

Während hiernach die Camphersäure im gebundenen Zustande schwächer dreht als im freien, findet bei andern activen Säuren, wie Weinsäure, Aepfelsäure, Asparginsäure und Chinasäure das umgekehrte Verhalten statt, sie besitzen in ihren Salzen ein grösseres Rotationsvermögen.

Berlin. Laboratorium der landwirthschaftlichen Hochschule.

34. F. Selmons: Ueber die Zersetzung der Perjodsäure durch schweflige Säure, und ihren zeitlichen Verlauf.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Ueber das Verhalten der schwefligen Säure zu Perjodsäure findet man in der Litteratur ganz widersprechende Angaben. Während in mehreren analytischen Handbüchern, wie denjenigen von Rose-Finkener, Classen u. A. angeführt ist, dass schweflige Säure weder in der Kälte noch beim Kochen eine Zersetzung der Ueberjodsäure hervorbringe und hierin ein wesentlicher Unterschied von der Jodsäure vorliege, sprechen andere Werke (z. B. Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie; Fehlings Handwörterbuch der Chemie) von einer sofort eintretenden Reaction unter Jodabscheidung. Die letztere Angabe stützt sich auf Beobachtungen, welche 1852 von Langlois¹⁾ und 1868 von Rammelsberg²⁾ veröffentlicht worden sind. Die entgegengesetzte Mittheilung scheint ursprünglich von H. Rose herzustammen und aus dessen 1859 erschienenen *Traité complet de chimie analytique*³⁾ in die andere Litteratur übergegangen zu sein.

Die nähere Prüfung des Verhaltens der beiden Substanzen zu einander hat nun ergeben, dass die Meinung, es fände gar keine gegenseitige Einwirkung statt, auf einen Irrthum beruht. Reaction tritt in allen Fällen ein, aber dieselbe kann je nach dem Mengenverhältniss zwischen Schwefligsäure und HJO_4 in wesentlich verschiedener Weise und zwar sowohl mit als auch ohne Abscheidung von Jod verlaufen.

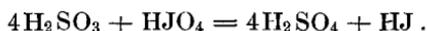
Vermischt man titrirte Lösungen von wässriger schwefliger Säure und Ueberjodsäure in solchen Mengen, dass auf 4 Mol. Schwefligsäure nicht mehr als 1 Mol. HJO_4 kommt, so bleibt die Flüssigkeit klar, jedoch lässt sich leicht nachweisen, dass vollständige Reduction der

¹⁾ Annales de Chim. et de Phys. (3) T. 34 p. 257.

²⁾ Pogg. Ann. Bd. 134 p. 534.

³⁾ Vol. I p. 623.

HJO₄ zu Jodwasserstoff stattgefunden hat, indem Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber erzeugt und ferner Chlorwasser sofort Jod frei macht. Bis dahin hat man also den Process:

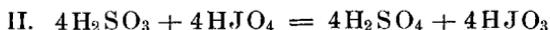


Wird die Menge der Ueberjodsäurelösung grösser genommen, so beginnt Abscheidung von Jod und zwar je nach der Concentration der beiden Flüssigkeiten entweder rasch oder erst nach einiger Zeit. Dabei zeigt sich, dass die Mischung jetzt Jodsäure und keine Ueberjodsäure mehr enthält, denn es bringt salpetersaures Silber nach dem Entfernen des freien Jods durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff bloß einen rein weissen Niederschlag von Silberjodat hervor. Dies Verhalten bleibt bei weiteren Proben mit fortwährender Vermehrung der Ueberjodsäure zunächst das nämliche, jedoch lässt sich erkennen, dass die Jodabscheidung nach und nach geringer wird. Schliesslich hört dieselbe von einer gewissen Grenze an ganz auf und zwar, wie die Titirversuche ergaben, in dem Falle, wo auf 1 Mol. H₂SO₃ 1 Mol. HJO₄ vorhanden ist. Man hat dann die Reaction:

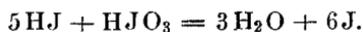


Bei noch grösseren Mengen von Ueberjodsäure bleiben die Mischungen stets vollständig klar und sie enthalten dann Jodsäure und überschüssige Perjodsäure nebeneinander. Silbernitrat giebt einen gemengten Niederschlag von braunem überjodsauren und weissem jodsauren Silber, von welchen das letztere beim Behandeln mit Salpetersäure zurückbleibt. Jodwasserstoffsäure kann in diesen Flüssigkeiten selbstverständlich nicht enthalten sein, da dieselbe sofort Jodabscheidung veranlassen würde.

