten ist, geht aus Fig. 10 hervor, bei der Hydrochinon an die Stelle von „Metol“ gesetzt ist. Fig. 10 ist gewissermassen eine Kombination von Fig. 1 und Fig. 2. Da die Reaktionen (1) und (3) mit SO_3'' schneller erfolgen, läuft zuerst eine *Landolt*-Reaktion Typ I ab, die rasch und vollkommen abreagieren kann, weil nur wenig SO_3'' vorhanden ist. Dann aber wird das gebildete J' von der nun am schnellsten arbei-

tenden *Dushman*-Reaktion (2) verzehrt, so dass wieder Aufhellung, wenigstens bis zur schwach bräunlichen Farbe des gelösten Jods, eintritt. Erst wenn das andere Reduktionsmittel hinreichende J' -Mengen nachgeliefert hat, erfolgt die endgültige Blaufärbung, die dann umso eher eintritt, je grösser der Anteil an zusätzlicher SO_3'' -Menge ist.

Zusammenfassung.

1. Nach einem kurzen Überblick über die bisher angestellten Untersuchungen über die *Landolt*-Reaktion wird gezeigt, dass sich drei Typen dieses Vorganges unterscheiden lassen. Diese Aufteilung ergibt sich durch das Geschwindigkeitsverhältnis der drei simultanen Teilreaktionen (1) und (2) und (3). Der Umschlag erfolgt: bei Typ I, wenn das Reduktionsmittel total verbraucht ist (Totalreduktion); bei Typ II, wenn die Geschwindigkeit der Reaktionen (2) und (3) einander gleich werden (partielle Reduktion); bei Typ III, wenn $[J']$ die Empfindlichkeitsgrenze der Jodstärke-Reaktion erreicht, während Jod schon teilweise ausgeschieden ist (Jod-Vorlauf).

2. Äquimolekulare Mengen einer Anzahl photographischer Entwicklersubstanzen liefern unter sonst gleichen Bedingungen sehr verschiedene Reaktionszeiten, die zwischen 0,5 und 600 Sekunden variieren (Tab. 1).

3. Auf die Möglichkeit, jene Reduktionsmittel durch ihr kinetisches Verhalten analytisch zu kennzeichnen, wird hingewiesen und ein Vergleich der *Landolt*-Reaktion mit dem photographischen Entwicklungsvorgange angebahnt.

4. Es werden die Mischungen der Substanzen innerhalb einer Gruppe und von Vertretern verschiedener Typen miteinander kinetisch geprüft. Hierbei ergibt sich, dass in vielen Fällen das Versuchsergebnis aus dem Verhalten der reinen Komponenten zu berechnen ist; in anderen Fällen muss auf eine gegenseitige katalytische Beeinflussung der Partner geschlossen werden.

Photographisches Institut der
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.