Das Freiwerden von Jod tritt also nur innerhalb gewisser Molecularverhältnisse auf, welche durch die zwei Grenzgleichungen:



bezeichnet sind, d. h. dann, wenn in der Mischung auf 4 Moleküle H₂SO₃ mehr als 1 und weniger als 4 Moleküle HJO₄ zusammenreffen. In diesen Fällen gehen die beiden Reactionen gleichzeitig vor sich und die Jodabscheidung erfolgt durch die Einwirkung des Jodwasserstoffs auf die entstandene Jodsäure nach dem bekannten Vorgang:



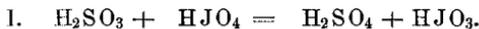
Von der Erscheinung, dass die Quantität des frei gewordenen Jods sich um so mehr vermindert, je grösser die Mengen der Ueberjodsäure innerhalb der angegebenen Grenzen genommen werden, lässt sich leicht Rechenschaft geben, wenn man die Zersetzungsgleichungen

für eine Anzahl verschiedener Molecularverhältnisse der beiden ursprünglichen Substanzen verfolgt. Geht man z. B. von 40 Molekülen H_2SO_3 aus und lässt die Anzahl Moleküle HJO_4 von 5 zu 5 steigen, so ergeben sich folgende Zahlen¹⁾:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	H_2SO_3	HJO_4	H_2SO_4	HJO_3	HJ	H_2SO_4	HJO_3	H_2O	J	HJ
1	40	10	40	—	10	40	—	—	—	10
2	40	15	40	$\frac{20}{3}$	$\frac{25}{3}$	40	5	5	10	—
3	40	20	40	$\frac{40}{3}$	$\frac{20}{3}$	40	12	4	8	—
4	40	25	40	$\frac{60}{3}$	$\frac{15}{3}$	40	19	3	6	—
5	40	30	40	$\frac{80}{3}$	$\frac{10}{3}$	40	26	2	4	—
6	40	35	40	$\frac{100}{3}$	$\frac{5}{3}$	40	33	1	2	—
7	40	40	40	40	—	40	40	—	—	—

Die Ueberjodsäure zeigt somit gegen schweflige Säure ein wesentlich anderes Verhalten als die Jodsäure. Bei der letzteren beginnt die Jodabscheidung von dem Punkte an, wo auf 3 Moleküle H_2SO_3

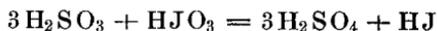
¹⁾ Die Endzustände ergeben sich übereinstimmend mit den obigen, wenn man die Annahme machen wollte, dass die gesammte Ueberjodsäure zunächst durch einen Theil der schwefligen Säure zu Jodsäure reducirt und von der letzteren sodann ein Theil durch den Rest der schwefligen Säure unter Jodabscheidung zersetzt würde, gemäss den Gleichungen:



Es resultiren dann folgende Verhältnisse:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	H_2SO_4	HJO_4	H_2SO_4	H_2SO_3	HJO_3	H_2SO_4	HJO_3	HJ	H_2O	J
1	40	10	10	30	10	40	—	10	—	—
2	40	15	15	25	15	40	5	—	5	10
3	40	20	20	20	20	40	12	—	4	8
4	40	25	25	15	25	40	19	—	3	6
5	40	30	30	10	30	40	26	—	2	4
6	40	35	35	5	35	40	33	—	1	2
7	40	40	40	—	40	40	40	—	—	—

mehr als 1 Molekül HJO_3 vorhanden ist, denn bis dahin hat man den Process



und somit Farblosbleiben der Mischung. Vergrössert man die Menge der Jodsäure, so wird der Ueberschuss zunächst vollständig und dann zum Theil reducirt, aber die Menge des frei gewordenen Jods nimmt nicht wie bei der Ueberjodsäure allmählich ab, sondern bleibt vielmehr von einem gewissen Molecularverhältniss an constant. Die folgende Uebersicht, bei welcher die Anzahl Moleküle HJO_3 auf 30 Moleküle H_2SO_3 bezogen wurden, lässt dieses Verhalten erkennen:

No.	Anfangszustand		Zwischenzustand			Endzustand				
	H_2SO_3	HJO_3	H_2SO_4	HJO_3	HJ	H_2SO_4	HJO_3	HJ	H_2O	J
1	30	10	30	--	10	30	—	10	—	—
2	30	11	30	1	10	30	—	5	3	6
3	30	12	30	2	10	30	—	—	6	12
4	30	13	30	3	10	30	1	—	6	12
5	30	14	30	4	10	30	2	—	6	12
6	30	15	30	5	10	30	3	—	6	12
7	30	16	30	6	10	30	4	—	6	12

u. s. w.

Zeitdauer der Reaction zwischen HJO_4 und H_2SO_3 .

Giesst man stark verdünnte Lösungen der beiden Substanzen in solchen Verhältnissen zusammen, dass Jodabscheidung erfolgt, so zeigt sich die Erscheinung, dass die mit etwas Stärke versetzte Mischung anfangs vollständig klar bleibt und erst nach Verlauf einiger Zeit plötzlich blau wird. Es findet also das nämliche Verhalten statt, wie es von Landolt¹⁾ bei der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure beobachtet worden ist. Wie bei dieser ist auch bezüglich der Ueberjodsäure der Zeitpunkt des Auftretens freien Jods abhängig:

- 1) bei gleichbleibendem Verhältniss zwischen SO_2 und HJO_4 von der Wassermenge, m. a. W. von der Gesamtconcentration der Mischung;
- 2) bei wechselnder Einzelconcentration der beiden wirksamen Körper von ihrem gegenseitigen Molecularverhältniss;
- 3) von der Temperatur.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1317.

Ich habe die Abhängigkeit der Reactionsdauer von den beiden ersten Einflüssen zu bestimmen versucht, und zwar unter Anwendung der nämlichen Methoden und Apparate, welche von Hrn. Prof. Landolt gebraucht worden waren. Bezüglich derselben verweise ich auf dessen Abhandlung.

Erhebliche Schwierigkeiten machte die Darstellung reiner Ueberjodsäurelösungen von bestimmtem Gehalt. Anfänglich verfuhr ich in der Weise, dass abgewogene Mengen krystallisirten Natriumperjodats $\text{NaJO}_4 + 3\text{aq}$ in wässriger Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt wurden; jedoch ergab sich bei den Zeitbestimmungsversuchen, dass das entstandene Natriumsulfat einen nicht unbeträchtlichen und zwar verzögernden Einfluss auf die Dauer der Reaction ausübte. Ein geeignetes Material fand ich in dem durch Fällen des Natriumsalzes mit salpetersaurem Baryum dargestellten unlöslichen Baryumperjodat. Es zeigte sich zwar, dass dasselbe auch durch mehrstündiges Erhitzen mit der äquivalenten Quantität verdünnter Schwefelsäure nicht vollständig zersetzbar ist; um die letztere daher nicht im Ueberschuss zu haben, wurde sie in ungenügender Menge angewandt, und der Gehalt der erhaltenen reinen Ueberjodsäurelösung durch Titrirung nach der Rammelsberg'schen¹⁾ Methode bestimmt. Beim Aufbewahren der Lösungen beginnt aber schon nach einigen Tagen Zersetzung, es tritt der Geruch nach Ozon auf und zugleich kann dann die Gegenwart von Jodsäure nachgewiesen werden. Ich habe deshalb zu jeder Reihe von Versuchen die Flüssigkeit immer wieder von Neuem herstellen müssen.

In der Folge verstehe ich unter Concentration an schwefliger Säure (C_S) und Perjodsäure (C_P) die in Grammen ausgedrückte Anzahl Moleculargewichte dieser Substanzen, welche in 1 Cubicmeter Mischung enthalten sind.

Um eine Reactionsmischung von gewünschter Concentration herzustellen, wurden in ein weites Becherglas 200 ccm titrirter schwefliger Säure abgemessen und in ein anderes kleineres, dessen Innenwand mit einer Paraffinschicht überzogen war, die berechnete Menge Ueberjodsäurelösung. Das noch zuzusetzende ebenfalls berechnete Volumen Wasser, von welchem ein Theil durch Stärkelösung zu ersetzen war, vertheilte man in die beiden Gläser, und goss sodann die Flüssigkeit aus dem paraffinirten Gefäss plötzlich in das andere.

Die Zeitdauer von dem Momente des Mischens bis zur eintretenden Blaufärbung wurde mittelst eines $\frac{1}{100}$ Secunde angegebenden Fuess'schen Chronographen bestimmt. Bei allen Versuchen ertheilte man den beiden Flüssigkeiten vor dem Zusammengiessen genau die

¹⁾ Poggendorff's Ann. 135, 493 (1868).

Temperatur 20° C. und, um diese schnell erreichen zu können, wurden die Lösungen in den Vorrathflaschen schon anfangs nahezu soweit erwärmt. Jeder Versuch wurde mindestens 3 mal wiederholt.

Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesamtkonzentration der Mischungen bei constantem Verhältniss zwischen SO_2 und HJO_4 .

Erste Versuchsreihe.

$$C_s : C_p = 4 : 1.6136.$$

Mischung No. 1. $C_s = 4.090$. $C_p = 1.650$.
In 560.73 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 63.04—63.28—63.18 Sec. Mittel: 63.25 Sec.

Mischung No. 2. $C_s = 4.490$. $C_p = 1.811$.
In 510.67 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 50.00—50.24—50.12 Sec. Mittel: 50.12 Sec.

Mischung No. 3. $C_s = 4.978$. $C_p = 2.008$.
In 460.67 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 38.60—38.68—48.64 Sec. Mittel: 38.64 Sec.

Mischung No. 4. $C_s = 5.266$. $C_p = 2.124$.
In 435.47 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 33.12—33.38—33.24 Sec. Mittel: 33.25 Sec.

Mischung No. 5. $C_s = 5.587$. $C_p = 2.254$.
In 410.47 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 28.98—28.91—28.94 Sec. Mittel: 28.94 Sec.

Mischung No. 6. $C_s = 5.949$. $C_p = 2.399$.
In 385.47 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 24.51—24.50—24.54 Sec. Mittel: 24.52 Sec.

Mischung No. 7. $C_s = 5.362$. $C_p = 2.566$.
In 360.47 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 20.93—20.84—20.89 Sec. Mittel: 20.89 Sec.

Mischung No. 8. $C_s = 6.837$. $C_p = 2.758$.
In 335.41 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 17.16—17.07—17.01 Sec. Mittel: 17.08 Sec.

Mischung No. 9. $C_s = 7.388$. $C_p = 2.980$.
In 310.41 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 14.37—14.22—14.31 Sec. Mittel: 14.30 Sec.

Mischung No. 10. $C_s = 8.035$. $C_p = 3.241$.
In 285.41 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 11.52—11.65—11.59 Sec. Mittel: 11.59 Sec.

Mischung No. 11. $C_s = 8.806$. $C_p = 3.552$.
In 260.41 ccm Mischung 0.1465 g SO_2 und 0.1770 g HJO_4 .
Beobachtete Zeit: 9.43—9.53—9.52 Sec. Mittel: 9.49 Sec.

Zweite Versuchsreihe.

$$C_S : C_P = 4 : 1.8718.$$

Mischung No. 1. $C_S = 3.926.$ $C_P = 1.837.$

In 510.67 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 56.19—56.24—56.22 Sec. Mittel: 56.21 Sec.

Mischung No. 2. $C_S = 4.351.$ $C_P = 2.036.$

In 460.67 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 43.11—42.97—43.00 Sec. Mittel: 43.03 Sec.

Mischung No. 3. $C_S = 4.884.$ $C_P = 2.285.$

In 410.47 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 31.84—32.05—32.10 Sec. Mittel: 32.00 Sec.

Mischung No. 4. $C_S = 5.561.$ $C_P = 2.602.$

In 360.47 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 23.06—23.09—23.13 Sec. Mittel: 23.09 Sec.

Mischung No. 5. $C_S = 6.458.$ $C_P = 3.022.$

In 310.41 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 15.93—15.96—15.88 Sec. Mittel: 15.92 Sec.

Mischung No. 6. $C_S = 7.698.$ $C_P = 3.602.$

In 260.41 ccm Mischung 0.1281 g SO₂ und 0.1795 g HJO₄.
Beobachtete Zeit: 10.40—10.48—10.48 Sec. Mittel: 10.45 Sec.

Berechnung der Beobachtungen. Wie die Versuche Landolt's ergeben haben, lässt sich die zur Zersetzung zwischen schwefliger Säure und Jodsäure nöthige Zeit t als eine Function des Productes der Concentration beider Substanzen (C_S und C_J) und zwar durch die Exponentialgleichung

$$t = \frac{k_1}{(C_S \cdot C_J)^z}$$

ausdrücken.

Genau derselben Formel folgen nun auch die bei der Ueberjodsäure gemachten Beobachtungen. Bezeichnet C_S die Concentration der schwefligen Säure, C_P diejenige der Perjodsäure, so lässt sich unter der Annahme

$$(C_S \cdot C_P)^z \cdot t = (C_S \cdot C_P)_1^z \cdot t_1$$

der Exponent z aus je zwei Versuchen berechnen, indem man hat

$$z = \frac{\log t - \log t_1}{\log (C_S \cdot C_P)_1 - \log (C_S \cdot C_P)}$$

Es zeigte sich, dass die aus den verschiedenen Beobachtungen abgeleiteten Werthe von z nur wenig von einander abwichen, und dass deren Mittel, in die Formel

$$(C_S \cdot C_P)^z \cdot t = k_1$$

eingesetzt, bei allen angewandten Mischungen der Bedingung der Constantz in befriedigender Weise entspricht. Die nachfolgenden Tabellen geben darüber den näheren Nachweis:

1. Versuchsreihe.

$$C_S : C_P = 4 : 1.6136.$$

$$\text{Erhaltene Formel: } t = \frac{697.43}{(C_S \cdot C_P)^{1.256}} \text{ Sec. — Temp. } 20^\circ.$$

Mischung No.	C_S	C_P	$C_S \cdot C_P$	t		Beob.-Rechn.
				Beobachtg.	Rechnung	
1	4.0896	1.6497	6.7464	63.25	63.05	+0.20
2	4.4904	1.8113	8.1334	50.12	49.89	+0.23
3	4.9779	2.0080	9.9957	38.64	38.54	+0.10
4	5.2659	2.1241	11.185	33.25	33.47	-0.22
5	5.5866	2.2535	12.589	28.94	28.87	+0.07
6	5.9490	2.3997	14.276	24.52	24.67	-0.15
7	6.3615	2.5661	16.324	20.89	20.85	+0.04
8	6.8369	2.7579	18.855	17.08	17.41	-0.33
9	7.3875	2.9800	22.015	14.30	14.34	-0.04
10	8.0345	3.2409	26.039	11.59	11.62	-0.03
11	8.8058	3.5521	31.279	9.49	9.24	+0.25

Die Constanten z und k' haben sich aus folgenden Rechnungen ergeben:

Z berechnet aus den Mischungen						k_1' berechnet aus Mischung	
No.		No.		No.		No.	
2 u. 4	1.288	4 u. 8	1.276	6 u. 8	1.299	1	695.60
2 u. 5	1.257	4 u. 9	1.246	6 u. 9	1.245	2	697.10
2 u. 6	1.271	4 u. 10	1.247	6 u. 10	1.247	3	714.30
2 u. 7	1.256	4 u. 11	1.219	6 u. 11	1.210	4	690.05
2 u. 8	1.280	5 u. 6	1.312	7 u. 9	1.267	5	696.75
2 u. 9	1.260	5 u. 7	1.254	7 u. 10	1.262	6	691.36
2 u. 10	1.258	5 u. 8	1.306	7 u. 11	1.213	7	697.03
2 u. 11	1.236	5 u. 9	1.262	Mittel: 1.256		8	683.02
4 u. 5	1.174	5 u. 10	1.259			9	694.69
4 u. 6	1.249	5 u. 11	1.217			10	695.17
4 u. 7	1.229	6 u. 7	1.195			11	716.64
						Mittel: 697.43	

2. Versuchsreihe.

$$C_s : C_P = 4 : 1.8718.$$

$$\text{Erhaltene Formel: } t = \frac{665.93}{(C_s^2 \cdot C_P)^{1.255}} \text{ Sec. — Temp. } 20^{\circ}.$$

Mischung No.	C_s	C_P	$C_s \cdot C_P$	t		Beob.-Rechn.
				Beobachtetg	Rechnung	
1	3.926	1.837	7.212	56.21	55.81	+0.40
2	4.351	2.036	8.859	43.03	43.10	-0.07
3	4.884	2.285	11.160	32.00	32.25	-0.25
4	5.561	2.602	14.470	23.09	23.28	-0.19
5	6.458	3.022	19.516	15.92	15.99	-0.07
6	7.698	3.602	27.728	10.45	10.29	+0.16

Obige Formel ist aus folgenden Rechnungen abgeleitet worden:

berechnet aus den Mischungen						k_1'' berechnet aus Mischung	
No.		No.		No.		No.	
1 u. 2	1.298	2 u. 4	1.268	4 u. 5	1.244	1	670.73
1 u. 3	1.290	2 u. 5	1.259	4 u. 6	1.219	2	664.93
1 u. 4	1.277	2 u. 6	1.240	5 u. 6	1.198	3	660.70
1 u. 5	1.267	3 u. 4	1.256	Mittel: 1.255		4	660.50
1 u. 6	1.249	3 u. 5	1.249			5	662.75
2 u. 3	1.282	3 u. 6	1.230			6	676.00
						Mittel: 665.93	

Für den Exponenten z resultiren somit aus den beiden Versuchsreihen vollständig übereinstimmende Werthe, nämlich aus

$$\text{Reihe I } z = 1.256,$$

$$\text{» II } z = 1.255,$$

während die Constante k_1 selbstverständlich mit dem angewandten Molecularverhältniss zwischen SO_2 und HJO_4 wechselt.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, stimmen bei allen Mischungen die berechneten Reactionszeiten sehr nahe mit den beobachteten überein und zwar betragen die Differenzen durchschnittlich bloß $\pm 0,16$ Secunden.

Bestimmung des Einflusses zunehmender Ueberjodsäuremengen bei constanter Concentration der schwefligen Säure.

Wie früher erwähnt, findet Jodabscheidung nur dann statt, wenn auf je 4 Moleküle Schwefligsäure mehr als 1 und weniger als 4 Moleküle HJO_3 vorhanden sind; somit war hierdurch die Zahl der herstellbaren Mischungen beschränkt. Bei einer ersten Versuchsreihe wurde die Concentration der schwefligen Säure stets zu $C_s = 5$ genommen und diejenigen der Ueberjodsäure C_p von 1.6 bis 4.6 steigen gelassen; bei einer zweiten war constant $C_s = 6$, während C_p von 1.6 bis 5.0 variierte. Da die Beobachtungen ganz in derselben Weise wie die vorangehenden ausgeführt worden sind, so übergehe ich die Einzelheiten derselben und gebe in der folgenden Tabelle direct die Resultate. Die Reactionszeiten wurden wieder bei der Temperatur 20°C . bestimmt.

Erste Versuchsreihe $C_s = 5$			Zweite Versuchsreihe $C_s = 6$		
No.	C_p	t (Secunden)	No.	C_p	t (Secunden)
1	1.6	54.37	1	1.6	48.85
2	2.0	37.63	2	2.0	31.53
3	2.2	33.63	3	2.4	24.34
4	2.4	29.38	4	2.6	21.95
5	2.6	27.03	5	3.0	18.05
6	2.8	24.63	6	3.4	16.47
7	3.0	23.00	7	3.8	15.04
8	3.2	21.45	8	4.2	13.65
9	3.4	20.89	9	4.6	12.94
10	3.6	19.81	10	5.0	12.10
11	4.0	18.53	11	6.0	{ keine Jodabscheidung
12	4.6	{ Jodabscheidung sehr langsam	12	6.2	{ keine Jodabscheidung
13	5.0	{ keine Jodabscheidung			

Versucht man diese Beobachtungen in gleicher Weise zu berechnen, wie es von Landolt bezüglich der Zersetzung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure geschehen ist, d. h. stellt man die

Reaktionsdauer t als Function der variablen Ueberjodsäuremenge C_i durch die Formel

$$t = \frac{k}{C_i^y}$$

dar, worin k und y Constanten sind, so zeigt sich, dass kein Anschluss stattfindet. Es resultiren für den Exponenten y , wenn derselbe aus je zwei Beobachtungen mit den Concentrationen C_P' und C_P'' nebst den zugehörigen Zeiten t' und t'' nach der Gleichung

$$y = \frac{\log t' - \log t''}{\log C_P'' - \log C_P'}$$

berechnet wird, erheblich abweichende Werthe, und zwar werden dieselben um so kleiner, je grösseren Ueberjodsäuremengen die gewählten Beobachtungen zugehören. So ergibt sich bei:

Reihe 1.		Reihe 2.	
aus Misch. 1 u. 2	$y = 1.649$	aus Misch. 1 u. 2	$y = 1.960$
» » 3 u. 4	1.553	» » 3 u. 4	1.545
» » 5 u. 6	1.255	» » 5 u. 6	0.732
» » 7 u. 8	1.081	» » 7 u. 8	0.969
» » 9 u. 10	1.012	» » 9 u. 10	0.805

Da die Ueberjodsäure bezüglich des Einflusses der Gesamtconcentration ($C_S \cdot C_P$) auf die Zersetzungsdauer genau demselben Gesetze folgt wie die Jodsäure, so hätte man erwarten können, dass auch in der vorliegenden Beziehung Uebereinstimmung eintreten würde. Dass dies nicht der Fall ist, muss in einer besonderen Ursache liegen, und zwar ist dieselbe leicht nachweisbar. Wie schon früher erwähnt, tritt bei der Ueberjodsäure der Umstand auf, dass, wenn steigende Mengen derselben durch eine gleiche Quantität schweflige Säure zersetzt werden, die Masse des abgeschiedenen Jods immer kleiner wird und zuletzt ganz ausbleibt. Hierbei beruht das Freiwerden von Jod auf der Reaction, welche zwischen der aus der Ueberjodsäure zunächst entstandenen Jodsäure und Jodwasserstoffsäure vor sich geht. Wie Landolt¹⁾ beobachtet hat, erleidet aber dieser Vorgang in verdünnten Flüssigkeiten, deren Gehalt an Jodwasserstoff im Liter weniger als etwa 0.07 g beträgt, Verzögerungen, und so fand er, dass z. B. bei einer im Liter 0.01 g Jodwasserstoff nebst 0.04 g HJO_3 enthaltenden Lösung erst nach Verlauf von 19 Secunden Jodabscheidung begann,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1321.

welche dann allmählich stärker wurde. Da nun, wie aus der S. 2 mitgetheilten Tabelle hervorgeht, bei Vermehrung der Perjodsäure gegenüber der schwefligen Säure die entstehende Menge Jodwasserstoff fortwährend abnimmt, so werden diese Verzögerungen in immer stärkerem Maasse auftreten und auf die Dauer der Gesamtreaction verlangsamend einwirken.

Bei der Zersetzung zwischen Jodsäure und schwefliger Säure fällt diese Störung fort; es wird hier, wie früher nachgewiesen, stets dieselbe Menge Jodwasserstoff bzw. Jod gebildet, gleichgültig, in welchem Verhältniss die beiden ursprünglichen Substanzen gemischt wurden¹⁾. Die Messungen der Zeit bis zur erfolgenden Jodabscheidung ergaben also in diesem Falle die Geschwindigkeit des primären Processes



welche zwar verlangsamt sein kann durch die darauf folgende Zersetzung zwischen Jodwasserstoff und HJO_3 , aber bei allen Mischungen um einen constanten Betrag.

Aus den bei der Ueberjodsäure auftretenden complicirten Verhältnissen erklärt sich somit, weshalb die Beobachtungen mit den steigenden Concentrationen C_p nicht mehr der Formel folgen können, welche auf die Jodsäure Anwendung gefunden hat. Was dagegen die Versuche mit constantem Molecularverhältniss zwischen H_2SO_3 und HJO_4 betrifft, so kommen hier die erwähnten Störungen nicht in Betracht, da die Menge des abgeschiedenen Jods immer die gleiche bleibt, und es liess sich daher der Endpunkt der Zersetzung auf die nämliche Weise wie bei der Jodsäurereaction berechnen,

Berlin. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule.

¹⁾ Nur in den Fällen, wo mit 30 Molekülen H_2SO_3 weniger als 12 Moleküle HJO_3 gemischt werden, ist, wie aus der Tabelle S. 3 ersichtlich, die Menge des abgeschiedenen Jods eine andere und zwar kleinere.